



Сборник докладов
7-й Международной конференции
и 14-й Международной школы
молодых ученых и специалистов
им. А. А. Курдюмова IHM 21
г. Гатчина, 22–28 августа 2021 г.

Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами



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

Сборник докладов 7-й Международной конференции
и 14-й Международной школы молодых ученых
и специалистов им. А. А. Курдюмова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. IHISM'21



Гатчина, Ленинградская область, 22–28 августа 2021 г.

Под редакцией доктора технических наук А. А. Юхимчука

Саров
2022

УДК 564.11

ББК 24.121

В40

DOI: 10.53403/9785951505156

Составители:

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

В40 **Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'21** : сб. докладов 7-й Международной конференции и 14-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова / Под ред. д-ра техн. наук А. А. Юхимчука. – Саратов: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2022. – 261 с., ил.

ISBN 978-5-9515-0515-6

Сборник содержит доклады и лекции, представленные на 7-ю Международную конференцию и 14-ю Международную школу молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'21».

Представлены материалы по следующим темам: кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия; влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов; гидриды и гидридные превращения; модели, методы и аппаратура.

Издание рекомендовано в качестве учебного пособия для студентов технических вузов и техникумов, изучающих влияние водорода и его изотопов на свойства конструкционных материалов.

УДК 564.11

ББК 24.121

Редколлегия с большой благодарностью отмечает к.т.н. И. А. Алексеева, к.ф.-м.н. С. С. Ананьева, профессора, д.ф.-м.н. Л. Б. Беграмбекова, к.ф.-м.н. А. Н. Букина, профессора, д.х.н. В. Н. Вербецкого, к.ф.-м.н. А. П. Войта, к.ф.-м.н. А. В. Голубеву, к.ф.-м.н. А. Н. Голубкова, к.ф.-м.н. Е. А. Денисова, профессора, д.ф.-м.н. Ю. В. Заику, к.т.н. Н. А. Иванову, В. Ю. Королева, к.ф.-м.н. М. А. Мурзинову, к.ф.-м.н. Р. К. Мусьева, к.ф.-м.н. О. В. Нецкину, профессора, д.ф.-м.н. А. А. Писарева, д.т.н. И. Л. Растунову, профессора, д.х.н. М. Б. Розенкевича, к.ф.-м.н. А. А. Селезенева, к.ф.-м.н. М. В. Царева, к.ф.-м.н. Д. И. Черкеза, профессора, д.ф.-м.н. И. И. Чернова, профессора, д.ф.-м.н. В. М. Чернова, Д. В. Чулкова, д.т.н. А. А. Юхимчука, взявших на себя нелегкий труд рецензирования представленных материалов.

ISBN 978-5-9515-0515-6

© ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2022

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ. INISM '21

Гатчина, Ленинградская область, 22–28 августа 2021 г.

Организаторы

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
«РОСАТОМ»

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

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ПИЯФ



Программный комитет

Сопредседатель:

Ковальчук М. В. – РАН, НИЦ «Курчатовский институт»
Илькаев Р. И. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Заместители председателей:

Воронин В. В. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Хвостенко П. П. – НИЦ «Курчатовский институт»
Юхимчук А. А. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Члены комитета:

Алексеев И. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Денисов Е. А. – СПбГУ
Заика Ю. В. – КарНЦ РАН
Кутеев Б. В. – НИЦ «Курчатовский институт»
Лившиц А. И. – СПбГУТ
Магомедбеков Э. П. – РХТУ им. Д. И. Менделеева
Орыщенко А. С. – НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»
Писарев А. А. – НИЯУ «МИФИ»

Постников А. Ю. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
Тажибаева И. Л. – ИАЭ НЯЦ РК, Казахстан
Фатеев В. Н. – НИЦ «Курчатовский институт»
Фридман С. Р. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Хапов А. С. – ФГУП «ВНИИА им. Н.Л. Духова»
Яцишина Е. К. – НИЦ «Курчатовский институт»

Секретарь:

Голубева А. В. – НИЦ «Курчатовский институт»

Организационный комитет

Председатель:

Благов А. Е. – НИЦ «Курчатовский институт»

Заместители председателя:

Горчаков С. Е. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Спицын А. В. – НИЦ «Курчатовский институт»

Члены комитета:

Ананьев С. С. – НИЦ «Курчатовский институт»
Береснёв А. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Биниенко К. А. – НИЦ «Курчатовский институт»
Бучирин А. В. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
Бобырь Н. П. – НИЦ «Курчатовский институт»
Велешко А. Н. – НИЦ «Курчатовский институт»
Елисеева А. Д. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Крымов П. Ю. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
Кузнецов В. П. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Максимкин И. П. – ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
Поляков М. С. – НИЦ «Курчатовский институт»
Сивак А. Б. – НИЦ «Курчатовский институт»
Титорчук И. Г. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ
Чубова Н. М. – НИЦ «Курчатовский институт»
Шека С. А. – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ

Предисловие

7-я Международная конференция и 14-я Международная школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-21» проводилась с 22 по 28 августа 2021 г. на базе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) в г. Гатчина Ленинградской области. Выбор данной площадки был неслучайным и обосновывался тем, что нейтронные методы являются одними из наиболее перспективных для исследования изотопов водорода в материалах и в связи с планируемым открытием Международного центра нейтронных исследований на базе высокопоточного реактора ПИК.

К сожалению, из-за ограничений, связанных с пандемией COVID-19, данное мероприятие сначала было перенесено с июня 2020 г. на июнь 2021 г., а затем на август 2021 г. Проводилось оно также в непривычном режиме – «очно-дистанционном»: из-за эпидемиологических ограничений большинство участников присутствовали в режиме видеоконференции.

В работе конференции и Школы приняли участие более 100 специалистов из 17 организаций из Москвы, Санкт-Петербурга, Гатчины, Сарова, Новосибирска, Петрозаводска, Воронежа, Черногловки, Димитровграда, Сухума. В целом было представлено 52 доклада (из них 38 очно). 27 докладов были представлены молодыми учеными и специалистами.

В рамках работы Школы доклады молодых ученых и специалистов оценивало строгое жюри, состоящее из профессоров ведущих вузов и ведущих ученых по тематике конференции и Школы. Грамотами за лучшие доклады на секции награждены: Кузенов С. Р. (СПбГУТ) – секция «Кинетика и термодинамика взаимодействия водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия»; Пунтаков Н. А. (НИЯУ «МИФИ») – секция «Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных материалов»; Анфимова Т. А. (НИЦ «Курчатовский институт») и Прохоренков М. А. (МГУ) – секция «Гидриды и гидридные превращения»; Кузьмин Д. А. (НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ) – секция «Модели, методы и аппаратура».

Сборник докладов конференции будет размещен на платформе электронных изданий eLIBRARY, что дает возможность подсчета индекса цитирования РИНЦ. Каждой статье будет присвоен международный код DOI. Научометрические показатели РИНЦ и DOI используются для оценки качества научной деятельности и повышения рейтинга авторов на национальном и международном уровнях.

Оргкомитет благодарит за помощь в организации конференции и школы, а также за спонсорскую поддержку НИЦ «Курчатовский институт», ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» и Госкорпорацию «Росатом». Особую благодарность и признательность мы выражаем гостеприимным хозяевам этого мероприятия – НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ им. Б. П. Константинова.

Оргкомитет

Приветственная речь почетного научного руководителя РФЯЦ-ВНИИЭФ академика РАН Р. И. Ильяева

Уважаемые коллеги!

Приветствую вас всех по случаю открытия и международной конференции, и международной встречи молодых ученых, посвященных взаимодействию самого простого и одновременно очень непростого материала – водорода.

Вы знаете, этот продукт, конечно, играет огромную роль в технике, в обороне, и я думаю, что в будущей энергетике он также скажет свое слово. И то, что вы занимаетесь фактически поддержкой высокого уровня фундаментальных и прикладных исследований – это очень и очень важное дело для всей страны и для всей науки.

Вспомним, как создавался в нашей стране Атомный проект, почему так быстро и очень энергично он был реализован. Да потому, что в свое время в нашей стране были созданы и отлично функционировали научные школы, для которых любая, даже не очень, так скажем, существенная информация была всегда понятна и ясна. В этом и прелесть – иметь подобные школы. Для нашей огромной страны, конечно, очень важно развитие и фундаментальной, и прикладной науки. Очень приятно, что организаторы этих двух фактически конференций – это Курчатовский институт, это наш институт. Они непрерывно, очень активно в этом направлении работают. И даже в это непростое время они смогли организовать эту конференцию.

Я думаю, что это как раз вы своим трудом, своими знаниями, своими результатами показываете, как должна развиваться страна. Конечно, мы все прекрасно понимаем, что сейчас без науки, без фундаментальных и прикладных знаний в экономике серьезных успехов добиться нельзя. И я думаю, что вы фактически на переднем фронте развития нашей страны. И если будет как можно больше таких специалистов, как вы, побольше конференций, школ, то будущее нашей науки и промышленности будет очень и очень благополучным.

Я желаю вам больших успехов во всех областях. Конечно, ВНИИЭФ в первую очередь занимается тритиевыми технологиями, и здесь на нас лежит очень большая ответственность. Мы ждем от вас всегда отличных результатов и сделаем всё возможное, чтобы ваши конференции продолжались и вы получали новые знания, новые результаты мирового уровня.

Больших успехов вам, дорогие друзья!

СЕКЦИЯ 1

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ВОДОРОДА С ТВЕРДЫМИ
ТЕЛАМИ, ВКЛЮЧАЯ ЭФФЕКТЫ
РАДИОГЕННОГО ГЕЛИЯ**

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_8

Идентификация двухпикового спектра термодесорбции водорода из никеля и стали

Ю. В. Заика, Е. К. Костикова

zaika@krc.karelia.ru

При исследовании спектров термодесорбции (ТДС-спектров) изотопов водорода из конструкционных материалов используются различные математические модели, в частности в форме дифференциального уравнения реакции первого порядка для усредненной по объему концентрации (в случае лимитирования диффузией), второго порядка (с учетом рекомбинации атомов водорода на поверхности в молекулы) и более детализированные модели, отражающие многостадийность переноса (диффузия в объеме, выход на поверхность, рекомбинация, десорбция). Интерес представляет анализ структуры спектра с целью выявления соответствующих каждому пику причин и «движущих сил» физико-химического характера. В статье приведен анализ некоторых упомянутых моделей для двухпиковых спектров из никеля и стали и результаты численного моделирования.

Введение

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1–5]: защита конструкционных материалов от водородной коррозии, транспортировка углеводородного сырья, ракетостроение, водородная энергетика, перспективы термоядерного синтеза.

Одним из наиболее информативных методов исследования кинетики взаимодействия конструкционных материалов с водородом является термодесорбционная спектрометрия (ТДС), позволяющая исследовать материал в нестационарных условиях в широком диапазоне рабочих температур. Модели термодесорбции и водородопроницаемости с учетом различных стадий переноса и численные методы решения краевых задач, разрабатываемые авторами статьи, изложены в [13, 17–20].

Трудности анализа спектров типичны для некорректных обратных задач математической физики: неединственность решения, неоднозначность интерпретации и высокая чувствительность к погрешностям входных данных. На экспериментальном спектре наблюдается результат наложения множества процессов,

подлежащих идентификации. Сначала необходима идентификация по физико-химическим процессам, а затем уже параметрическая идентификация в соответствии с принятой физически обоснованной моделью.

Статья содержит некоторые результаты численного моделирования, ориентированные на экспериментальные данные и теоретические положения кинетики взаимодействия изотопов водорода с различными материалами, изложенные в работах [4, 7–12, 14–16]. Отправным объектом моделирования послужили двухпиковые спектры термодесорбции из никеля и стали из статьи [9].

Модель реакции порядка $\alpha \in [1, 2]$

В качестве отправной точки рассуждений рассмотрим уравнение реакции первого порядка $\dot{X}(t) = -K(T)X(t)$, где $X(t)$ – текущая усредненная концентрация водорода в образце, $K(t) = K_0 \exp\{-Q/RT\}$ – аррениусовская зависимость кинетического коэффициента от температуры, $T(t) = T_0 + \beta t$ – равномерный линейный нагрев с невысокой скоростью β [К/с].

Для полноты изложения, чтобы пояснить смысл обобщения, приведем кратко схему вывода уравнения, когда десорбция лимитирована диффузией. Рассмотрим краевую задачу $c_t = D(T(t))c_{xx}$ [$t > 0, x \in (0, h)$], $c = c_0 > 0$ [$t = 0$], $c = 0$ [$t > 0, x = 0, h$]. Для растворенного водорода речь идет об атомах, $[c] = 1/\text{см}^3$. В начальный момент диффузانت распределен равномерно. Затем вследствие вакуумирования мгновенно (в относительном масштабе времени) устанавливаются нулевые концентрации в подповерхностном объеме пластины.

После перехода к безразмерным переменным $\tilde{t} = \int_0^t D(T(s))ds/h^2$, $\tilde{x} = x/h$,

$\tilde{c} = c/c_0$ получаем формально $D = 1, h = 1, c_0 = 1$ (в текущих промежуточных выкладках оставляем прежние обозначения, не усложняя их тильдами). Тогда

для усредненной переменной $\bar{c}(t) = \int_0^1 c(t, x) dx$ (см., например, [6, с. 27]) спра-

ведливо представление

$$\bar{c}(t) = \sum_{n=1,3,5,\dots} \frac{8}{\pi^2 n^2} \exp\left\{-\frac{n^2 t}{\tau}\right\}, \tau \equiv \frac{1}{\pi^2}.$$

При анализе ТДС-спектров нас интересует производная $d\bar{c}/dt$, которая при $t = 0$ не определяется почленным дифференцированием ряда. Это естественное следствие несогласованности при $t = 0$ начального и граничных условий. Строго говоря, ряд представляет так называемое обобщенное решение краевой задачи. Спустя непродолжительное время, можно ограничиться первым

слагаемым: $\bar{c}(t) \approx 8 \exp\{-t/\tau\}/\pi^2$ ($t > t_0 > 0$), где параметр τ приобретает смысл «времени релаксации» (уменьшения в e раз). Чтобы компенсировать отброшенные слагаемые и ретроспективно «вписаться» в начальные данные $\bar{c}(0) = c_0 = 1$, увеличим коэффициент с $8/\pi^2$ до 1. Теперь для приближения $X(t) \approx \bar{c}(t)$ ($t \geq 0$) примем модель $\dot{X}(t) = -X(t)/\tau$, $X(0) = X_0 = 1$ и вернемся к исходным переменным (t, x) :

$$\dot{X}(t) = -K(T)X(t), X_0 = 1, K(T) = \pi^2 h^{-2} D(t).$$

Здесь мы оставили нормировку $\bar{c}(t) \approx \int_0^h c(t, x) dx / h \mapsto \bar{c}(t) / c_0$, т. е. теперь $X(t) \in (0, 1)$ – усредненная доля (от исходной равномерной концентрации водорода c_0), оставшаяся в образце к моменту ($t > 0$). Модель работоспособна, когда нас интересует интегральный поток десорбции без детализации физико-химических процессов. Интерпретация $K(T)$ позволяет для пористых и порошкообразных материалов говорить обобщенно об эффективных характеристиках переноса: коэффициенте диффузии D и характерном пробеге h . В принципе можно не связывать $K(T)$ с диффузией, ограничившись выводом уравнения на уровне «скорость десорбции пропорциональна текущей усредненной концентрации». Постулируется аррениусовская зависимость от температуры: $K(T) = K_0 \exp\{-Q/RT\}$ с предэкспонентой (частотным множителем K_0) и энергией активации Q .

В теории адсорбции-десорбции используется уравнение Поляни – Вигнера $\dot{\theta}(t) = -M(T)\theta^n(t)$, где θ – степень заполнения поверхности. В частности, если речь идет о термодесорбции диссоциативно хемосорбированного двухатомного газа, то $n = 2$. Модель можно адаптировать и для усредненной по объему концентрации, используя понятие эффективного коэффициента рекомбинации [5].

Для этого уравнение $d\bar{c}/dt = -b(T)\bar{c}^2$ разделим на c_0 и получим $\dot{X} = -K(T)X^2$, где $K = bc_0$. При этом с ростом давления начального насыщения образца водородом из газовой фазы температура максимума модельного потока десорбции будет уменьшаться.

Преимущественно адсорбция водорода характерна при относительно низких температурах, а описанное выше лимитирование диффузией – при высоких. В реальности диффузия и десорбция с поверхности взаимосвязаны (динамика процессов на поверхности диктует граничные условия для уравнения диффузии). Такие более детализированные модели уже требуют разработки специализированного математического обеспечения [18–20].

Синтезируя приведенные рассуждения, рассмотрим следующую модель (в условиях равномерного нагрева):

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1} K(T) X^\alpha(T), X(T_0) = 1, \alpha \in [1, 2],$$

$$K(T) = K_0 \exp\{-Q[RT]^{-1}\}, \quad T \in [T_0, T_*], \quad T(t) = T_0 + \beta t, \quad dT = \beta dt.$$

Здесь T_0 – начальная температура (обычно комнатная), когда десорбция водорода практически отсутствует; T_* – конечная температура (когда десорбция уже пренебрежимо мала на фоне максимума потока); безразмерная переменная $X(T)$ имеет смысл доли усредненной по объему образца концентрации \bar{c} от концентрации равномерного начального насыщения c_0 . В силу $t \leftrightarrow T$ можно записать $X(T) = \bar{c}(T)/c_0$. Кинетический коэффициент $K(T)$ ($[K] = 1/c$) заранее не связываем явной формулой с коэффициентом диффузии $D(T)$ или коэффициентом рекомбинации $b(T)$. Если предполагается обрабатывать данные с различными условиями равномерного насыщения, то целесообразно явно выделить зависимость от c_0 в форме $K = K_c(T)c_0^{\alpha-1}$.

Параметр $\alpha \in [1, 2]$ позволяет учитывать степень участия в процессе насыщения ассоциативной хемосорбции, растворения в объеме с последующей рекомбинацией атомов водорода в молекулы при термодесорбции. Иными словами, применяем усреднение не только по концентрации, но также по лимитирующим (во взаимодействии) процессам диффузии и рекомбинации. Усредненные по концентрации модели (если нас интересует общий поток без детализации) хорошо аппроксимируют основную часть изолированного всплеска на ТДС-спектре (когда росту $K(T)$ активно «противодействует» уменьшение $X(T)$, что и формирует пик). Начальные и конечные участки графика термодесорбции (когда поток относительно мал и измеряется с меньшей точностью) малоинформативны.

Свойства модельного ТДС-пика

Унимодальность и метод Киссинджера. Нас интересует зависимость $w(T) \equiv -dX/dT = K(T)X^\alpha(T)/\beta$ – нормированный поток термодесорбции (в долях $X = \bar{c}/c_0$ на градус температуры). Знак тождества (\equiv) используем по контексту в смысле равенства по определению. Если оперируем временем, то рассматриваем $v(t) \equiv -\dot{X}(t) = KX^\alpha(t)$. При этом $w(T) = v(T)/\beta$ с учетом $t \leftrightarrow T = T_0 + \beta t$. График $w(T)$ представляет ТДС-спектр. Поскольку используется безразмерная нормировка $X(T_0) = 1$, то должно быть $S \equiv \int_{T_0}^{T_*} w(T) dT = 1$. Строго говоря, нужно формально интегрировать на $(0, +\infty)$, но мы рассматриваем отрезок $[T_0, T_*]$, вне которого поток пренебрежимо мал. Итак, модельный ТДС-пик нормирован по площади. Регистрируемый поток нормируется интегралом (он равен c_0). Говоря о потоках, слово «плотность» обычно опускаем по контексту.

Интегрируя уравнение $dX/dT = -KX^\alpha/\beta$ в квадратурах, получаем

$$w(T) = -dX/dT = \begin{cases} \frac{K(T)}{\beta} \exp\left\{-\int_{T_0}^T \frac{K(\tilde{T})}{\beta} d\tilde{T}\right\}, & \alpha = 1, \\ \frac{K(T)}{\beta} \left[1 + (\alpha - 1) \int_{T_0}^T \frac{K(\tilde{T})}{\beta} d\tilde{T}\right]^{1-\alpha}, & \alpha \in (1, 2] \end{cases}$$

Представления согласованы: предельный переход $\alpha \rightarrow +1$ во второй формуле дает первую. Начальная температура T_0 относительно низкая (обычно комнатная, когда $K(T_0) \ll 1$ и поток еще пренебрежимо мал). С ростом температуры аррениусовский коэффициент $K(T)$ монотонно выходит на горизонтальную асимптоту, а множитель с интегралом от $K(T)$ монотонно убывает. Это дает колоколообразный график $w(T)$.

Далее производную по температуре T (в отличие от точки сверху для обозначения производной по времени t) будем обозначать штрихом. Приведем результаты вычислений для $\alpha \in [1, 2]$ (с учетом $K' = KQ/RT^2$):

$$\begin{aligned} w'(T) &= w(T)\varphi(T), \\ w''(T) &= w(T)\left[\varphi^2(T) + \varphi'(T)\right], \\ w'''(T) &= w(T)\left[\varphi^3(T) + 3\varphi(T)\varphi'(T) + \varphi''(T)\right]. \end{aligned}$$

Здесь приняты обозначения:

$$\begin{aligned} \varphi(T) &\equiv QR^{-1}T^{-2} - \alpha\beta^{-1}K(T)\hat{K}^{-1}(T), \\ \hat{K}(T; \alpha) &\equiv \left[1 + (\alpha - 1)\beta^{-1} \int_{T_0}^T K(\tilde{T})d(\tilde{T})\right]. \end{aligned}$$

В контексте обратной задачи параметрической идентификации отметим, что, $\hat{K}(T; \alpha) = X^{1-\alpha}(T)$, $\hat{K}(T; 1) = 1$.

Для поиска температуры $T_m = T_{\max}$ экстремума (который является единственным глобальным максимумом) запишем уравнение $w'(T_m) = 0$, откуда с учетом $w' = 0 \Leftrightarrow \varphi = 0$ получаем $z \equiv Q[RT_m]^{-1}$,

$$K(T_m) = \beta z [\alpha T_m]^{-1} \hat{K}(T_m; \alpha). \quad (1)$$

Выделение безразмерной переменной z в выкладках целесообразно, поскольку дробь вида $-E/RT$ фигурирует в экспоненте закона Аррениуса. В дальнейшем рассмотрении потребуются последующие производные:

$$w''(T_m) = w(T_m)\varphi'(T_m) = \frac{w(T_m)z}{T_m^2} \left[-\frac{z}{\alpha} - 2 \right] < 0, \quad (2)$$

$$w'''(T_m) = w(T_m)\varphi''(T_m) = \frac{w(T_m)z}{T_m^3} \left[\frac{\alpha-2}{\alpha^2} z^2 + 2z + 6 \right]. \quad (3)$$

Рассмотрим сначала (1) как уравнение для $T = T_m$. Перепишем его в форме

$$f(T) \equiv \alpha T^2 K(T) - (\alpha - 1) \frac{Q}{R} \int_{T_0}^T K d\tilde{T} = \frac{\beta Q}{R}. \quad (4)$$

Геометрически требуется найти пересечение графика $f(T)$ с горизонтальной прямой, определяемой значением $\beta Q/R$. Поскольку из соотношений $K(T) = K_0 \exp\{-Q/RT\}$, $K'(T) = K(T)Q/[RT^2]$ следует неравенство $f'(T) = K(T)[2\alpha T + Q/R] > 0$ (положительна и вторая производная), то решение единственное. Существование обеспечивается условием $K(T_0) \ll 1$ (формально можно рассматривать $T_0 = 0$ и $T > 0$). Увеличение β (правой части (4)) смещает температуру максимума T_m вправо.

Уточним априорное ограничение на выбор предэкспоненты (частотного множителя) K_0 , диктуемое уравнением (4). Значение T_0 определено как температура (обычно комнатная), при которой поток еще незначителен на фоне предстоящего максимума при $T = T_m > T_0$. Поэтому в рамках модели ТДС-пика должно быть

$$f(T_0) < \beta Q/R, \text{ т. е. } K_0 < \beta Q \exp\{Q/RT_0\} / \left[\alpha RT_0^2 \right].$$

На практике (при $\alpha = 1$) для оценки параметров K_0 , Q используют зависимость регистрируемого значения T_m от скорости нагрева β , после чего полученные оценки сопоставляются с экспертными данными о параметрах возможных физико-химических процессов. Скорости нагрева известны, а T_m определяются по экспериментальному графику. Подчеркнем, что зависимость $T_m(K_0, Q; \alpha, \beta)$ определяется алгоритмически численным решением уравнения (4), т. е. у переменной $z = Q/RT_m$ числитель и знаменатель не являются независимыми при фиксированных K_0 .

С учетом $\hat{K}^{-1}(T_m; \alpha) = X^{\alpha-1}(T_m)$ «соотношение Киссинджера» для различных α записывается как

$$\ln \frac{\beta^{1/\alpha}}{T_m^2} = -\frac{1}{\alpha RT_m} Q + \ln \left[\frac{\alpha R}{Q} \left(K_0 w^{\alpha-1}(T_m) \right)^{\frac{1}{\alpha}} \right].$$

Это соотношение следует из подстановки в формулу (1) усредненной текущей концентрации, определяемой выражением $X = (w/[K/\beta])^{1/\alpha}$, где нормированный поток w известен по результатам эксперимента. В координатах $\{-1/[\alpha RT_m], \ln[\beta^{1/\alpha}/T^2]\}$ значение энергии активации есть угловой коэффициент линейной регрессии.

Анализ симметрии ТДС-пика. Одной из общепринятых методик является разложение спектра на сумму гауссовских кривых (например, в пакете прикладных программ Origin). Более адекватным является разложение на сумму ТДС-пиков, генерируемых реакциями 1–2 порядков. Но они, строго говоря, несимметричны. Возникает задача поиска критериев симметричности и диапазонов параметров, где отклонения от гауссианов практически несущественны.

Качественное отличие ТДС-пика ($\alpha \in [1, 2]$) от гауссовской кривой вида

$$G(T) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(T-T_m)^2}{2\sigma^2}\right\}$$

лишь в возможной существенной (в широком диапазоне параметров) несимметричности относительно вертикали $T = T_m$. В этом случае унимодальный ТДС-спектр хорошо аппроксимируется склейкой двух гауссианов:

$$G_{1,2}(T) = w(T_m) \exp\left\{-\frac{(T-T_m)^2}{2\sigma_{1,2}^2}\right\}, \quad T \leq T_m.$$

Численные эксперименты в широком физически обоснованном диапазоне значений $\{K_0, Q\}$ [4] показывают, что за редким исключением модельный ТДС-спектр несимметричен. Это соответствует экспериментальным данным. Аппроксимация спектров гауссианами позволяет получать приближения параметров с последующим уточнением в рамках рассматриваемых моделей. Пик, соответствующий реакции первого порядка ($\alpha = 1$), может быть практически симметричным. Возможен вариант «относительно крутой восходящий фронт и пологий нисходящий», но обычно пологий восходящий фронт сменяется крутым нисходящим. Для спектра реакции второго порядка ($\alpha = 2$) характерен относительно крутой восходящий фронт и более пологий нисходящий.

Перейдем к рассмотрению критерия симметричности графика $w(T)$ относительно вертикали $T = T_m$. Для этого воспользуемся разложением

$$\begin{aligned} w(T_m + \Delta) = & w(T_m) + w'(T_m)\Delta + \frac{1}{2}w''(T_m)\Delta^2 + \frac{1}{6}w'''(T_m)\Delta^3 + \\ & + \frac{1}{24}w^{(4)}(T_m)\Delta^4 + o(\Delta^4). \end{aligned}$$

Численные эксперименты подтверждают, что в физически реальном диапазоне $T \in [T_m^-, T_m^+]$ пятую производную уже можно не учитывать. В экстремуме $w'(T_m) = 0$, а слагаемые с Δ^2 и Δ^4 дадут те же (симметричные) значения при замене Δ на $-\Delta$. Следовательно, для оценки симметричности ТДС-пика достаточно оценить производную $w'''(T_m)$ в сравнении с $w''(T_m)$. Критерий симметричности

$$|w''(T_m)| \gg \frac{|w'''(T_m)| |\Delta|}{3}, \quad \Delta \in [-2\sigma_1, 2\sigma_2], \quad T_m = T_m(K_0, Q; \alpha, \beta),$$

$$\sigma_i = \sigma_i(T_m, Q; \alpha, \beta),$$

преобразуется к виду ($z \equiv Q/[RT_m]$)

$$\frac{|\Delta|}{3T_m} \cdot \frac{|6 + 2z - \alpha^{-2}(2 - \alpha)z^2|}{2 + z} \ll 1. \quad (5)$$

Отметим, что при $\alpha = 2$ заведомо $w'''(T_m) = w(T_m)(2z + 6)z/T_m^3 > 0$. Это объясняет выводы численных экспериментов о несимметричности ТДС-спектра реакции второго порядка (восходящий фронт ниже). Вопрос лишь в том, насколько это отклонение существенно в конкретной задаче. Для $\alpha < 2$ спектры, близкие к симметричным, получаются при $w'''(T_m) \approx 0$, откуда $z(\alpha) \approx \alpha^2 \left[1 + \sqrt{1 + 6\alpha^{-2}(2 - \alpha)} \right] / (2 - \alpha)$. Формально $z(\alpha) \rightarrow +\infty$ при $\alpha \rightarrow 2 -$, но гипотетическое превышение порога $z > 20-30$ требует обоснования.

В частности, для реакции первого порядка $z = Q/[RT_m] \approx 1 + \sqrt{7}$ ($\alpha = 1$), что соответствует относительно низким значениям энергии активации Q . Даже если выполняется равенство $w'''(T_m) = 0$ ($z^2 - 2z - 6 = 0$), то при соответствующем значении z выполняется $w^{(5)}(T_m) = w(T_m)zT_m^{-5}p_4(z)$, $p_4(z) \equiv (z^2 - 2z - 6)(9z^2 + 20z - 42) - 60z - 132 < 0$. Строго говоря, спектр всегда несимметричен. Поскольку третья производная $w'''(T_m)$ может менять знак (в широком диапазоне параметров), то более пологой может оказаться как восходящая, так и нисходящая ветвь.

При фиксированном Q спектр второго порядка шире, значения $w''(T_m)$ и $w'''(T_m)$ больше при $\alpha = 2$, чем при $\alpha = 1$. Варьирование порядка реакции $\alpha \in [1, 2]$ сопровождается сдвигом пиковой температуры. Изолированный пик, в котором пологий восходящий фронт сменяется резким нисходящим, не следует связывать с реакцией второго порядка.

Модель с динамическими граничными условиями

Выше рассмотрена модель динамики десорбции в терминах усредненной по объему образца концентрации. Перейдем к более детализированной модели, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя работе [1, с. 177–206]). Вакуумную систему считаем достаточно мощной, чтобы пренебречь ресорбцией. Для тонкой однородной пластины толщиной l в условиях медленного равномерного нагрева краевая задача ТДС дегазации примет следующий вид:

$$\begin{aligned}c_t(t, x) &= D(T)c_{xx}(t, x), t \in (0, t_*), x \in (0, l), \\c_0(0, x) &= c_0, x \in [0, l], c_{0,l}(t) = g(T)q(t), \\ \dot{q}(t) &= -b(T)q^2(t) + D(T)c_x(t, 0), \\ J(T) &= b(T)q^2(t), T(t) = T_0 + \beta t, \beta > 0.\end{aligned}$$

Здесь $c(t, x)$ – концентрация растворенного водорода; $q(t)$ – поверхностная концентрация; D, b, g – коэффициенты (аррениусовские) диффузии, десорбции, быстрого растворения (локального квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентрации); $J(t) \equiv J(T(t))$ – плотность десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы).

Алгоритм решения краевых задач термодесорбции на основе разностных схем (включая учет обратимого захвата диффузанта различного рода ловушками) подробно описан в [17]. Аппроксимации в классе ОДУ представлены в [18–20]. «Раздвоение» (бифуркация) спектра появляется при определенном соотношении энергий активации диффузии и десорбции, когда ни один из процессов не является строго лимитирующим и проявляется взаимообусловленность их динамики. В «синтезированной» модели для усредненной концентрации использование параметра $\alpha \in [1, 2]$ позволяет интегрально учитывать вклад (доли) диффузионных и поверхностных процессов.

Возможен следующий сценарий возникновения двухпиковой структуры спектра. После десорбции с поверхности и из подповерхностного слоя поток локально падает, затем начинает снова расти. Причина – дальнейший нагрев и образовавшийся большой градиент концентрации у поверхности (что активизирует диффузионную подкачку из объема). Таким образом, приписывание каждому экспериментальному локальному пику энергий связи «ловушек» в объеме требует дополнительного физического обоснования.

Один из способов добавления пиков в модельном спектре – учет возможных существенных дефектов в материале:

$$\begin{aligned}\partial_t c &= D\partial_x^2 c - \sum_{v=1}^m \left[a_v^{-1} [1 - Z_v] c(t, x) - a_v^+ z_v(t, x) \right], \\ \partial_t z_v &= a_v^{-1}(T) [1 - Z_v] c(t, x) - a_v^+(T) z_v(t, x).\end{aligned}$$

Здесь $z_v(t, x)$ – концентрации атомов водорода, захваченных дефектами различных типов; a_v^\mp – коэффициенты поглощения и выделения водорода ловушками;

$Z_v \equiv z_v(t, x) / z_{\max}^v$ – степень насыщения $z_{\max}^v = \max z_v$). Для практических целей захват учтен в простейшей «интегральной» форме, уточнение геометрии дефектов и их распределения существенно усложнило бы модель. Если дефект, например, не микрополости, а включения гидридной фазы, то на этапе дегазации соответствующий коэффициент $a_j^-(T)$ тождественно равен нулю, а значение $a_j^+(T)$ положительно лишь после достижения критической температуры: $T(t) \geq T_{\text{crit}}$.

При численном моделировании неунимодального спектра методика разложения на элементарные реакции (в терминах усредненной объемной концентрации) может давать хорошие приближения, но не для «энергий связи» захваченного в объеме водорода, а для энергий активации физико-химических процессов десорбции, диффузии, разложения «гидридной фазы» (или оксида на поверхности при соответствующем увеличении эффективного коэффициента b) в их динамическом взаимодействии.

Численное моделирование

Для сопоставления спектров используем экспериментальные графики, представленные в статье [9]. Образцы – ленты размером $4 \times 0,2 \times 0,02$ см. Исследуется термодесорбция водорода из образцов при линейном нагреве со скоростью $\beta = 0,5$ К/с после экспозиции в водороде при температуре 770 К в течение 60 минут. Для определенности выберем данные по никелю (в [9] рис. 2, давление водорода $p = 37,4$ Торр) и стали 12Х18Н10Т (в [9] рис. 4, $p = 20$ Торр). ТДС-спектры имеют двухпиковую структуру. Для одного материала максимальный поток достигается в низкотемпературном пике, для другого – в высокотемпературном.

Рассмотрим следующий сценарий. Исходим из предположения, что низкотемпературный пик обусловлен десорбцией с поверхности и подповерхностного слоя, затем при дальнейшем нагреве, когда у поверхности образовался большой градиент концентрации, активизируется диффузия, т. е. второй высокотемпературный пик лимитируется именно диффузией. Выполним разложение экспериментальных спектров на элементарные реакции (для усредненной концентрации). Метод дает хорошие приближения и может быть эффективно использован для оценки порядков кинетических параметров в случае, когда пики относительно изолированы друг от друга. В разложении избегаем введения дополнительных слагаемых: двухпиковый спектр – две элементарные реакции. Нужны дополнительные экспериментальные данные и физическое обоснование наличия ловушек в объеме с различными энергиями связи.

Итак, низкотемпературный пик связываем с реакцией второго порядка, а высокотемпературный – с реакцией первого порядка (рис. 1). Затем полученные значения параметров пиков используем в модели с динамическими граничными условиями.

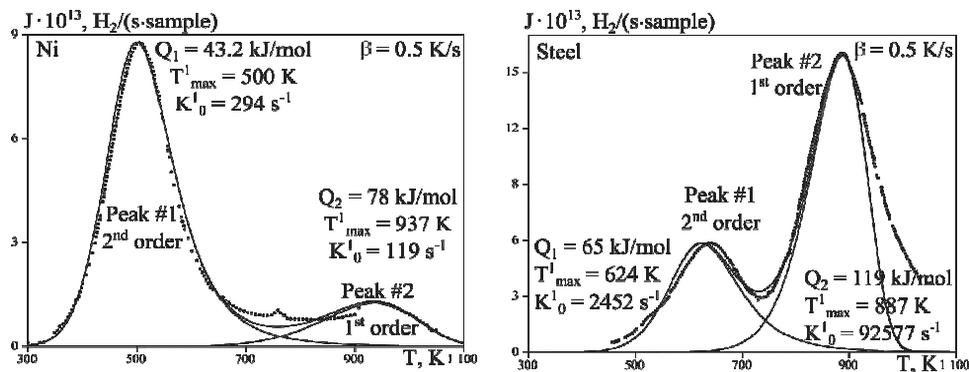


Рис. 1. Разложение экспериментального спектра на сумму реакций 1–2 порядка

В дальнейшем при численном моделировании используем следующие значения параметров: $l = 0,02$ см, $\beta = 0,5$ К/с, $T_0 = 293$ К, $[E] = \kappa$ Дж/моль. Никель: $b_0 = 3,39 \cdot 10^{-15}$ см²/с, $E_b = 43,2$, $D_0 = 4,83 \cdot 10^{-3}$ см²/с, $E_D = 78$, $g_0 = 20$ с⁻¹, $E_g = 0$, $s_0 = 0,018$, $E_s = 61,4$, $c = 4,34 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Сталь 12Х10Н10Т: $b_0 = 1,55 \cdot 10^{-14}$ см²/с, $E_b = 65$, $D_0 = 3,75$ см²/с, $E_D = 119$, $g_0 = 140$ с⁻¹, $E_g = 0$, $s_0 = 6 \cdot 10^{-4}$, $E_s = 110$, $c = 7,89 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Отметим, что в краевой задаче диффузии и процессы на поверхности не просто суммируются, а активно взаимодействуют, связь записана в форме динамических нелинейных граничных условий.

Проиллюстрируем влияние параметров модели, которые можно изменять в эксперименте. Согласно принятой модели заранее знаем лимитирующие факторы каждого пика, поэтому проследим различия в численных спектрах при вариациях параметров.

На рис. 2 представлены спектры при изменении концентрации насыщения. Отметим, что при снижении концентрации насыщения пик, обусловленный десорбцией с поверхности, становится менее выраженным. Рис. 2 позволяет оценить скорость убывания максимума потока в зависимости от убывания начальной концентрации.

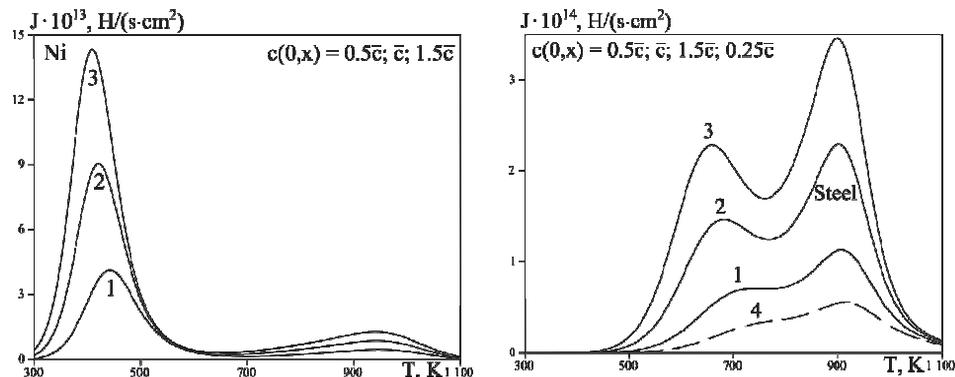


Рис. 2. Численный ТДС-спектр. Влияние равновесной концентрации насыщения

Изменение спектров при варьировании скорости нагрева показано на рис. 3. В координатах (T, J) прослеживается склейка восходящих фронтов пика, обусловленного поверхностными процессами.

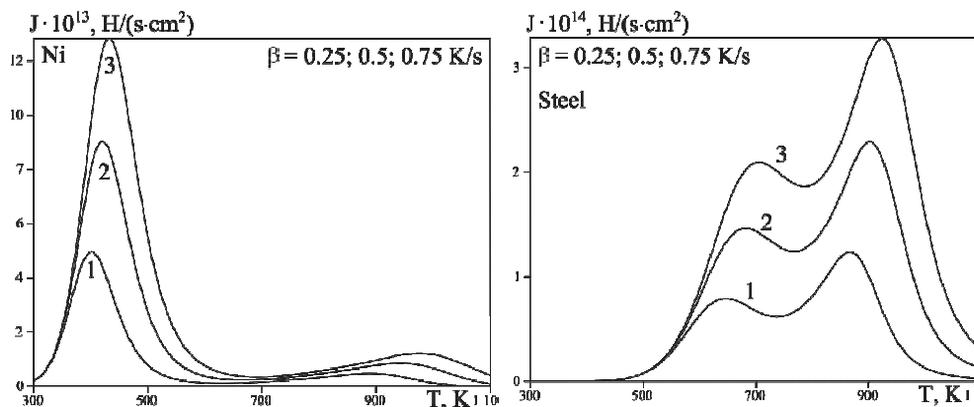


Рис. 3. Численный ТДС-спектр. Влияние скорости нагрева

На рис. 4 представлены спектры при изменении толщины образца. Низкотемпературный пик не реагирует на изменение толщины пластины, десорбция с поверхности и подповерхностного слоя не меняется. Для диффузионного пика при увеличении объема образца растет и максимум потока. При этом прослеживается склейка восходящих фронтов. На рис. 4 видно, что при уменьшении толщины образца диффузионный пик становится менее выраженным. При изменении толщины прослеживается различное поведение поверхностных и диффузионных пиков.

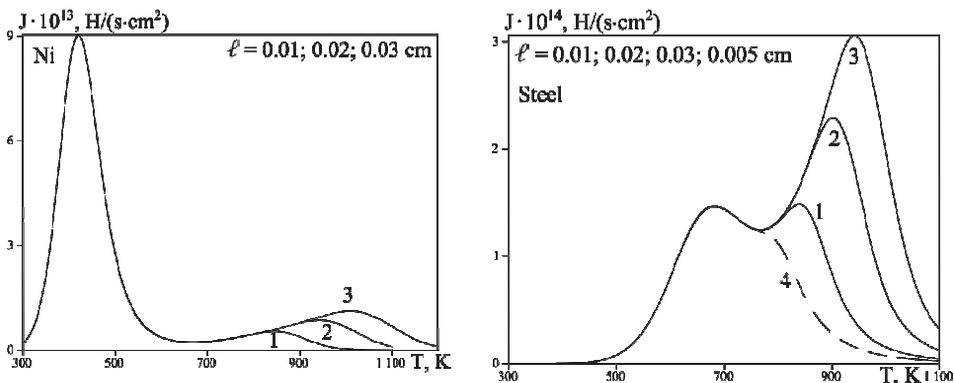


Рис. 4. Численный ТДС-спектр. Влияние толщины образца

Заключение

Целесообразно провести дегазацию на пластинах разной толщины. Если пики остаются соизмеримыми по площади, то это аргумент в пользу моделей, оперирующих объемными характеристиками. Если первый пик практически не изменился, а последующий значительно возрос с увеличением толщины, то целесообразно взять за основу диффузионную модель в объеме с учетом поверхностных процессов (динамические граничные условия). При обоснованной необхо-

димости в уравнение диффузии можно добавить слагаемые обратимого захвата, что лишь технически усложнит численное моделирование.

Финансирование исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН).

Список литературы

1. Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А. П. Захарова. – М.: Наука, 1987.
2. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. Т. 1, 2.
3. Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Под ред. А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
4. Нечаев Ю. С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // УФН. 2006. Т. 176(6). С. 581–610.
5. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярков С. С. Проницаемость водорода через металлы. – М.: МИФИ, 2008.
6. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. – М.: Metallurgia, 1966.
7. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM-07 : сб. докл. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008. С. 100–138.
8. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM-08 Junior : сб. докл. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 223–252.
9. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А., Бойцов И. Е., Малков И. Л. Водород и гелий в никеле и стали 12Х18Н10Т // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 3–10.
10. Atsumi H., Kondo Y. Retention and release of hydrogen isotopes in carbon materials priorly charged in gas phase // Fusion Eng. Des. 2018. Vol. 131. P. 49–53 [doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.039].
11. 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 // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40. P. 2871–2881 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.069].
12. Nechaev Yu. S., Alexandrova N. M., Shurygina N. A., Cheretaeva A. O., Pisarev A. A. On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2019. Vol. 28, Issue 2. P. 147–149 [doi: 10.1080/1536383X.2019.1680982].

13. Rodchenkova N. I., Zaika Yu. V. Numerical modelling of hydrogen desorption from cylindrical surface // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36(1). P. 1239–1247 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.121].
14. Vyazovkin S., Burnham A. K., Criado J. M., Perez-Maqueda L. A. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // *Thermochim. Acta*. 2011. Vol. 520. P. 1–19 [doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034].
15. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. L., Koga N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Thermochim. Acta*. 2014. Vol. 590. P. 1–23 [doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036].
16. Wei F.-G., Enomoto M., Tsuzaki K. Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb – Foster model in simulation of thermal desorption spectrum // *Comp. Mater. Sci*. 2012. Vol. 51. P. 322–330 [doi: 10.1016/j.commatsci.2011.07.009].
17. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption // *Adv. Mater. Sci. Appl*. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129 [doi: 10.5963/AMSA 0303003].
18. Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. Vol. 42(1). P. 405–415 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.104].
19. Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I. Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding // *Appl. Math. Modelling*. 2009. Vol. 33. P. 3776–3791 [doi: 10.1016/j.apm. 2008. 12.018].
20. Zaika Yu. V., Sidorov N. I., Fomkina O. V. Identification of hydrogen permeability parameters of membrane materials in an aggregated experiment // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. Vol. 45. P. 7433–7443 [doi: 10.1016/j.ijhydene. 2019.04.098].

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_22

Захват и удержание газов в поверхностных слоях, формируемых при осаждении атомов алюминия на поверхность металлов

**Л. Б. Беграмбеков, Ю. И. Рукина, Н. Н. Касимова,
С. С. Довганюк**

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

LBBegrambekov@mephi.ru

Исследованы закономерности захвата и удержания водорода и аргона в поверхностных слоях, образующихся при осаждении атомов алюминия, распыленных с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы, на вольфрам, молибден, титан, цирконий, иттрий, нержавеющей сталь, никель и железо при температуре 450–500 К. Сделано заключение о том, что в процессе осаждения атомов алюминия образовывались интерметаллидные структуры Me–Al, захватывающие аргон. Водород остаточного газа захватывался при осаждении атомов алюминия на вольфрам, молибден и иттрий и, напротив, выделялся при осаждении на железо. Во всех случаях в спектрах термодесорбции аргона наблюдались резкие максимумы, связанные с рекристаллизацией интерметаллидов при нагреве, а также с их разрушением, сопровождающимся испарением алюминия. Отмечается большое разнообразие в соотношениях температур рекристаллизации и разрушения интерметаллидов и температуры десорбции водорода.

Введение

Формирование поверхностных слоев различных составов находит все большее применение для модификации свойств деталей технологического оборудования и элементов экспериментальных приборов и устройств. Состав, свойства, температурные области существования образуемых поверхностных слоев могут варьироваться в широких пределах в зависимости от материала обрабатываемой детали (подложки) и условий их образования. При определенных температурах подложек, комбинациях «напыляемые атомы/металл

подложки» и других условиях напыления возможно образование поверхностных интерметаллидных структур, свойства которых до настоящего времени слабо изучены.

В представленной работе исследован характер поверхностных слоев, образуемых при осаждении атомов алюминия в аргоновой плазме на вольфрам, молибден, титан, цирконий, иттрий, нержавеющую сталь, никель и железо. Выбор для исследования такой комбинации напыляемых атомов и металлов подложек позволил выявить особенности захвата и удержания газов в поверхностных слоях, сформированных на металлах с разными характеристиками кристаллических структур, плотностями, способностями к окисированию и наводороживанию.

Экспериментальная часть

Образцы, подготовленные для исследований, представляли собой пластинки вольфрама, титана, циркония, иттрия, нержавеющей стали (8X18H10) и железа размерами $7 \times 7 \times 1,0$ мм³, а также пластинки молибдена и никеля размерами $7 \times 7 \times 0,5$ мм³. Образцы механически полировались и промывались спиртом в ультразвуковой ванне. Покрытия, содержащие алюминий, формировались на образцах при температуре 450–500 К атомами алюминия, распыляемыми с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы. Давление остаточного газа во время напыления атомов алюминия не превышало $2,4 \cdot 10^{-4}$ Па, при этом парциальное давление воды составляло $2,1 \cdot 10^{-4}$ Па, а водорода – $7,3 \cdot 10^{-6}$ Па. Давление рабочего газа (аргона) составляло $2 \cdot 10^{-1}$ Па. Скорость осаждения атомов алюминия во всех случаях равнялась $1 \cdot 10^{15}$ ат./см²·с. Количество напыленных атомов составляло $1,2 \cdot 10^{18}$ ат./см², что соответствовало слоям алюминия толщиной 200 нм.

Целью экспериментов с титановой подложкой было исследование влияние водорода, содержащегося в образце до напыления атомов алюминия, на захват газов во время напыления. Поэтому осаждение атомов алюминия проводилось на образцы после того, как они промывались спиртом в ультразвуковой ванне, а также на образцы, отожженные после этого в вакууме. Процедура отжига включала нагрев образцов со скоростью 5 К/с до температуры 1600 К и приводила практически к полному выходу водорода из образца.

Исследование захвата и удержания водорода и аргона в образцах после осаждения атомов алюминия проводилось методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на установке «Стенд Облучения, Напыления и Термодесорбционного Анализа» (СОНАТА)», предназначенной для формирования на образцах поверхностных слоев атомами, распыленными ионами плазмы с одной или нескольких мишеней, и последующего анализа захваченных при напылении газов методом ТДС без контакта образцов с атмосферой. Давление остаточного газа при напылении не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ Па, а при ТДС-анализе – $1 \cdot 10^{-5}$ Па. Скорость нагрева образцов при ТДС-измерениях равнялась 5 К/с, максимальная температура нагрева – 1600 К. Рельеф и состав поверхности

всех образцов исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) TESCAN Vega 3, снабженного модулем энергодисперсионного рентгеновского (ЭДС) анализа INCA-xAct (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении анализирующих электронов 10 кВ.

Детальное изучение закономерностей формирования и поведения при нагреве структур, образующихся на поверхности вольфрама при осаждении атомов алюминия в аргоновом разряде, а также характера захвата и удержания захваченного в них газа выполнялось до проведения аналогичных экспериментов с другими металлами. В этих экспериментах на поверхность вольфрама осаждалось $9 \cdot 10^{18}$ ат./см² атомов алюминия, что соответствовало слоям толщиной 1500 нм. После осаждения образцы разламывались и методами РЭМ, ЭДС и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) анализировалась поверхность со слоем, сформировавшимся при напылении атомов алюминия, и образовавшиеся при разломе торцы образцов. Энергия облучающих электронов при исследовании методом ЭДС составляла 5 кВ, что дало возможность измерить концентрацию атомов вольфрама и алюминия в образовавшемся поверхностном слое, поскольку диаметр анализируемой методом ЭДС области при такой энергии электронов составляет 800 нм для алюминия и 400 нм для вольфрама.

На основании результатов исследования сделано заключение о характере соединений, образующихся на поверхности других металлов при осаждении атомов алюминия, их поведении при нагреве и захвате и удержании в них атомов водорода и аргона.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Осаждение атомов алюминия на тугоплавкие металлы

Осаждение атомов алюминия на вольфрам. Результаты ТДС-анализа показывают, что водород, захваченный из остаточного газа, десорбируется из поверхностных слоев, образованных на вольфраме при осаждении атомов алюминия (рис. 1,а) при высоких температурах (1300–1500 К), не характерных для десорбции водорода из металлических алюминия и вольфрама (рис. 1,б) [2]. Это позволяет сделать предположение об образовании интерметаллидов Al–W в поверхностных слоях в процессе осаждения атомов алюминия на вольфрам при 500 К.

Формирование Al–W интерметаллида при осаждении атомов алюминия на вольфрам подтверждается результатами анализа образцов методом РФС. ЭДС-анализ сломов образцов показал, что осажденные покрытия содержат в 12 раз больше алюминия, чем вольфрама. Все вышесказанное позволяет заключить, что в процессе осаждения атомов алюминия на вольфрам при 500 К образуется интерметаллидный слой состава Al₁₂W, существование которого допускается фазовой диаграммой системы W–Al [3].

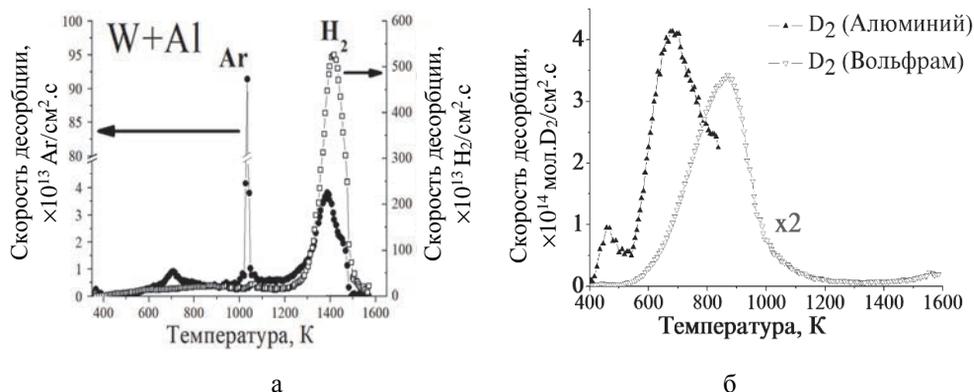


Рис. 1. Спектр термодесорбции водорода и аргона из алюминий-вольфрамового интерметаллидного слоя (а) и спектр термодесорбции молекул D₂ из алюминия и вольфрама (б) [1]

Прогрев вольфрамового образца после осаждения атомов алюминия до 1150 К привел к изменению состава поверхностного слоя: концентрация алюминия упала до 78 ат. %. Тогда импульсную десорбцию аргона при $T = 1020$ К (см. рис. 1,а) можно интерпретировать как свидетельство рекристаллизации [4] структуры Al₁₂W поверхностного интерметаллидного слоя в структуру Al₅W.

Анализ результатов ЭДС-измерений после прогрева до 1600 К позволил заключить, что в диапазоне температур 1300–1500 К происходит разрушение вольфрам-алюминиевого интерметаллида, сопровождающееся испарением алюминия и десорбцией водорода и оставшегося аргона (см. рис. 1,а).

Осаждение атомов алюминия на молибден. В процессе осаждения атомов алюминия на молибден, как и на вольфрам, происходит захват водорода остаточного газа (рис. 2,а). Температура десорбции водорода из системы молибден – алюминий не совпадает с температурами десорбции из металлических алюминия (600–800 К) и молибдена (500–700 К). Этот факт позволяет заключить, что в процессе осаждения образовалось Al–Mo интерметаллидное соединение, характеризующееся наличием ловушек водорода с более высокими температурами его десорбции (900–1100 К).

В диапазоне температур 940–970 К, где наблюдается импульсная десорбция аргона, согласно фазовой диаграмме системы Mo–Al [3] существует реакция Al₁₂Mo ↔ Al(Ж) + Al₆Mo, т. е. в покрытии на молибденовом образце после осаждения атомов алюминия при $T = 950$ К происходит рекристаллизация, как и в случае алюминий-вольфрамового интерметаллида, при которой аргон и водород выводятся в межзеренные области и десорбируются.

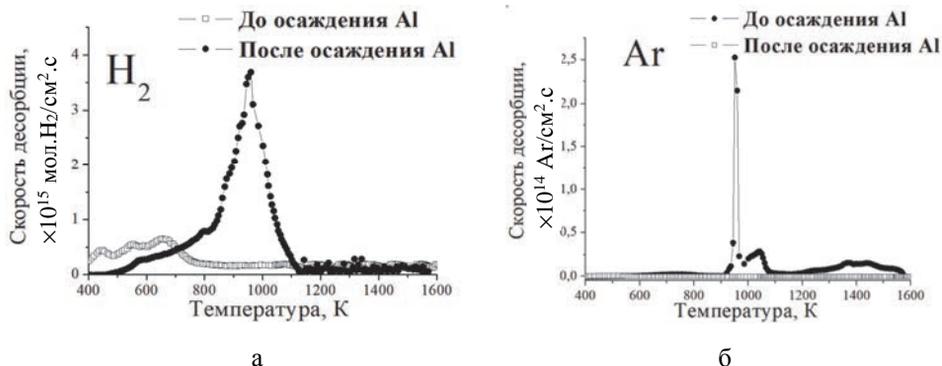


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода и аргона из молибденового образца до и после осаждения атомов алюминия

При дальнейшем нагреве до 1600 К по результатам ЭДС анализа большая часть алюминия испаряется. На поверхности образца, нагретого до 1600 К, можно заметить поры размером до 0,5 мкм, которые, вероятно, образовались в результате испарения атомов алюминия. Оставшаяся часть (около 20 %) алюминия, по всей видимости, сохранилась в алюминий-молибденовых структурах, которые наблюдаются на поверхности образца после прогрева до 1600 К.

Общие закономерности образования и поведения интерметаллида Mo–Al при нагреве сходны с аналогичными закономерностями интерметаллида W–Al. К отличиям можно отнести его разрушение при более высоких температурах (>1600 К), нежели разрушение интерметаллида W–Al (1300–1500 К).

Осаждение атомов алюминия на гидридообразующие металлы

Осаждение атомов алюминия на титан. Рис. 3,б демонстрирует, что аргон захватывается, по-видимому, в поверхностные разрушенные слои титана до напыления атомов алюминия. Структура спектров термодесорбции аргона из образованных Ti–Al слоев свидетельствует об образовании интерметаллида как на отожженных, так и на неотожженных образцах и, по меньшей мере, о трех процессах его рекристаллизации. Примерно равная площадь под спектрами водорода до и после осаждения позволяет говорить о том, что в процессе формирования интерметаллида водород остаточного газа практически им не захватывался. Вместе с тем полученные результаты не позволяют заключить, перешел ли хотя бы частично водород из титана в интерметаллид.

В экспериментах с вольфрамовыми образцами было показано, что процесс рекристаллизации интерметаллида сопровождал выход части удерживаемого водорода, а остальной водород десорбировался при испарении атомов алюминия в процессе его разрушения. По аналогии можно предположить, что при рекристаллизационных процессах в титановом интерметаллиде происходило последовательное уменьшение концентрации алюминия и, соответственно, десорбция части удерживаемого водорода.

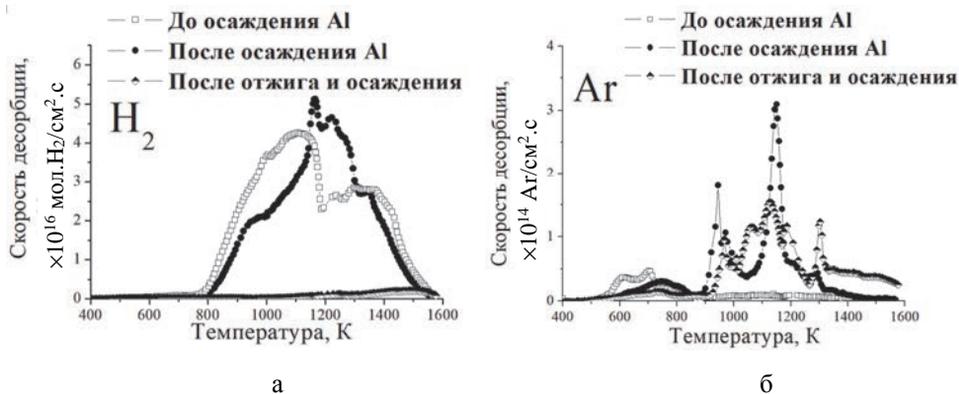


Рис. 3. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из титанового образца до и после осаждения атомов алюминия, а также из предварительно отожженного образца титана с осажденным алюминием

Интересно отметить, что интерметаллид образовывался на отожженном титановом образце и претерпевал при нагреве превращения (см. рис. 3,б), схожие с наблюдавшимися в интерметаллиде на поверхности неотожженного образца. Однако, водород в него не захватывался. Этот факт может указывать на то, что захват и удержание водорода в образованном в плазме интерметаллиде титана и, возможно, в интерметаллидах других металлах определяется не столько энергией связи водорода в их структурах, сколько оксидным слоем на их поверхностях. Оксид на поверхности титана, а затем и на поверхности образующегося интерметаллида препятствовал захвату водорода при его формировании на неотожженном образце. В то же время отсутствие поверхностного оксида не препятствовало десорбции атомов водорода, внедряющихся в образующийся интерметаллид.

Осаждение атомов алюминия на цирконий. Спектры термодесорбции аргона на рис. 4,б свидетельствуют том, что осаждение алюминиевых атомов на цирконий сопровождалось образованием Zr–Al интерметаллида, который, подобно тому, как это отмечалось в случае интерметаллида Ti–Al, претерпевал три фазовых перехода при нагреве, образуя в последнем из них при 1230 K соединение AlZr₃ [3]. Водород, как и в случае титана, не захватывался из остаточного газа (рис. 4,а), и его поведение при нагреве интерметаллидов Zr–Al и Ti–Al, по-видимому, также было сходным.

Вместе с тем рис. 4,а и 4,б демонстрируют, что при фазовых переходах выделялась лишь небольшая часть водорода, а его основная часть десорбировалась после завершения третьего процесса рекристаллизации интерметаллида, очевидно, одновременно с испарением большей части алюминия (по результатам ЭДС-анализа).

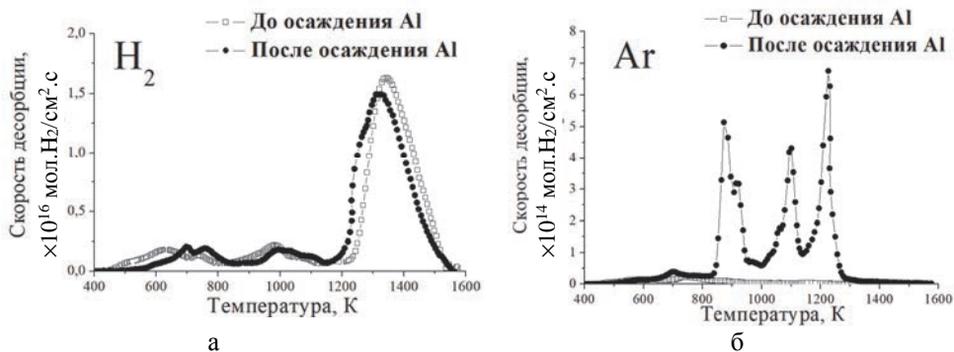


Рис. 4. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из циркониевого образца до и после осаждения атомов алюминия

Осаждение атомов алюминия на иттрий. Сравнивая спектры термодесорбции водорода из иттриевого образца с осажденным алюминием и без него (рис. 5,а), можно сделать вывод, что в процессе осаждения захватывалось значительное количество водорода из остаточного газа. ТДС-спектр представляет собой конфигурацию из нескольких пиков, что может быть связано с образованием в процессе осаждения атомов алюминия различных Al–Y формирований, при разрушении которых при разной температуре происходит десорбция водорода.

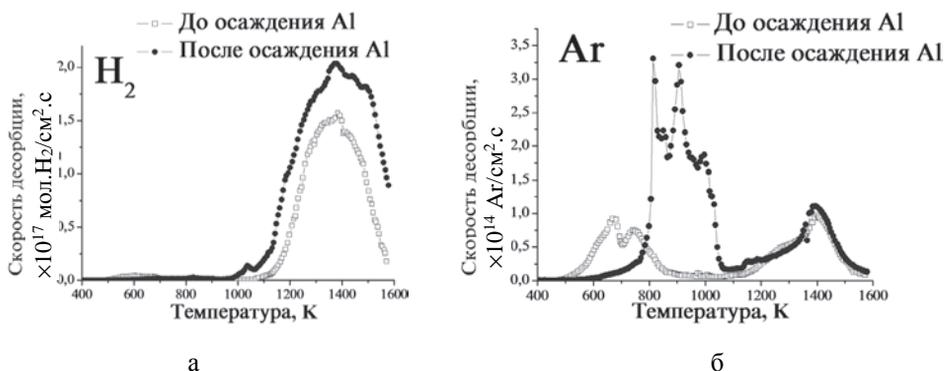


Рис. 5. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из иттриевого образца до и послеосаждения атомов алюминия

Общие закономерности образования и поведения интерметаллида Y–Al при нагреве сходны с аналогичными закономерностями интерметаллидов Ti–Al и Zr–Al. Как и в случае интерметаллидов титана и циркония, пики импульсной десорбции аргона (рис. 5,б) в диапазоне 800–1100 К связаны с фазовыми переходами, что подтверждается фазовой диаграммой системы Al–Y [3].

К отличиям можно отнести значительный захват водорода остаточного газа при его формировании и выход водорода после завершения рекристаллизационных процессов совместно с практически полным (согласно данным ЭДС) испарением алюминия в результате нагрева до 1600 К. Присутствие ар-

гона в иттрии до осаждения атомов алюминия можно объяснить его захватом при производстве иттрия, который реализуется с использованием аргона.

Осаждение атомов алюминия на нержавеющую сталь и ее компоненты

Осаждение атомов алюминия на нержавеющую сталь. Рис. 6,а указывает на примерно равную площадь под спектрами водорода до и после осаждения атомов водорода на нержавеющую сталь, как при осаждении алюминия на титан (см. рис. 3,а). Поэтому можно говорить о том, что и в процессе формирования интерметаллида Al-SS водород остаточного газа практически не захватывался. Вместе с тем десорбция водорода происходила при рекристаллизации интерметаллида после его разрушении аналогично тому, как это происходило в интерметаллидах Al-W и Al-Zr.

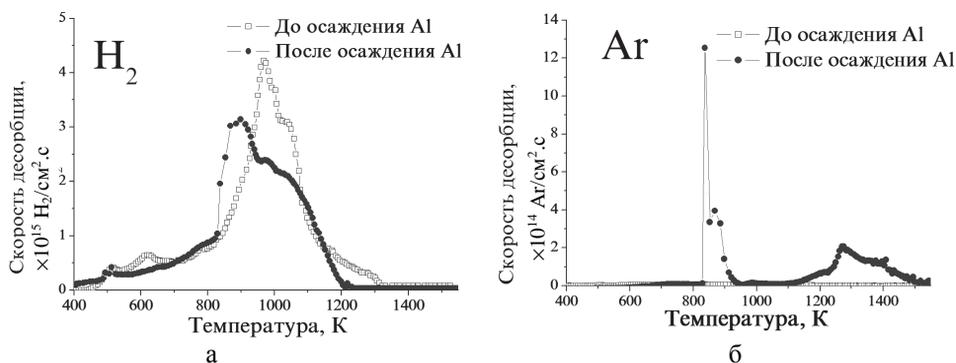


Рис. 6. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из образца из нержавеющей стали до и после осаждения атомов алюминия

Специфической особенностью интерметаллида на поверхности нержавеющей стали является десорбция водорода при меньшей температуре, чем десорбция всего аргона (рис. 6,а,б), а следовательно, до разрушения интерметаллида и испарения всего алюминия. ЭДС-анализ образцов нержавеющей стали показывает, что после нагрева до 1600 К на поверхности образца остается 15 ат. % алюминия, что больше, чем концентрация алюминия на поверхности любого другого образца, описанного в данной работе. Можно предположить, что алюминий создает более стойкое соединение с нержавеющей сталью, чем с чистыми металлами.

Осаждение атомов алюминия на железо. Аналогично рассмотренным выше образцам пики термодесорбции аргона (рис. 7,б) мы связываем с актами рекристаллизации интерметаллида Al-Fe в диапазоне температур 900–1200 К. Резкое уменьшение количества водорода (рис. 7,а) в образце при нагреве в процессе формирования интерметаллида можно объяснить увеличением десорбции водорода при увеличении температуры через поверхность железа, не имеющего поверхностных оксидных слоев с выраженными барьерными свойствами по отношению к диффузии водорода.

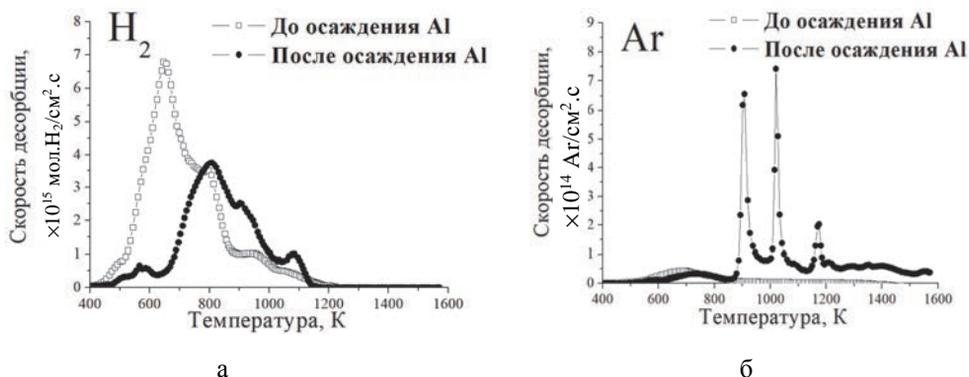


Рис. 7. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из железного образца до и после осаждения атомов алюминия

Осаждение атомов алюминия на никель. Об образовании интерметаллида Ni–Al говорит появление двух характерных максимумов на термодесорбционном спектре аргона (рис. 8,б). В процессе осаждения атомов алюминия на никель и образования интерметаллида происходит захват водорода остаточного газа в ловушки, характерные для никеля (максимум десорбции при 600 К и «плечо» при 700 К). На захват водорода в интерметаллид может указывать корреляция температур максимума спектра его термодесорбции при 820 К с максимумом спектра аргона при той же температуре, свидетельствующими о рекристаллизации интерметаллида (см. рис. 8,б). В этой связи можно также отметить, что десорбция водорода (рис. 8,а) заканчивается при температуре второго максимума термодесорбции аргона (около 1200 К). Это значит, что термодесорбция водорода не сопровождается разрушением интерметаллида в отличие от того, что наблюдалось в эксперименте с вольфрамовым образцом (см. рис. 1).

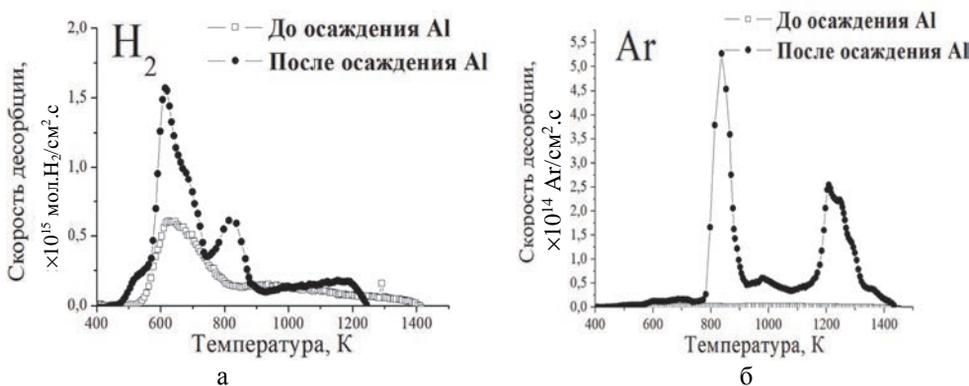


Рис. 8. Спектр термодесорбции водорода (а) и аргона (б) из никелевого образца до и после осаждения атомов алюминия

Заключение

В работе исследованы закономерности захвата, удержания и десорбции водорода и аргона из поверхностных слоев интерметаллидов, образующихся при осаждении атомов, распыленных с алюминиевой мишени ионами аргоновой плазмы, на образцы из вольфрама, молибдена, титана, циркония, иттрия, нержавеющей стали, никеля и железа.

Получены доказательства того, что при нагреве интерметаллида W–Al происходит его рекристаллизация, сопровождающаяся интенсивной кратковременной десорбцией аргона, захваченного при осаждении атомов алюминия. Оставшийся аргон десорбировался одновременно с испарением алюминия при разрушении интерметаллидов.

Наличие одного или нескольких интенсивных максимумов в спектрах термодесорбции аргона из образованного поверхностного слоя на всех перечисленных выше металлах позволило, в свою очередь, заключить, что в процессе осаждения атомов алюминия на все остальные металлы из приведенного выше списка также образуются интерметаллиды металл–алюминий.

Водород захватывался в интерметаллиды, образующиеся на поверхности вольфрама, молибдена и никеля, и десорбировался при полном разрушении интерметаллидов на вольфраме и никеле и при частичном – на молибдене.

В интерметаллиды на нержавеющей стали, титане и цирконии водород из внешней среды не захватывался. Часть водорода диффундировала в интерметаллиды из металлов, а при разрушении интерметаллидов захваченный ими водород десорбировался (нержавеющая сталь) или возвращался в металлы (титан, цирконий).

При образовании интерметаллида водород захватывался в иттрий и оставался в металле после его разрушения.

Большая часть водорода, удерживаемая в железе, десорбировалась при образовании интерметаллида, оставшаяся часть переходила в интерметаллид и практически полностью десорбировала после его разрушения.

Список литературы

1. Begrambekov L. B. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1396.
2. Беграмбеков Л. Б., Каплевский А. С., Довганюк С. С., Касимова Н. Н. // Захват изотопов водорода в покрытия бериллия и алюминия, напыленные в плазме. Взаимодействие плазмы с поверхностью : материалы XXIII конф. 2020. С. 25–28.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
4. Dovganyuk S. S., Begrambekov L. B., Kasimova N. N. Formation of surface layers during plasma deposition of aluminum atoms on tungsten and their transformation during radiation heating // Phys. of Plasma-Surface Interactions. 2021. P. 19.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_32

УДК 544.022.341,544.022.382

Диффузия и удержание водорода в многослойных металлических мембранах типа {W, Cu, Fe} и {Be, Cu} в условиях повреждающего нейтронного облучения

С. С. Ананьев, Д. Н. Демидов, С. В. Суслин

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Разработана модель расчета транспортных характеристик изотопов водорода и их накопления в материалах первой стенки вакуумной камеры термоядерного/гибридного реактора, состоящей из комбинаций слоев ОЦК (Fe, W), ГЦК (Cu), ГПУ (Be) металлов при непрерывном повреждении нейтронным облучением.

Для случая W в качестве обращенного к плазме материала сформулированы граничные условия для потока изотопов водорода из плазмы в материал. Для металлической мембраны, состоящей из слоев конструкционных и функциональных материалов с характерной для первой стенки термоядерного реактора толщиной и температурой, рассчитаны температурные профили и профили концентраций удерживаемых в ловушках (радиационные вакансии, дислокации, границы зерен) и свободных изотопов водорода.

Получены оценки для количества изотопов, накопленных в материалах (ловушках) с толщинами слоев 10, 5 и 10 мм в случае мембраны {W, Cu, Fe} и 30 и 15 мм в случае мембраны {Be, Cu}. Количество удерживаемых изотопов водорода для мембраны {W, Cu, Fe} с указанными геометрическими параметрами на квадратный сантиметр такой мембраны составило от $0,7 \cdot 10^{-7}$ г/см² до $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² для дейтерия и от $8,1 \cdot 10^{-7}$ до $3,6 \cdot 10^{-6}$ г/см² для трития в зависимости от типа границы между слоями материалов и температуры обращенной к плазме поверхности. Количество удерживаемого дейтерия в случае мембраны {Be, Cu} составило $1,41 \cdot 10^{-6}$ г/см², удерживаемого трития – $2,12 \cdot 10^{-6}$ г/см². Для параметров, характерных для проекта ДЕМО-ТИН, количество накопленных в материалах первой стенки и дивертора изотопов водорода оценочно составит от 2,7 до

12,4 г в случае мембраны {W, Cu, Fe} и от 7,0 до 10,5 г в случае мембраны {Be, Cu}.

Ключевые слова: *изотопы водорода, накопление водорода, проникающий поток, вольфрам, железо, медь, численное моделирование, диффузия, нейтронное повреждение, собственные точечные дефекты, термоядерный/гибридный реактор.*

Введение

К конструкционным материалам термоядерной [1, 2] или гибридной [3] установки на основе токамака [4] выдвигается ряд требований, среди которых (в первую очередь) высокая теплопроводность, низкая активируемость и термомеханическая стабильность под воздействием нейтронного облучения. Материалом для стенки вакуумной камеры установки будут служить конструкционные материалы – аустенитные или ферритно-мартенситные стали, изнутри защищенные от воздействия плазмы вольфрамом, бериллием или углеродом [5].

Для проектов ДЕМО [1, 2], ИТЭР [6], ДЕМО-ТИН [4, 7] и других установок в составе элементов дивертора и первой стенки планируется использовать хром-циркониевую бронзу (Cu-Cr-Zr) – материал, обладающий уникальными свойствами: высокой теплопроводностью, близкой к теплопроводности чистой меди, и механическими свойствами, близкими к характеристикам стали [8].

В ходе работы термоядерной установки поверхность материалов будет облучаться, в том числе ионами и атомами дейтерия и трития. Будет происходить диффузия изотопов водорода сквозь многослойную «мембрану» в теплоноситель и захват водорода в объеме материалов, через которые он будет диффундировать. Усилия международного научного сообщества до недавнего времени были сконцентрированы на исследовании транспорта водорода и его накопления в обращенных к плазме материалах (Be, W, C) и конструкционных материалах (аустенитные и ферритно-мартенситные стали различных марок); между тем целесообразно рассматривать многослойные структуры конструкционных материалов, так как свойства по накоплению и проницаемости различных слоев могут значительно отличаться.

В данной работе для металлов, являющихся основами приведенных выше перспективных конструкционных и функциональных материалов (W, Cu, Fe), представлено развитие предложенной ранее модели [9] (модель была реализована в виде компьютерного кода «НИТТСР» [10]), описывающей влияние радиационной повреждаемости металлов (а именно образования радиационных вакансий) на кинетические характеристики водорода: коэффициент диффузии, поток через стенку вакуумной камеры и его накопление в материале. В модели учтены температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода, наличие границ зерен в металлической мембране, границы между материалами в случае многослойных металлических мембран. Рассмотрены случаи границ между материалами как с наличием, так и с отсутстви-

ем диффузии водорода через границу. Изучено влияние образования радиационных, термических вакансий и наличия элементов микроструктуры (дислокации, границы зерен) на транспорт водорода и его накопление в материалах.

Описание модели

Граничные условия. На рис. 1 приведена классическая схема потоков водорода в поверхностном слое [11]. Она содержит ряд обоснованных упрощений, позволяющих произвести численные оценки, с приведенными корректировками. В рамках данной работы, помимо падающих на материал потоков I_i и I_H , учитываются: поток десорбции с поверхности рекомбинированных молекул H_2 (J_2); поток атомов водорода из адсорбированного на поверхности состояния в состояние адсорбции в приповерхностном объеме (J_3); обратный потоку J_3 поток из адсорбированного состояния в адсорбированное (J_4). Также имеет место диффузионный поток вглубь материала, однако в моделируемых образцах на этапе выявления стационарного граничного условия он не существен.

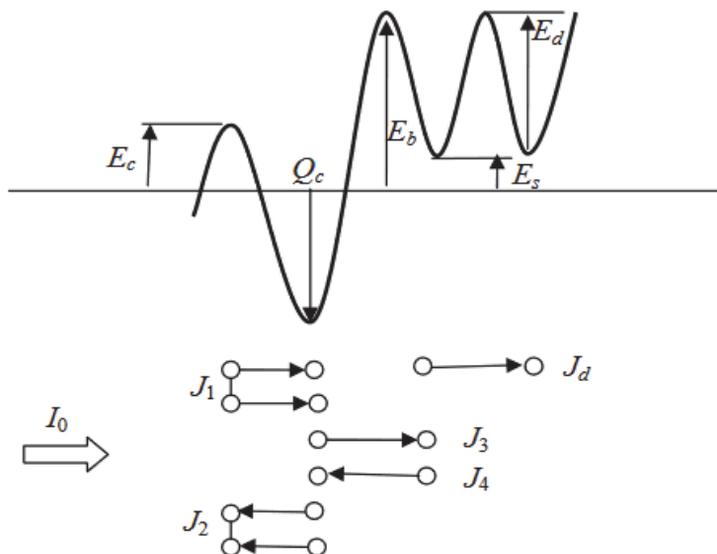


Рис. 1. Схема потоков водорода в поверхностном слое [11]

Задача моделирования проникновения изотопов водорода в материал может быть сформулирована следующим образом [12]:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{eff}}^{\text{H}}(x) \frac{\partial C(x)}{\partial x} \right) = 0, \\ C(0) = \sqrt{\frac{I_{\text{H}} + I_i}{2\nu\lambda^4}} \exp\left(\frac{E_c - Q_c}{kT}\right) \exp\left(-\frac{2(E_s - Q_c)}{kT}\right) + \frac{I_i}{\nu\lambda} \exp\left(\frac{2(E_b - E_s)}{kT}\right) + \frac{RI_i}{D_{\text{eff}}^{\text{H}}(0)}, \\ C(L) = S(T(L))\sqrt{P_2}, \end{cases} \quad (1)$$

где E_c – энергия активации хемосорбции; Q_c – теплота хемосорбции; E_b – энергия активации абсорбции; E_s – теплота растворения, λ – параметр решетки, ν – частота тепловых колебаний растворенного атома изотопа водорода, L – толщина моделируемого слоя, P_2 – парциальное давление водорода со стороны теплоносителя; $C(0)$ – концентрация водорода на глубине, соответствующей средней глубине внедрения иона R в обращенном к плазме материале; R – средняя глубина внедрения ионов; $D_{\text{eff}}^{\text{H}}(0)$ – эффективный коэффициент диффузии вблизи обращенной к плазме поверхности.

Отметим, что в данной работе мы проводим моделирование без учета эффекта термодиффузии. Фактически влияние градиента температуры учитывается только за счет сильной зависимости коэффициента диффузии от температуры. Как будет показано далее, такого рассмотрения достаточно для обнаружения интересующих эффектов.

Учет температурных зависимостей коэффициентов диффузии изотопов водорода. Для удобства введем следующие обозначения: H – водород. Данное обозначение используется в работе либо в случаях неразличимого поведения изотопов водорода, либо в качестве обобщающего обозначения. P , D , T – протий, дейтерий, тритий. $C_F^{\text{H}}, C_F^{\text{P}}, C_F^{\text{D}}, C_F^{\text{T}}$ [см^{-3}] – объемные концентрации свободно диффундирующего водорода, а также концентрации свободно диффундирующих изотопов – протия, дейтерия и трития соответственно. $C_R^{\text{H}}, C_R^{\text{P}}, C_R^{\text{D}}, C_R^{\text{T}}$ [см^{-3}] – объемные концентрации водорода, удерживаемого в ловушках (концентрации удерживаемых в ловушках изотопов водорода в настоящей работе рассчитываются в рамках модели [9]), а также концентрации удерживаемых изотопов – протия, дейтерия и трития соответственно.

Температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов H , D , T в железе взяты из работы [13]. Температурные зависимости коэффициентов диффузии протия в W , Cu и Be приводятся в [14–16] соответственно.

Для коэффициентов диффузии изотопов водорода известны соотношения [17]:

$$\frac{D^{\text{T}}}{D^{\text{H}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{T}}}}, \quad \frac{D^{\text{D}}}{D^{\text{H}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{D}}}}, \quad (2)$$

где m_{H} , m_{D} и m_{T} – атомные массы протия, дейтерия и трития соответственно. В гармоническом приближении (т. е. в приближении линейной зависимости силы, действующей со стороны кристаллической решетки на атом водорода при малых смещениях самого атома) различие изотопов оказывает влияние

только на предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии, поэтому коэффициенты диффузии D^T и D^D можно определить из (2).

Влияние границ между материалами на диффузию и концентрацию изотопов водорода в многослойной мембране. Для моделирования концентрационных профилей свободного и удерживаемого водорода в многослойных мембранах рассмотрены два условия сшивки для уравнения диффузии при переходе между различными материалами. В первом случае предполагается плавный переход физических свойств при переходе от одного слоя мембраны к другому. Данное поведение характерно для случая взаимной диффузии материалов, как известно, существенно ускоряемой при облучении [18] и возникающей в области сварного шва [19]. Здесь и далее такой переходный слой будем называть «граница типа I». Рассмотрим процесс установления равновесного распределения концентрации водорода в граничной области. Выделим поверхность, при переходе через которую происходит изменение состава и, соответственно, энергетических параметров моделируемой мембраны. Условно выделим «левый» и «правый» материалы. Тогда потоки из левого материала в правый и из правого в левый будут определяться соотношениями

$$\begin{aligned} J_{l \rightarrow r} &= v_l \lambda_t C_l^H \exp\left(-\frac{E_t - E_{sl}}{k_B T}\right), \\ J_{r \rightarrow l} &= v_r \lambda_t C_r^H \exp\left(-\frac{E_t - E_{sr}}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $J_{l \rightarrow r}$ и $J_{r \rightarrow l}$ – потоки водорода через границу раздела материалов из левого материала в правый и из правого в левый соответственно; v_l и v_r – частота тепловых колебаний растворенного атома водорода слева и справа от границы раздела соответственно; λ_t – характерный размер границы раздела; $(E_t - E_{sl})$ и $(E_t - E_{sr})$ – энергетический барьер для перехода через границу слева направо и справа налево соответственно.

Следовательно, результирующий поток через границу равен

$$J = J_{l \rightarrow r} - J_{r \rightarrow l} = v_l \lambda_t C_l^H \exp\left(-\frac{E_t - E_{sl}}{k_B T}\right) - v_r \lambda_t C_r^H \exp\left(-\frac{E_t - E_{sr}}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Пренебрегая направленным диффузионным потоком, получим

$$\begin{aligned} J_{l \rightarrow r} &= J_{r \rightarrow l}, \\ \frac{C_r}{C_l} &= \frac{v_l}{v_r} \exp\left(-\frac{E_{sl} - E_{sr}}{k_B T}\right) \approx \exp\left(-\frac{E_{sl} - E_{sr}}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (5)$$

В случае границы типа I для концентраций водорода на левой и правой границах (C_l и C_r соответственно) справедливо следующее соотношение [11]:

$$\frac{C_r}{C_l} = \frac{v_l}{v_r} \exp\left(-\frac{E_{sl} - E_{sr}}{k_B T}\right) \approx \exp\left(-\frac{E_{sl} - E_{sr}}{k_B T}\right). \quad (6)$$

В случае близких величин параметров решетки для контактирующих материалов приближенно можно считать отношение концентраций равным отношению растворимостей. Поэтому в случае отсутствия диффузного слоя на границе между материалами, независимо от наличия зазора, шивка осуществляется одинаково. Такое условие на границе аналогично описанному в [11].

Для описания влияния границ типа I между материалами на коэффициент диффузии изотопов водорода можно рассмотреть два слоя металла, разделенные областью (зоной взаимной диффузии), содержащей концентрацию ловушек с энергией, соответствующей энергиям связи водорода с границами зерен в W, Fe и Cu. Они составляют для W, Fe, Cu и Be соответственно 0,5 эВ [20], 0,34–0,49 эВ [21], 0,24–0,35 эВ [22], 0,38–0,42 [23] в зависимости от типа границ. Скорректированные коэффициенты диффузии изотопа водорода через границу контакта металлов D_c^G следует рассчитывать как

$$D_c^G = D_0^G (1 - \chi_0), \quad (7)$$

где χ_0 – время, проведенное изотопом водорода в связанном состоянии внутри неподвижной ловушки [24].

Другой тип границы (граница типа II) раздела материалов предполагает резкое изменение состава и энергетических параметров. Наиболее прост в рассмотрении случай, когда между материалами нет плотного контакта. Тогда для каждого материала можно записать граничное условие, соответствующее равновесию Сивертса:

$$C_l = S_l \sqrt{P}, \quad C_r = S_r \sqrt{P}, \quad (8)$$

где S_l , S_r – растворимость водорода в материалах слева и справа от границы, P – давление в полости между материалами. При переходе через такую границу концентрация растворенного водорода претерпевает скачок:

$$\frac{C_r}{C_l} = \frac{S_r}{S_l}. \quad (9)$$

Учет наличия радиационных вакансий, дислокаций и границ зерен в металлической мембране. Расчеты стационарной концентрации вакансий (радиационных и термических) были получены как решение системы уравнений рождения и отжига радиационных дефектов, записанной для стационарного случая [9].

Существующая в металлах мембраны объемная доля границ зерен оказывает влияние и на удержание, и на коэффициенты диффузии изотопов водорода, поскольку границы зерен выступают в качестве ловушек водорода с известной концентрацией (объемной долей) и энергией связи. Аналогичную роль ловушек с фиксированной концентрацией играют дислокации. В [20–23,

25] приведены энергии взаимодействия водорода с различными типами дислокаций в W, Be, Cu, Fe соответственно.

Учет накопления изотопов водорода в ловушках типа дислокаций и границ зерен проводился методом, аналогичным приведенному в [9] (запись системы уравнения рождения и диссоциации кластеров «ловушка – n атомов водорода») для радиационных и термических вакансий, за исключением того, что дислокации и границы зерен, учет которых добавлен в настоящей работе, считались ненасыщающимися стоками по отношению к поглощающимся на них собственным точечным радиационным дефектам (вакансиям и собственным межузельным атомам) и не изменяли свою энергию связи с водородом в процессе накопления атомов водорода.

Результаты

Расчеты проводились для дислокационной плотности $\rho_d = 1,0 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-2}$ и для объемной доли границ зерен $g = 4,0 \cdot 10^{-10}$ [26]. Температурные зависимости коэффициентов диффузии вакансии и собственного межузельного атома, определенные методом молекулярной динамики для Cu, получены в [27]. Энергии связи $n\text{Hv}$ комплексов приведены для Cu и Be в [28] и [29] соответственно. Кинетические и энергетические параметры радиационных дефектов для Fe и W приведены в [9]. Скорость генерации радиационных повреждений K_0 для всех рассмотренных случаев составляла $2,5 \cdot 10^{-8}$ пар Френкеля на атом в секунду [9].

Для верификации созданной методики моделирования проницаемости многослойных структур были проведены расчеты, аналогичные [30, 31].

На рис. 2 для случая границ типа I и II представлены рассчитанные профили концентраций удерживаемых в ловушках и свободных изотопов водорода в W, Cu, Fe вдоль поперечного сечения мембраны. Графики построены для температуры 1300 K на обращенной к плазме границе W. Толщина слоев мембраны {W, Cu, Fe} была выбрана 10, 5 и 10 мм для W, Cu, Fe соответственно, что вполне характерно для проектов ДЕМО; при этом охлаждение подразумевалось со стороны меди. Температура охлаждаемой поверхности ($T_{\text{охл}}$) Cu составляла 450 K.

В Fe при низких температурах наблюдается резкое повышение концентрации удерживаемого в ловушках водорода. Данная особенность объясняется накоплением вакансий под действием повреждающего нейтронного облучения, что облегчает захват ими водорода, а также снижением возможности водорода покинуть ловушку вследствие низкой температуры. Различные изотопы водорода одинаково захватываются и удерживаются ловушками в металле в рамках сделанных модельных представлений для определения коэффициентов диффузии изотопов, используемых в настоящей работе.

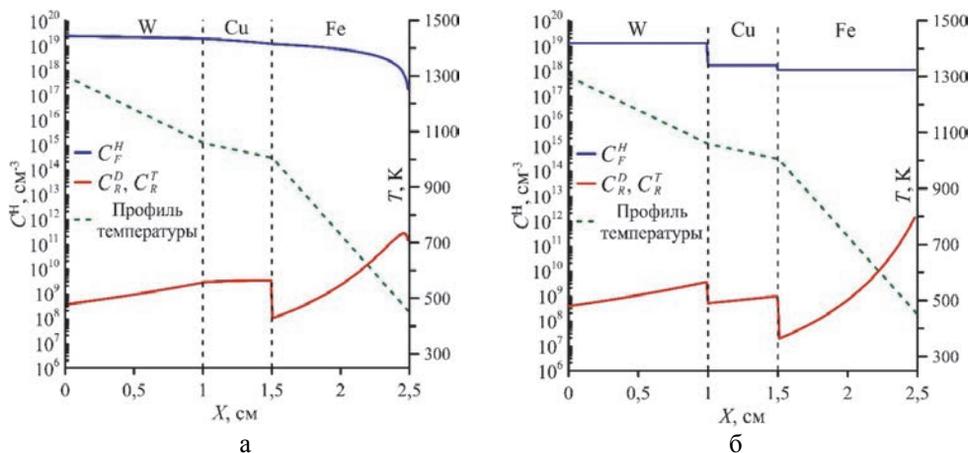


Рис. 2. Концентрации свободного и удерживаемого в ловушках дейтерия и трития в мембране {W, Cu, Fe}. $T_W = 1300$ К, а – границы типа I, б – границы типа II

В случае границ типа II распределение концентрации водорода определяется в первую очередь растворимостью водорода на границе материалов и количеством водорода, попавшего в материал из плазмы. При этом уменьшение концентрации по мере удаления от обращенной к плазме поверхности практически незаметно на фоне граничных эффектов. Вследствие того, что на границе между материалами перенос водорода между слоями мембраны происходит согласно (б), концентрация водорода в слое Fe и в ряде случаев в слое Cu (рис. 2, б) ниже, чем в случае границ типа I, что приводит к заметному снижению концентраций удерживаемого в ловушках дейтерия и трития. Полученные оценки для количества накопленных в материалах (ловушках) изотопов для рассматриваемой мембраны {W, Cu, Fe} составляют $1,0\text{--}2,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² для дейтерия и $1,1\text{--}3,6 \cdot 10^{-6}$ г/см² для трития (границы типа I) и $0,7 \cdot 10^{-7}\text{--}5,5 \cdot 10^{-7}$ г/см² для дейтерия и $0,9 \cdot 10^{-7}\text{--}8,1 \cdot 10^{-7}$ г/см² для трития (границы типа II) в зависимости от температуры обращенной к плазме поверхности W в диапазоне 1300–1500 К. Общее количество накопленных в материалах первой стенки и дивертора изотопов водорода (дейтерия и трития) в предположении их равной концентрации в материале) оценочно составит от 2,7 до 12,4 г в случае мембраны {W, Cu, Fe} для параметров, характерных для проекта ДЕМО-ТИН.

Для моделирования мембраны {Be, Cu} были выбраны толщины слоев 3,0 мм для Be и 1,5 мм для Cu, поскольку в проекте ДЕМО-ТИН предполагается применение более тонких слоев при использовании бериллия в качестве ОПМ [32]. T_{Be} составляла 900 К, температура охлаждаемого медного слоя $T_{охл} = 120$ К. Поскольку фазовая диаграмма Be–Cu при рассматриваемых температурах подразумевает образование различных фаз, изучался случай плавной границы между металлами (граница I типа).

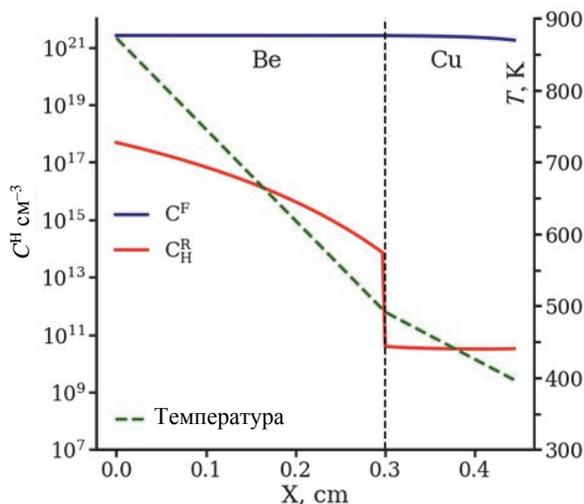


Рис. 3. Концентрации свободного и удерживаемого в ловушках дейтерия в мембране {Be, Cu}. $T_{\text{Be}} = 900$ К, рассмотрен случай границ типа I

Можно видеть, что с уменьшением температуры от 900 до 500 К наблюдается снижение количества удерживаемых изотопов водорода в Be. Данное явление объясняется уменьшением концентрации термических вакансий, служащих ловушками для изотопов водорода. Количество удерживаемого дейтерия в случае мембраны {Be, Cu} составило $1,41 \cdot 10^{-6}$ г/см², удерживаемого трития – $2,12 \cdot 10^{-6}$ г/см². Общее количество накопленных в материалах первой стенки и дивертора изотопов водорода в случае мембраны {Be, Cu} оценочно составит от 7,0 до 10,5 г для параметров, характерных для проекта ДЕМО-ТИН.

Из приведенных выше оценок количества удерживаемых изотопов водорода видно, что в зависимости от температуры поверхности W, обращенной к плазме, объемная концентрация свободного и удерживаемого водорода (и, следовательно, количество удерживаемых изотопов) увеличивается на порядок при уменьшении температуры с 1500 до 1300 К. Данное явление можно объяснить, проведя расчеты зависимостей проникающего через мембрану потока водорода от температуры обращенной к плазме поверхности (рис. 4,а) и температуры охлаждаемой поверхности (рис. 4,б).

В случае, если граничное условие определяется равновесием потока ионной имплантации и десорбции, проникающий в материал поток водорода практически не зависит от температуры стенки, в то время как скорость десорбции при повышении температуры возрастает. Поэтому при более высокой температуре баланс потоков «внутри материала» и «из материала» достигается при более низких концентрациях водорода. В области температур ниже 1300 К (см. рис. 4,а), наоборот, при понижении температуры уменьшается поток через мембрану. Это происходит потому, что градиент температуры в мембране становится меньше и эффективный коэффициент диффузии в медной прослойке становится сравним с коэффициентом диффузии на охлаждаемой поверхности Fe.

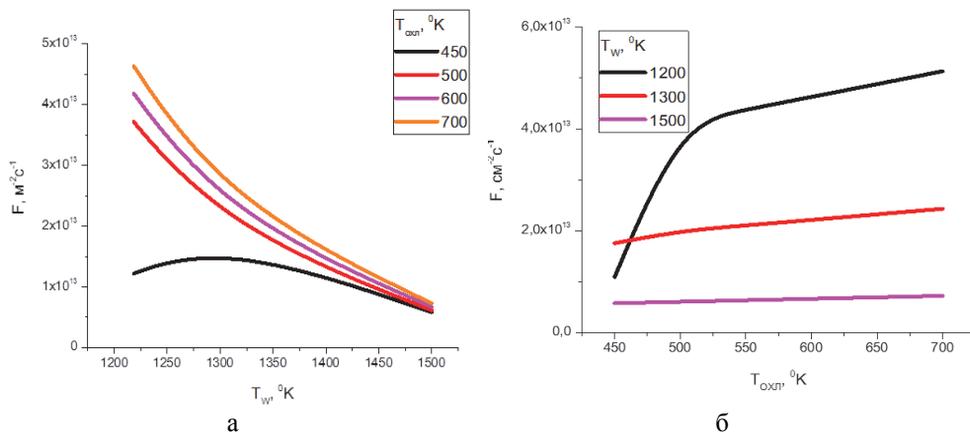


Рис. 4. Зависимость потока водорода через мембрану {W, Cu, Fe}: а – от температуры обращенной к плазме поверхности (T_w), температура охлаждаемой поверхности Cu $T_{\text{охл}} = 450\text{--}700$ К; б – от температуры $T_{\text{охл}}$, рассматриваемый температурный диапазон для $T_w 1200\text{--}1500$ К

Таким образом, слои с наименьшим эффективным коэффициентом диффузии выступают в роли барьера, препятствующего дальнейшему проникновению водорода.

Заключение

В рамках развития выбранного ранее подхода [9] разработана модель диффузии изотопов водорода и их накопления в ловушках (их в модели не видно) для многослойных металлических мембран {W, Cu, Fe} и {Be, Cu} с различными типами границ между слоями, с поверхностями W и Be, обращенными к плазме, и охлаждаемой поверхностью Cu. В модели учтено: влияние повреждающего нейтронного облучения (образование и отжиг радиационных вакансий), температурные зависимости коэффициентов диффузии изотопов водорода, наличие дислокаций и границ зерен в металлической мембране, границы между материалами.

В Fe в температурной области $T < 600$ К наблюдается резкое повышение концентрации удерживаемого в ловушках водорода.

В области $T > 1100$ К в W концентрация удерживаемого водорода на 6–7 порядков меньше концентрации свободного водорода, а в промежуточной области температур 1000–1100 К в Cu наблюдается заметное повышение концентрации удерживаемого водорода по сравнению с W, и уже до 0,001 % всего дейтерия и трития, попавшего в этот слой мембраны, оказывается удерживаемым.

С уменьшением T от 900 до 500 К наблюдается уменьшение концентрации удерживаемых изотопов водорода в Be.

Показано, что с уменьшением температуры границы W, обращенной к плазме, объемная концентрация свободного и, следовательно, и удерживаемого водорода увеличивается на порядок с уменьшением температуры с 1500 до 1300 К.

Полученные профили концентраций свободного и удерживаемого в ловушках водорода хорошо согласуются с рассчитанными зависимостями потоков водорода через мембрану от температур обращенной к плазме поверхности W и охлаждаемой поверхности Fe , которые позволяют определить, в каком слое мембраны коэффициент диффузии водорода «лимитирует» проницаемость через всю мембрану.

Оценка количества удерживаемых изотопов водорода для мембраны $\{W, Cu, Fe\}$ составила от $0,7 \cdot 10^{-7}$ г/см² до $2,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² для дейтерия и от $8,1 \cdot 10^{-7}$ до $3,6 \cdot 10^{-6}$ г/см² для трития в зависимости от типа границы и температуры обращенной к плазме поверхности. Количество удерживаемого дейтерия в случае мембраны $\{Be, Cu\}$ составило $1,41 \cdot 10^{-6}$ г/см², удерживаемого трития – $2,12 \cdot 10^{-6}$ г/см². Для параметров, характерных для проекта ДЕМО-ТИН, количество накопленных в материалах первой стенки и дивертора изотопов водорода оценочно составит от 2,7 до 12,4 г в случае мембраны $\{W, Cu, Fe\}$ и от 7,0 до 10,5 г в случае мембраны $\{Be, Cu\}$.

Отметим, что для границы типа II в случае наличия зазора между материалами количество водорода, содержащееся в полостях в виде газа, остается неопределенным, поэтому проведенная здесь оценка удержания изотопов водорода является заниженной.

Работа частично поддержана Российским научным фондом (№ 18-72-10162).

Список литературы

1. Субботин М. Л., Курбатов Д. К., Филимонова Е. А. Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2010. Т. 3. С. 55–74.
2. Technical Basis for the ITER-FEAT Final Design Report, International Atomic Energy Agency (IAEA). – Vienna, 2001.
3. Kuteev B. V., Goncharov P. R., Fusion-fission hybrid systems: yesterday, today, and tomorrow // Fusion Sci. and Tech. 2020. Vol. 76(7). P. 836–847 [doi: 10.1080/15361055.2020.1817701].
4. Kuteev B., Azizov E., Alexeev P. et al. Development of DEMO-FNS tokamak for fusion and hybrid technologies // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55(7). P. 073035 [doi: 10.1088/0029-5515/55/7/073035].
5. Iafrazi M. et al. // 6th IAEA DEMO Workshop. Moscow, 1–4 October 2019.
6. Jeong-Yong Park, Byung-Kwon Choi, Jung-Suk Lee et al. // Fusion Engin. and Design. 2009. Vol. 84, Issue 7–11. P. 1468–1471.
7. Sergeev V. Yu., Kuteev B. V. et al. // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. P. 123013 [doi: 10.1088/0029-5515/55/12/123013].
8. Mazul I. // 6th IAEA DEMO Workshop. Moscow, 1–4 October 2019.

9. Ананьев С. С., Демидов Д. Н., Суслин С. В. Транспорт водорода и его накопление в вакансиях в процессе повреждающего нейтронного облучения в ОЦК-металлах Fe и W // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2020. Т. 43. Вып. 2. С. 13–24 [doi: 10.21517/0202-3822-2020-43-2-13-24].
10. Свидетельство № 12, 2020661650 / Программа расчета транспортных характеристик и концентрации захваченных изотопов водорода в конструкционных материалах гибридных и термоядерных реакторов «НИТТСР» / С. С. Ананьев.
11. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы : учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2008.
12. Doyle B. L. A simple theory for maximum H inventory and release: a new transport parameter strain // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 111–112. P. 628–635 [doi: 10.1016/0022-3115(82)90277-x].
13. Sivak A., Sivak P. Energetic, crystallographic and diffusion characteristics of hydrogen isotopes in iron // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 461. P. 308–313 [doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.03].
14. Zhang X., Xu K. Hydrogen diffusion behavior in tungsten under anisotropic strain // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 511. P. 574–581 [doi: 10.1016/j.jnucmat.2018.05.061].
15. Magnusson H., Frisk K. Diffusion, permeation and solubility of hydrogen in copper // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. Vol. 38. P. 65–69 [doi: 10.1007/s11669-017-0518-y].
16. Ferry L., Virot F., Ferro Y. et al. Diffusivity of hydrogen and properties of point defects in beryllium investigated by DFT // J. of Nucl. Mater. 2019. Vol. 524. P. 323–329 [doi: 10.1016/j.jnucmat.2019.07.016].
17. Causey R. A., Karnesky R. A., San Marchi C. Tritium barriers and tritium diffusion in fusion reactors // Comprehensive Nucl. Mater. 2012. Vol. 4. P. 511–549 [doi: 10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6].
18. Ding F., Averbach R. S., Hahn H. Radiation-enhanced diffusion in Ni/Zr diffusion couples // J. of Appl. Phys., 1988. Vol. 64(4). P. 1785–1790 [doi: 10.1063/1.341776].
19. Wei Y., Li J., Xiong J., Zhang F. Investigation of interdiffusion and intermetallic compounds in Al–Cu joint produced by continuous drive friction welding // Engin. Sci. and Tech. 2016. Vol. 19(1). P. 90–95 [doi: 10.1016/j.jestch.2015.05.009].
20. Grigorev P. Yu., Terentyev D. A. et al. Interaction of hydrogen with dislocations and grain boundaries in tungsten // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. Vol. 9, N 6. P. 1287–1292 [doi: 10.1134/S1027451015060270].
21. Matsumoto R., Riku M. et al. Hydrogen grain boundary interaction in Fe, Fe–C, and Fe–N systems // Progress in Nucl. Sci. and Tech. 2011. Vol. 2. P. 9–15 [doi: 10.15669/pnst.2.9].

22. Zhou X., Marchand D. et al. Chemomechanical origin of hydrogen trapping at grain boundaries in FCC metals // *Phys. Rev. Lett.* 2016. Vol. 116. P. 075502 [doi: 10.1103/PhysRevLett.116.075502].
23. De Temmerman G., Heinola K., Borodin D. et al. Data on erosion and hydrogen fuel retention in beryllium plasma-facing materials // *Nucl. Mater. and Energy.* 2021. Vol. 27. P. 100994 [doi: 10.1016/j.nme.2021.100994].
24. Демидов Д. Н., Сивак А. Б., Сивак П. А. Термическая диссоциация ди-межузлий в ОЦК Fe и V: молекулярно-динамическое исследование // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2019. Т. 42. Вып. 2. С. 99–107 [doi: 10.21517/0202-3822-2019-42-2-99-107].
25. Tehranchi A., Zhang X., Lu G. Hydrogen-vacancy-dislocation interactions in α -Fe // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2017. Vol. 25. P. 025001 [doi: 10.1088/1361-651X/aa52cb].
26. Zinkle S. J., Snead L. L. Designing radiation resistance in materials for fusion energy // *Ann. Rev. Mat. Res.* 2014. Vol. 44. P. 241–267.
27. Сивак А. Б., Демидов Д. Н., Сивак П. А., Диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в меди: молекулярно-динамическое исследование // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2021. Т. 44. Вып. 1. С. 106–118 [doi: 10.21517/0202-3822-2020-44-1-106-118].
28. Korzhavyy P. A., Sandström R. Monovacancy in copper: trapping efficiency for hydrogen and oxygen impurities // *Computational Mater. Sci.* 2014. Vol. 84. P. 122–128 [doi: 10.1016/j.commatsci.2013.11.065].
29. Ganchenkova M. G., Borodin V. A., Nieminen R. M. Hydrogen in beryllium: solubility, transport, and trapping // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79(13). P. 134101 [doi: 10.1103/physrevb.79.134101].
30. You J. H., Visca E., Barrett T. et al. European divertor target concepts for DEMO: design rationales and high heat flux performance // *Nucl. Mater. and Energy.* 2018. Vol. 16. P. 1–113 [doi: 10.1016/j.nme.2018.05.012].
31. Katayama K., Someya Y., Tobita K. Estimation of tritium permeation rate to cooling water in fusion DEMO condition. fusion science and technology // *Fusion Sci. and Tech.* 2017. Vol.71. P. 261–267 [doi: 10.1080/15361055.2017.1288423].
32. Shpanskiy Yu. S. and the DEMO-FNS Project Team // *Nucl. Fusion.* 2019. Vol. 59. P. 076014 [doi: 10.1088/1741-4326/ab14a8].

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_45

Сплавы замещения V–Fe для водородопроницаемых мембран: растворимость водорода при 250–450 °С, «глобальный» эффект легирования

**В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, С. Р. Кузенов,
Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц**

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

skuzenov@ya.ru.

Экспериментально исследовалась растворимость водорода в бинарных сплавах замещения V–xFe (x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. %). Были получены экспериментальные изотермы при температурах 250, 300, 350, 400 и 450 °С в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и равновесных концентрациях водорода Н/М от 0,004 до 0,65. Как легирующий элемент, Fe является наиболее сильным ингибитором растворимости водорода в ванадии, превосходит другие легирующие элементы и сравним с Pd. Установлено, что с ростом концентрации Fe в V закон Сивертса выполняется до более высоких концентраций адсорбированного водорода, выходя за пределы разбавленного раствора. Обнаружено, во-первых, что снижение константы растворимости обусловлено практически за счет роста энтальпии растворимости, при этом значение предэкспоненциального множителя константы сохраняется, как и для чистого V, для всех исследованных сплавов V–xFe. Во-вторых, предельная концентрация адсорбированного водорода в α-фазе сохраняется практически неизменной как для чистого ванадия, так и для сплавов V–xFe. Эти два экспериментальных факта указывают на то, что междоузельные места в сплавах V–xFe для адсорбированного водорода энергетически эквивалентны независимо от того, содержат элементарные ячейки примесный атом или нет («глобальный» механизм влияния Fe, а также других легирующих элементов, подавляющих растворимость водорода в V).

Введение

Мембранно-водородные технологии способны решить число важных задач для водородной энергетики. Плотные металлические мембраны обладают 100 %-ной селективностью и способны извлекать водород высокой чистоты из газовых смесей, в том числе образующихся при конверсии углеводородных топлив для питания водородных топливных элементов. Однако на сегодняшний день коммерчески доступными являются мембраны из Pd и его сплавов, но они имеют слишком высокую цену и недостаточную производительность. Альтернативой палладиевым мембранам являются мембраны на основе металлов 5 группы (V, Nb, и Ta) и их сплавов замещения [1–10]. В металлах 5 группы скорость транскристаллического переноса водорода превосходит скорость в Pd, а в V скорость переноса самая высокая среди металлов 5 группы [1, 11–14]. Высокая растворимость водорода в металлах 5 группы является их серьезным недостатком. Хотя V обладает меньшей растворимостью, чем Nb и Ta, концентрация растворенного водорода даже в V может привести к водородной хрупкости ванадиевых мембран. Теоретически концентрацию растворенного водорода в V можно снизить, повысив температуру. Поскольку мембраны из металлов 5 группы должны быть покрыты защитно-каталитическим слоем Pd, возникает ограничение по температуре их эксплуатации: если температура выше 400 °С, покрытие из Pd или его сплавов деградирует [1–10, 12]. Даже при температуре 400 °С и давлении водорода 0,1 МПа равновесная концентрация растворенного водорода в чистом V достигает значения $H/M = 0,3$, в то время как при давлении 0,5 МПа концентрация $H/M = 0,5$ [13]. Такое высокое содержание растворенного водорода в чистом V при давлениях, представляющих практический интерес, является неприемлемым, поскольку при концентрации $H/M = 0,22$ ванадий переходит в хрупкое состояние [3]; к тому же, высокая концентрация водорода в ванадии может привести к нарушению герметичности мембраны, особенно в местах сварных соединений с конструкционными материалами.

Для сохранения высокого значения диффузии, близкого к значению для чистого V, ванадиевые сплавы должны иметь такой же тип ОЦК-решетки, т. е. сплав должен быть неупорядоченным твердым раствором, в котором атомы ванадия будут замещены атомами легирующего элемента.

Были исследованы различные ванадиевые ОЦК-сплавы замещения [5–10, 15–20]. Исследовано влияние различных легирующих элементов на растворимость водорода в бинарных ОЦК-сплавах замещения (Cr [16, 18, 19, 20], Al [19], Ti [16], Nb [16], Mo [20] и Pd [12, 19]) и предложены различные механизмы влияния на растворимость легирующих элементов [12, 18, 19, 22, 23–26].

Среди перечисленных выше сплавов сплавы V–Fe проявили себя как наиболее перспективные для изготовления мембран по нескольким причинам. Во-первых, обнаружено, что сильнее всего подавляют растворимость в ванадии два элемента: Fe [10, 15] и Pd [10, 12, 19]. Как правило, пластичность сплава тем больше, чем меньше добавка легирующего элемента. Можно надеяться, что данные сплавы будут пригодны для листового проката [10]. V–Fe являются

наиболее перспективными сплавами для производства недорогих высокопроизводительных водородопроницаемых мембран.

Учитывая уникальные свойства сплавов V–Fe, возникла необходимость дальнейшего исследования их способности к поглощению водорода в условиях термодинамического равновесия и исследованию транспорта водорода через эти сплавы, особенно коэффициента диффузии.

Растворимость водорода экспериментально определялась в V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %), состав которых соответствовал твердому раствору Fe в ОЦК-решетке V [27], в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и температур от 250 до 450 °С, а также концентраций растворенного водорода Н/М от 0,004 до 0,65. Минимальная температура 250 °С была существенно выше температуры α – β фазового перехода в водород-ванадиевых растворах [13, 14]. Механизмы, отвечающие за особенности поведения растворимости водорода в сплавах V–xFe, обсуждались в контексте современных представлений о растворимости водорода в сплавах замещения.

Эксперименты по растворимости

Образцы для исследования

Сплавы представляли из себя трубчатые образцы диаметром 0,6 мм с толщиной стенки 140–160 мкм и длиной несколько миллиметров, снаружи и внутри образцы были покрыты слоем Pd толщиной 1–2 мкм [2]. Покрытие обеспечивало протекание ассоциативно-диссоциативных процессов на поверхности *металл – газ*, ускорявших достижение равновесия между газовой фазой и фазой твердого раствора водорода. Образцы с содержанием железа 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. % были выполнены ООО «Меводэна». Выбор формы образцов обусловлен улучшением точности измерений РС изотерм. Энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) был проверен элементный состав каждого образца и однородность распределения Fe/V (по толщине и длине образца).

РСТ-измерения

Исследование растворимости водорода в образцах проводилось на установке типа аппарата Сиверта в диапазоне давлений от 10 Па до 1,2 МПа и температур от 250 до 450 °С по аналогии с исследованием растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V–Fe [12]. РС-изотермы были получены для каждого образца V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %), начиная с самой высокой температуры 450 °С. Следующие изотермы были получены при температурах соответственно 400, 350, 300 и 250 °С. Для определения изотермы при каждой температуре давление водорода пошагово увеличивалось от самого низкого значения (10 Па) до самого высокого (1,2 МПа). На каждом шаге измерений достигалось равновесное давление, после образец тщательно дега-

зировался при температуре 400 °С, остаточное содержание водорода регистрировалось газовым масс-анализатором. Затем РС-измерения повторяли при более низкой температуре. В результате были получены РСТ-данные для каждого образца с различным содержанием Fe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %).

Так как образцы были покрыты Pd, мы учитывали то количество водорода, которое было абсорбировано каталитическим покрытием. Эта порция вычиталась для получения результирующих РСТ-данных (для расчета использовались справочные данные по растворимости водорода в Pd [14]). В любом случае эта поправка была несущественной даже для самого высоколегированного сплава V–13,1Fe.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены РС-изотермы для V– x Fe–H₂ систем для сплавов с содержанием Fe 3,5; 4,0; 7,1; 8,8 и 13,1 ат. % при температурах 450, 400, 350, 300 и 250 °С. Концентрация водорода C в сплаве определялась как атомное отношение $C \equiv \text{H/M}$, где $M + \text{Fe}$. Для определения точности измерений первоначально были построены изотермы для чистого V при температурах 400, 350, 300 °С, полученные РСТ-данные сравнивались со справочными значениями по растворимости водорода в V [14, 28]. Рис. 1 демонстрирует довольно приемлемую абсолютную точность измерений.

Из представленных РСТ-данных можно заметить, что легированный Fe ванадий имеет существенно меньшую растворимость во всех исследованных диапазонах температур и давлений, даже если содержание Fe составляет 3,5 ат. %.

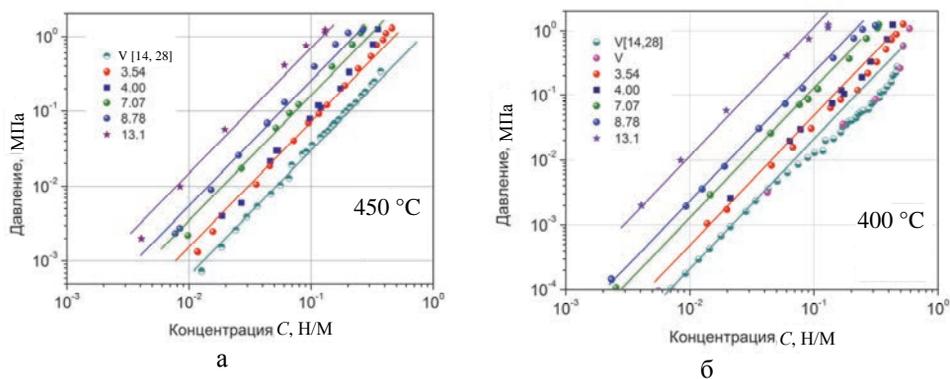


Рис. 1. Изотермы зависимости равновесного давления от концентрации водорода, абсорбированного в сплавах замещения V–Fe с различным содержанием Fe (указано в ат. %). Представлены данные для чистого V [14, 28] (наши и литературные). Прямые линии соответствуют выполнению закона Сиверта ($C \sim P^{0.5}$).

Окончание рисунка см. на с. 49

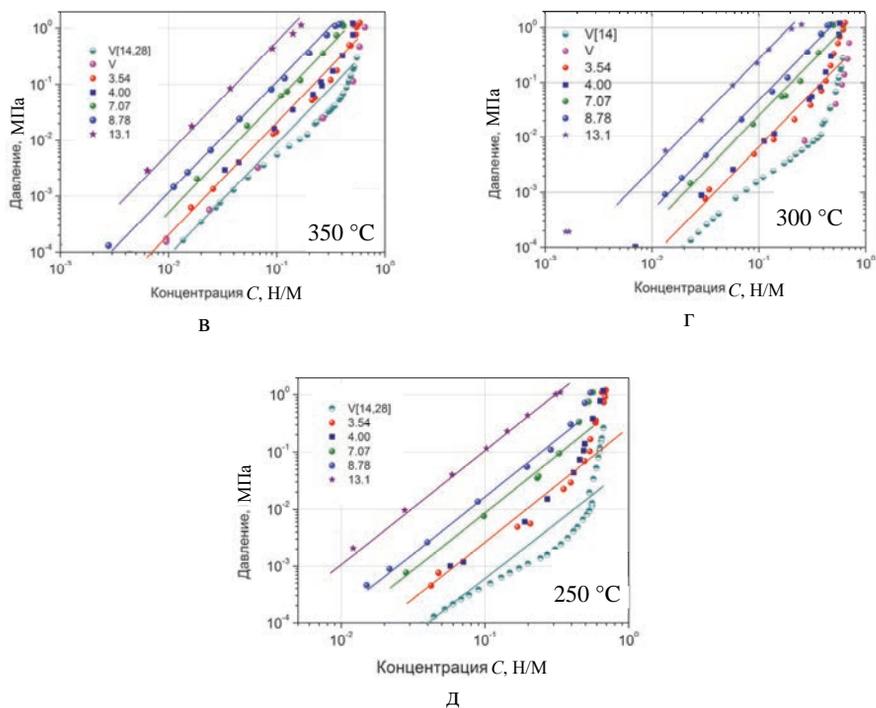


Рис. 1. Окончание

Распространение закона Сивертса на неразбавленные растворы водорода за счет легирования

На рис. 1 видно, что РСТ-данные, полученные для чистого V из экспериментальных данных, оказались очень близки к справочным [14, 28]. Также можно заметить выполнение закона Сивертса для РС-изотерм чистого ванадия в области разбавленных растворов ($H/M < 0,05$):

$$C = K_V \sqrt{P}, \quad (1)$$

где K_V – константа Сивертса для чистого V. При $H/M \geq 0,05$ происходит отступление от закона Сивертса РС-изотерм для чистого ванадия в виде снижения наклона изотерм. Снижение наклона более выражено при уменьшении температуры, а при температуре ниже 150 °C изотерма переходит в горизонтальное плато, поскольку образуется гидридная фаза, сосуществующая с фазой твердого раствора водорода [13, 14]. При $H/M > 0,4$ наклон изотерм резко возрастает и с увеличением C асимптотически приближается к максимуму содержания водорода в ванадии в α -фазе $(H/M)_{\max}$ [14, 28].

В соответствии с представленными РС-данными (см. рис. 1) для сплавов V–Fe равновесная концентрация растворенного водорода также подчинялась закону Сивертса:

$$C = K_{V-xFe} \sqrt{P}, \quad (2)$$

где K_{V-xFe} – константа растворимости водорода в сплавах V–xFe. Обращает на себя внимание особенность растворения водорода в указанных сплавах: закон Сивертса выполняется до значительно больших концентраций, чем в случае чистого ванадия. Как можно заметить на рис. 1, чем выше концентрация Fe, тем для большего значения Н/М выполним закон Сивертса, а при концентрации Fe более 7,1 % закон Сивертса справедлив для $H/M \approx 0,3$ (см. рис. 1, а–д). Схожая особенность поведения растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V была описана не только для Fe [15], но и для других легирующих элементов: Pd [12,19], Ti и Nb [16], Cr [16,19] и Al [19].

Предельная концентрация растворенного водорода

Как уже было сказано в п. 3.1, наклон РС-изотерм резко возрастает при $H/M > 0,4$, и дальнейшее увеличение C при росте давления замедляется до тех пор, пока не будет достигнут уровень насыщения водорода в ванадии (в α -фазе) $(H/M)_{\max} \approx 0,7$ ([14], рис. 1). На рис. 1 (особенно при температуре 250 и 300 °С) обращает на себя внимание рост наклона РС-изотерм для сплавов V–xFe (за исключением сплава с содержанием ванадия 13,1 ат. %), стремящихся к $(H/M)_{\max}$ для чистого ванадия при росте давления. Это дает право полагать, что, даже несмотря на значительное снижение растворимости при легировании V с Fe, уровень $(H/M)_{\max}$ сохраняется одинаковым как для чистого V, так и для сплавов V–xFe. Точно такой же феномен наблюдался и для сплавов V–Pd [12].

Температурная зависимость константы растворимости

На рис. 2 построены аррениусовские зависимости константы растворимости для исследованных сплавов V–xFe ($x = 3,5; 4,0; 7,1; 8,8$ и $13,1$ ат. %) и чистого ванадия. Зависимости были построены на основании РС-изотерм, представленных на рис. 1 в том диапазоне давлений, где выполняется закон Сивертса.

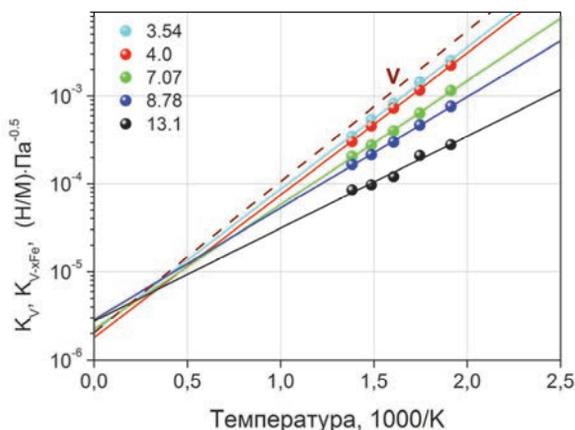


Рис. 2. Температурные зависимости констант Сиверта для сплавов V–xFe, и чистого ванадия [14]. Содержание железа в сплаве x измеряется в ат. %

В аррениусовском масштабе зависимости констант растворимости K_{V-xFe} от температуры могут быть аппроксимированы прямыми линиями во всем диапазоне исследованных температур (250–450 °C) для всех исследованных сплавов. Это означает, что константы растворимости подчиняются уравнению Вант-Гоффа

$$K_{V-xFe} = K_{V-xFe}^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xFe}}{RT}\right),$$

где K_{V-xFe}^* – предэкспоненциальный фактор, ΔH_{V-xFe} – энтальпия растворимости водорода. Соответственно K_{V-xFe}^* и ΔH_{V-xFe} найдены экстраполяцией к $1/T = 0$. Следует обратить внимание на то, что аррениусовские графики для всех исследованных сплавов V–xFe пересекают ось K_{V-xFe} очень близко друг к другу и точки их пересечения почти совпадают с аррениусовским графиком растворимости водорода в чистом ванадии. Это означает, что предэкспоненциальный множитель для всех исследованных сплавов K_{V-xFe}^* почти равен предэкспоненциальному фактору для чистого ванадия K_V^* . Таким образом, константа растворимости сплавов V–xFe отличается от константы растворимости чистого ванадия практически только за счет изменения энтальпии растворимости. Такая же независимость предэкспоненциального множителя константы растворимости от легирующего элемента наблюдалась в работе [15] для сплавов V–Fe, а также для сплавов V–Pd [12, 19], V–Cr [18, 19] и V–Al [19].

Таким образом, с точностью наших экспериментальных результатов мы можем заключить, что $K_{V-xFe}^* = K_V^*$ и константа растворимости водорода во всех исследованных сплавах V–xFe может быть выражена уравнением

$$K_{V-xFe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xFe}}{RT}\right). \quad (3)$$

Зависимость энтальпии растворимости от содержания Fe

На рис. 3 представлена зависимость энтальпии растворимости водорода ΔH_{V-xFe} от концентрации Fe, полученная из аррениусовских графиков (см. рис. 2), а также сравниваются энтальпии растворимости для сплавов замещения V-xCr, V-xAl, и V-xPd, построенные на основании данных Петерсона и Нельсона [16], Сузуки и Юкавы [19], Алимова и др. [12] соответственно. Обращает на себя внимание почти линейная зависимость роста энтальпии растворимости от процента легирующего элемента. Кроме того, из рис. 3 видно, что Pd и Fe почти эквивалентно и существенно сильнее других элементов влияют на рост энтальпии растворимости.

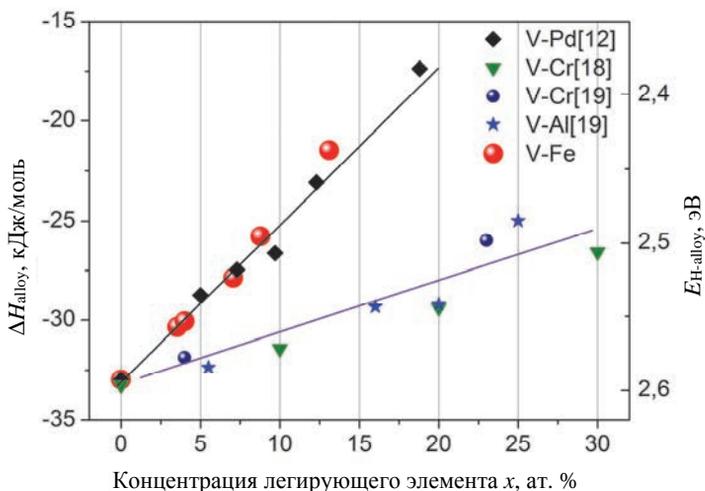


Рис. 3. Зависимость энтальпии растворимости водорода ΔH_{V-xMe} и энергии связи атома H с атомом металлической решетки $E_{H-V-xMe}$ в сплавах замещения V-xFe, V-xPd [12], V-xCr [16, 19] и V-xAl [19] от концентрации легирующего элемента в сплаве

Таким образом, энтальпия растворимости ΔH_{V-xFe} может быть представлена как

$$\Delta H_{V-xFe} = \Delta H_V + q_{V-xFe}x, \quad (4)$$

где ΔH_V – энтальпия растворимости водорода в чистом V, а q_{V-xFe} – коэффициент эффективности легирования Fe. Из представленных на рис. 3 данных можно вычислить значение данного коэффициента:

$$q_{V-xFe} = 0,81 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат. \%}} \right]. \quad (5)$$

Тогда (3) и (4) могут быть преобразованы в одно выражение:

$$K_{V-xFe} = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-xFe}}{RT} x\right) = K_V \exp\left(-\frac{0,81 \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{ат. \%}} \right]}{RT}\right), \quad (6)$$

т. е. константа растворимости водорода экспоненциально снижается с ростом концентрации Fe, и чем ниже температура, тем больше разница между K_{V-xFe} и K_V (это также заметно на рис. 2).

Обсуждение результатов

Влияние Fe на растворимость водорода в ванадии

На рис. 3 обращает на себя внимание линейная зависимость роста энthalпии растворимости водорода в ОЦК-сплавах замещения V от концентрации легирующего элемента для всех легирующих элементов ($V-xFe$, $V-xPd$, $V-xCr$ и $V-xAl$). Исходя из этого, уравнение (4) можно обобщить для всех перечисленных сплавов:

$$\Delta H_{V-xMe} = \Delta H_V + q_{V-xMe} x, \quad (7)$$

где q_{V-xMe} – коэффициент, показывающий эффективность влияния элемента на рост энthalпии растворимости водорода (может быть найден для любых из перечисленных на рис. 3 элементов).

В то же время предэкспоненциальный множитель константы Сиверта для бинарных ОЦК-сплавов ванадия K_{V-xMe}^* практически не зависит от легирующего элемента x как для $V-xFe$ (раздел 3.3) [12], так и для других ванадиевых сплавов $V-xPd$ [12, 19], $V-xCr$ [18, 19] и $V-xAl$ [19]. Следовательно, можно предположить, что K_{V-xMe}^* практически равен K_V^* :

$$K_{V-xMe}^* = K_V^*. \quad (8)$$

Далее, учитывая выражения (7) и (8), константу растворимости для бинарных сплавов ванадия (6) можно представить в общем виде:

$$K_{V-xMe}^* = K_V \exp\left(-\frac{q_{V-xMe}}{RT} x\right). \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что снижение константы растворимости происходит по экспоненциальному закону в зависимости от процента содержания легирующего элемента x . Эта зависимость константы растворимости от ко-

личества легирующего элемента достаточно хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4). Fe имеет равную эффективность с Pd, который был ранее обнаружен как легирующий элемент с самым сильным влиянием на растворимость водорода в ванадии [12]. Сузуки и др. [15, 19] выявили аналогичные результаты эффективности влияния Fe и Pd на растворимость водорода в ванадии. Хотя Fe и Pd имеют различные атомные радиусы и химические свойства и сродство к водороду у этих металлов сильно отличается, однако как ингибиторы водорода в бинарных ванадиевых сплавах они равносильны (см. рис. 4). Тот же неожиданный результат можно заметить у таких разных по химическим свойствам металлов, как Al и Cr: они почти одинаково влияют на растворимость водорода в бинарных ванадиевых сплавах (см. рис. 3, 4) [19, 20]. Было бы интересно получить объяснение этих экспериментальных результатов в терминах квантово-химических концепций.

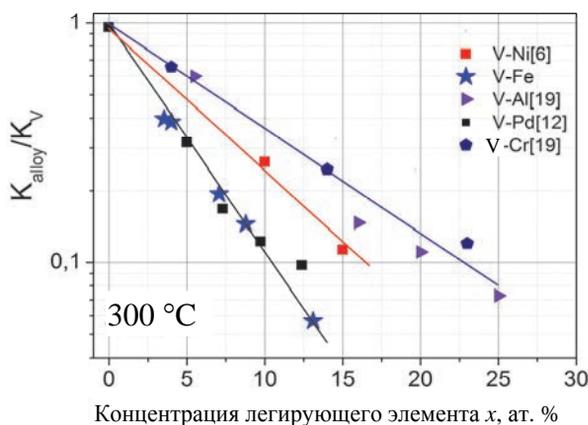


Рис. 4. Способность Fe и других легирующих элементов подавлять растворимость водорода в ванадии при 300 °C. Данные для V-xFe получены из экспериментальных РСТ-графиков (см. рис. 1), данные для сплавов V-xPd, V-xNi, V-xAl, и V-xCr рассчитаны из литературных источников

Если говорить о величине химической связи атома водорода в решетке металла, то растворенный атом водорода находится в сильной химической связи с металлом E_{H-V} (например, для ванадия $E_{H-V} \approx 2,6$ эВ для одного атома водорода). Легирование ванадия мало изменяет значение E_{H-V} , но сильно влияет на энтальпию растворения водорода ΔH_V (см. рис. 3), так как ΔH_V есть разность между энергией связи атомов водорода в свободной молекуле H_2 и энергией связи в металлической решетке [12].

Большое практическое значение имеет способность Fe подавлять растворимость водорода в ванадии, поскольку это позволяет изготавливать мембраны из сплавов ванадия без содержания Pd в материале мембраны [10] (палладий будет использоваться только как каталитический слой).

«Глобальный» эффект легирования

Предполагая, что константа растворимости в бинарных ОЦК-сплавах ванадия выражается законом Вант-Гоффа, а также принимая во внимания выражение (8), уравнение (3) можно записать в виде

$$K_{V-xMe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_{V-xMe}}{RT}\right). \quad (10)$$

Уравнение (10) означает, что легирование ванадия перечисленными выше металлами влияет на константу растворимости только за счет изменения энтальпии растворимости ΔH_{V-xMe} , тогда как предэкспоненциальный множитель остается близким по значению к предэкспоненциальному множителю чистого ванадия K_V^* .

В решетке чистого ванадия и его ОЦК-сплавах замещения растворенный водород располагается в междоузлиях решетки, чаще всего в тетрапорах. Предположим, что в сплаве имеется M число элементарных ячеек с доступными местами для водорода. Поскольку мы имеем дело со сплавом, то в состав элементарной ячейки с растворенным водородом может входить легирующий элемент. Рассмотрим для упрощения сплав, содержащий только два типа элементарных ячеек: ячейки, образованные только атомами хозяина решетки (их доля в сплаве f (h -тип)), и ячейки, имеющие примесный атом (их доля в сплаве, соответственно, $1 - f$ (α -тип ячеек)). Следовательно, в сплаве число ячеек h -типа или α -типа будет равно Mf и $M(1 - f)$ соответственно. Теоретические расчеты современных квантово-химических моделей для описания поведения водорода в неупорядоченных ОЦК-сплавах согласуются с данным представлением [26, 29].

Обозначим энтальпию растворения водорода в ячейках h -типа и α -типа как ΔH_h и ΔH_α соответственно. Поскольку легирующий элемент подавляет растворимость, то логично предположить, что

$$\Delta H_h < \Delta H_\alpha, \quad (11)$$

а, значит, водороду энергетически более выгодно находится в ячейке h -типа. В теоретических работах можно также встретить подобное описание [19, 24, 26, 29].

Если это имеет место, покажем, что предэкспоненциальный множитель (в данном случае K_{V-xMe}^*) должен значительно снижаться с ростом содержания легирующего элемента (обозначим количество легирующего элемента x). Таким образом, предположение (11) хоть и является логичным, но противоречит экспериментальным результатам, выраженным уравнениями (3), (8) и (10).

В условиях термодинамического равновесия, когда мы рассматриваем область разбавленных растворов для ОЦК-сплава, концентрации растворенного водорода в ячейках h -типа и α -типа рассчитываются как

$$\frac{H_h}{M_h} = K_h \sqrt{P} = K_h^* \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (12)$$

$$\frac{H_\alpha}{M_\alpha} = K_\alpha \sqrt{P} = K_\alpha^* \exp\left(\frac{\Delta H_\alpha}{RT}\right) \cdot \sqrt{P}, \quad (13)$$

где H_h и H_α – число атомов водорода, абсорбированного в ячейках h -типа и α -типа; K_h и K_α , K_h^* и K_α^* являются энтропийными множителями в ячейках h -типа и α -типа; ΔH_h , как и ΔH_α , – энтальпии растворения водорода в данных типах ячеек соответственно.

Предположим, что парциальные концентрации C_h и C_α являются отношениями числа атомов водорода в ячейках h -типа и α -типа к общему числу атомов M металла в сплаве:

$$C_h \equiv \frac{H_h}{M}, \quad C_\alpha \equiv \frac{H_\alpha}{M} \quad (14)$$

Поскольку $M_h = Mf$ и $M_\alpha = M(1-f)$, C_h и C_α можно переписать в виде

$$C_h = \frac{H_h}{M_h} f, \quad C_\alpha = \frac{H_\alpha}{M_\alpha} (1-f), \quad (15)$$

общая же равновесная концентрация растворенного водорода в бинарном ОЦК-сплаве есть сумма концентраций растворенного водорода в обоих видах ячеек:

$$C = C_h + C_\alpha. \quad (16)$$

Принимая во внимание отсутствие физических причин для изменения предэкспоненциального множителя K_h^* и K_α^* в рассматриваемом сплаве, получим

$$K_h^* \approx K_\alpha^* \approx K_v^*. \quad (17)$$

С учетом уравнений (12)–(15) и уравнения (17) выражение (16) можно записать как

$$C = K_v^* \left[f \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) + (1-f) \exp\left(\frac{\Delta H_\alpha}{RT}\right) \right] \sqrt{P}. \quad (18)$$

Из предположения (11) следует, что растворенному водороду энергетически невыгодно находится в ячейке α -типа: атомы водорода с большей вероятностью будут занимать ячейки h -типа, поэтому уравнение (18) можно переписать как

$$C = K_v^* \cdot f \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \sqrt{P}. \quad (19)$$

Доля ячеек h -типа f в бинарном ОЦК-сплаве может быть выражена из соотношения

$$f = 1 - xr, \quad (20)$$

где x – концентрация легирующих атомов, выраженная в атомных долях (Fe/M); r – число элементарных ячеек, окружающих легирующий атом. Поскольку r значительно меньше 1, увеличение x приведет к значительному снижению произведения $K_v^* - f$ в уравнении (19). Это противоречит экспериментальным результатам (см. уравнения (8) и (10)). Единственный способ сопоставить уравнение (18) с эмпирически найденными уравнениями (8) и (10) – поставить знак равенства в выражении (11):

$$\Delta H_h = \Delta H_\alpha, \quad (21)$$

затем уравнение (18) выразить в виде

$$C = K_v^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_h}{RT}\right) \sqrt{P}, \quad (22)$$

которое будет полностью аналогично уравнению (10), если записать равенство $\Delta H_h = \Delta H_{V-xMe}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что уравнения (8) и (10) содержат нетривиальный экспериментальный факт: предэкспоненциальный множитель константы растворимости не зависит от содержания и вида легирующего элемента. Это означает, что все междоузельные места в сплаве равновероятно могут быть заняты растворенными атомами водорода (уравнение (21)).

В работе [17] утверждается, что добавление V значительно снижает предэкспоненциальный множитель константы растворимости при растворении водорода в бинарных ГЦК-сплавах $Pd-V$ (т. е. примесные атомы локально влияют на энергию абсорбированных атомов водорода). В случае бинарных ОЦК-сплавов ванадия примесные атомы не влияют «локально» на энергетическое состояние абсорбированного водорода. Наоборот, неоднородный материал – сплав ванадия – ведет себя как «однородный» с точки зрения растворимости водорода (уравнения (21), (22)). «Однородность» сплава для абсорбированного в нем водорода может означать неизменность предельной концентрации водорода C_{\max} в α -фазе твердого раствора как для системы $V-xMe-H_2$, так и для $V-H_2$ (для которого $(H/M)_{\max} \approx 0,7$ (см. рис. 1) [12, 14, 28]). В разделе 3.2 РС-изотермы для сплавов $V-xFe$ демонстрируют справедливость данного предположения, особенно это заметно для низколегированных сплавов. Следует обратить внимание еще на одну особенность поведения РС-изотерм: они остаются прямыми в двойном логарифмическом масштабе, и их наклон практически не меняется вплоть до достижения уровня C_{\max} (дополнительное доказательство неизменности числа мест для абсорбированного водорода в сплаве). «Однородность» сплава для растворения водорода имеет неожиданный результат: атом H не «чувствует» нарушения регулярной решетки чужеродным атомом, и тем более неожиданно, что свойства этого чужеродного

атома не имеют значения [6, 12, 19]. Еще более неожиданным является то, что в ванадии Fe и Pd примерно одинаково подавляют растворимость, являясь химически настолько разными по отношению к водороду. То же самое можно сказать про Al и Cr (см. рис. 3).

Вместе с вопросом о неизменности энтальпии растворимости водорода в элементарных ячейках с различным элементарным составом возникает вопрос о причине роста энтальпии (см. рис. 3, уравнения (4) и (5)). Возможно, это объясняется механическими воздействиями легирующего атома на решетку ванадия: объем легирующего атома больше или меньше объема атома-хозяина решетки («объемный коэффициент» [19, 22, 29]). Однако атомы Pd и Al имеют примерно одинаковый объем, но совершенно по-разному влияют на энтальпию растворимости, не влияя на предэкспоненциальный множитель [29]. Другим фактором, влияющим на изменение ΔH_{V-xMe} , является изменение электронной структуры при легировании. Согласно Фукаи [30] энтальпия растворения водорода в неупорядоченных сплавах металлов IV–VI в основном определяется объемной электронной структурой.

Было бы интересно получить теоретическую интерпретацию для квантово-химического описания столь неожиданных результатов, особенно получить квантово-химическое объяснение для описания «глобального» эффекта легирования.

К сожалению, современные расчеты и представления квантовой химии дают противоречивые результаты. В работах [19, 24, 29] утверждается, что тетрапоры, содержащие легирующий элемент, который подавляет растворимость, энергетически менее выгодны для атома водорода, чем тетрапоры с атомами хозяина решетки, если говорить о ванадиевых сплавах. Особое внимание стоит уделить работе [24]: согласно ее расчетам энтальпия растворимости водорода ΔH в тетрапоре без примесного атома ниже, чем в тетрапоре с примесным атомом (Mo, W, Co, Pd и Ru), а в тетрапоре, содержащей Pd, энтальпия вообще положительна. Учитывая, что легирующий атом присутствует также и в смежных тетрапорах ОЦК-решетки, это означает, что даже несколько процентов легирующего элемента заметно снизят растворимость.

В результате предэкспоненциальный множитель константы растворимости K_{V-xMe}^* и максимально достижимая концентрация твердого раствора C_{max} должны быть намного ниже, чем в чистом ванадии. Однако K_{V-xMe}^* и C_{max} не изменяются, когда ванадий легируется Fe (см. рис. 1, 2, уравнение (3)), Pd [12, 19], а также Al и Cr [19].

Заключение

Растворимость водорода была исследована в бинарных ОЦК-сплавах замещения V–Fe. Fe подавляет растворимость водорода в ванадии сильнее других исследованных элементов, за исключением Pd, что делает сплавы V–Fe наиболее подходящими для производства мембран на основе ванадия. Рост

содержания железа в сплаве приводит к смещению границы соотношения Н/М в той области, где раствор водорода в ванадии может считаться разбавленным. Для концентраций $\text{Fe} \geq 8,8$ ат. % закон Сиверса выполняется вплоть до концентраций $\text{H/M} \approx 0,3$. Это явление добавляет преимущества мембранным применениям замещающих сплавов V–Fe.

По способности подавлять растворимость водорода в ванадиевых ОЦК-сплавах Fe сравнимо с Pd, несмотря на значительные различия атомных характеристик этих металлов. Этот факт еще предстоит объяснить с позиции квантовой химии.

Другим открытым вопросом для квантовой химии является неоднократно повторяющийся экспериментальный факт: константа растворимости при легировании изменяется преимущественно из-за изменения энтальпии растворения водорода, в то время как предэкспонента константы растворимости практически неизменна. Это означает, что легирование влияет «глобально» на всю электронную структуру металла, приводя к равновероятному заполнению атомами водорода междоузельных участков независимо от содержания легирующих элементов. Другим аргументом в пользу «глобальной» модели является предельная концентрация растворенного водорода в α -фазе в ОЦК-решетке ванадия, которая не меняется при легировании. Эти результаты противоречат современным квантово-химическим расчетам, указывающим на «локальную» модель влияния легирования: легирующий атом блокирует доступные места для водорода в ближайшем окружении (это кажется разумным, но не подтверждается экспериментальными данными).

Благодарность

Авторы благодарят г-на И. П. Григориади за техническую помощь в эксперименте и д-ра С. Н. Петрова за анализ сплавов.

Список литературы

1. Moss T. S., Peachey N. M., Show R. C., Dye R. C. Multilayer metal membranes for hydrogen separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1998. Vol. 23 (2). P. 99–106 [doi: 10.1016/S0360-3199(97)00030-X].
2. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Livshits A. I. Pd-V-Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability // *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 457. P. 103–112 [doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.053].
3. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. V-W alloy membranes for hydrogen purification // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 881–884 [doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.161].

4. Alimov V. N., Hatano Y., Busnyuk A. O., Livshits D. A., Notkin M. E., Livshits A. I. Hydrogen permeation through the Pd-Nb-Pd composite membrane: surface effects and thermal degradation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36. P. 7737–7746 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.016].
5. Yang J. Y., Nishimura C., Komaki M. Preparation and characterization of Pd-Cu/V-15Ni composite membrane for hydrogen permeation // *J. Alloys Compd*. 2007. Vol. 431. P. 180–184 [doi: 10.1016/j.jallcom.2006.05.120].
6. Nishimura C., Komaki M., Amano M., Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // *Mater. Trans*. 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [doi: 10.2320/matertrans1989.32.501].
7. Paglieri S. N., Wermer J. R., Buxbaum R. E., Ciocco M. V., Howard B. H., Morreale B. D. Development of membranes for hydrogen separation: Pd coated V-10Pd // *Energy Mater*. 2008. Vol. 3. P. 169–176 [doi: 10.1179/174892409X427931].
8. Luo W., Ishikawa K., Aoki K. High hydrogen permeability in the Nb-rich Nb-Ti-Ni alloy // *J. Alloys Compd*. 2005. Vol. 407. P. 115–127 [doi: 10.2320/matertrans.46.1026].
9. Dolan M. D., Song G., McLennan K. G., Kellam M. E., Liang D. The effect of Ti on the microstructure, hydrogen absorption and diffusivity of V-Ni alloy membranes // *J. Membr. Sci*. 2012. Vol. 415–416. P. 320–327 [doi: 10.1016/j.memsci.2012.05.012].
10. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Kolgatin S. N., Kuzenov S. R., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Extraction of ultrapure hydrogen with V-alloy membranes: From laboratory studies to practical applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. N 29. P. 13318–13327 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.121].
11. Livshits A. I., Notkin M. E. Superpermeability of a niobium membrane with respect to hydrogen atoms and ions // *Sov. Tech. Phys. Lett*. 1981. Vol. 7, Issue 8. P. 605.
12. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.122].
13. Schober T., Vanadium-, niobium- and tantalum-hydrogen // *Solid State Phenom*. 1996. Vol. 49–50. P. 357–422 [doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.49-50.357].
14. Fromm E., Gebhardt E. *Gase und Kohlenstoff in Metallen*. – Berlin: Springer, 1976.
15. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Quantitative evaluation of hydrogen solubility and diffusivity of V-Fe alloys toward the design of hydrogen permeable membrane for low operative temperature // *Mater. Transactions*. 2016. Vol. 57, N 10 P. 1823–1831 [doi: 10.2320/matertrans.MAW201604].
16. Peterson D. T., Nelson S. O. Isopiestic solubility of hydrogen in vanadium alloys at low temperatures // *Mater. Transactions*. 1985. Vol. 16A. P. 367–74.

17. Sakamoto Y., Kajihara K., Ono E., Baba K., Flanagan T. Hydrogen solubility in palladium-vanadium alloys // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 165. P. 67–81 [doi: 10.1524/zpch.1989.165.Part_1.067].
18. Lynch F., Reilly J., Millot F. The absorption of hydrogen by binary vanadium-chromium alloy // *J. Phys. Chem. Solids.* 1978. Vol. 39. P. 883–890.
19. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative evaluations of hydrogen diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) alloy membranes based on hydrogen chemical potential membranes // *Membranes.* 2021. Vol. 11(67). P. 1–20 [doi: 10.3390/membranes 11010067].
20. Suzuki A., Yukawa H., Ijiri S., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Alloying effects on hydrogen solubility and hydrogen permeability for V-based alloy membranes // *Mater. Transactions.* 2015. Vol. 56, N 10. P. 1688–1692 [doi: 10.2320/matertrans.MAW201511].
21. Burch R., Lewis F. A. The form of the interaction between palladium and hydrogen // *Platin. Met. Rev.* 1971. Vol. 15. P. 21–25.
22. Burch R., Francis N. B. Pressure-composition-temperature relationships in niobium alloy-hydrogen systems // *J. Less-Common. Met.* 1976. Vol. 49. P. 371–384.
23. Dolan M. D., Kellam M. E., Mclennan K. G., Liang D., Song G., Hydrogen transport properties of several vanadium-based binary alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 9794–9799 [doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.073].
24. Young-Su L., Chuying Q., Fleury E., Young W., Jae-Hyeok Shim C. Role of alloying elements in vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // *J. Membr. Sci.* 2012. Vol. 423–424. P. 332–341 [doi: 10.1016/j.memsci. 2012. 08.034].
25. Xingming Z., Jianfeng T., Deng L., Huiqiu D., Shifang X., Wangyu H. Effects of solute size on solid-solution hardening in vanadium alloys: a first-principles calculation // *Scripta Materialia.* 2015. Vol. 100. P. 106–109 [doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.01.006].
26. Jiayao Q., Zhongmin W., Dianhui W., Feng W., Xiaofeng Y., Zhong Y., Chao-hao H., Huaiying Z. First-principle investigation of hydrogen solubility and diffusivity in transition metal-doped vanadium membranes and their mechanical properties // *J. of Alloys and Compounds.* 2019. Vol. 805. P. 747–756 [doi: 10.1016/j. jallcom.2019.07.063].
27. Smith J. F., Carlson O. N., Nash P. The Ni-V (nickel-vanadium) system // *Bull Alloy Phase Diagrams.* 1982. Vol. 3. P. 342–348 [doi: 10.1007/BF02869306].
28. Meuffels P. // *KFA Nuclear Research Centre Juelich.* 1986. № 2081.
29. Yanli L., Wang Y., Wang Yi., Gao M., Chen Y., Chen Z. First-principles study on the mechanical, thermal properties and hydrogen behavior of ternary V-Ni-M alloys // *J. of Mater. Sci. & Tech.* 2021. Vol. 70. P. 83–90 [doi: 10.1016/j.jmst.2020.08.010].
30. Fukai Y. The metal-hydrogen system // *Basic Bulk Properties.* 2005 [doi: 10.1007/3-540-28883-X].

СЕКЦИЯ 2

**ВЛИЯНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
НА СВОЙСТВА КОНСТРУКЦИОННЫХ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_64

Влияние водорода на механические свойства титанового сплава ВТ9

И. П. Максимкин, И. Е. Бойцов, И. Л. Малков

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

Исследовано влияние воздействия газообразного водорода на характеристики механических свойств и структуру жаропрочного двухфазного титанового сплава ВТ9. Приведены результаты испытаний на растяжение стандартных цилиндрических образцов как в среде водорода, так и в инертной среде при давлении 80 МПа в интервале температур 20-600 °С. Показано, что сплав ВТ9 устойчив в среде водорода при давлениях до 80 МПа и температурах до 400 °С в течение времени до двух часов.

Введение

Рекомендации по применению титановых сплавов в среде газообразного водорода хотя и имеются [1], но они достаточно скудны и противоречивы, что и отражено в монографии Б. А. Колачева [2].

Как известно, титан интенсивно поглощает водород с образованием дисперсных или пластинчатых выделений гидридов при резком снижении ударной вязкости. При этом водород до появления гидридных выделений в довольно широком интервале концентраций не оказывает существенного влияния на предел прочности и текучести титановых сплавов [3]. Динамика насыщения водородом и его концентрационное распределение в титановых сплавах, помещенных в газообразный водород, существенно зависят от их химического состава, состояния поверхности, температурно-временных параметров наводороживания. При этом влияние поверхностных окисных пленок значительно: чем выше температура их образования, тем меньше скорость поглощения водорода [4].

Цель настоящей работы – определение температурно-временного интервала применимости титанового сплава ВТ9 в среде газообразного водорода путем сравнения характеристик его механических свойств в среде водорода и гелия при давлении 80 МПа в интервале температур 20–600 °С после их выдержки в соответствующих средах в течение 5 и 120 минут.

Методика исследований

Исследования влияния воздействия водорода на механические свойства жаропрочного двухфазного сплава ВТ9 (Ti – основа; 5,8–7,0 % Al; 2,8–3,8 % Mo; 1,0–2,0 % Zr; 0,2–0,35 % Si) проводились на стандартных цилиндрических образцах (тип IV, № 9 ГОСТ 1497-84) с диаметром рабочей части 3 мм. Образцы вырезались в продольном направлении из прутка диаметром 30 мм в горячекатаном состоянии. Заготовки образцов подвергались термообработке по режиму: нагрев при 920 ± 7 °С, выдержка (25–30) минут, охлаждение на воздухе; нагрев при 530 ± 7 °С, выдержка 4 ч, охлаждение на воздухе.

Подготовка образцов заключалась в их промывке в спирте этиловом ректифицированном, при этом естественный окисный слой (из-под реза) с поверхностей образцов преднамеренно не удалялся.

Испытания на растяжение в газовых средах проводились на специальной лабораторной установке, принципиальная схема которой приведена в работе [5]. После монтажа образца в камеру высокого давления и ее герметизации установка и ее газовые коммуникации вакуумировались до остаточного давления 10^{-2} мбар, а затем дважды промывались испытательной средой при давлении от 0,5 до 1,0 МПа, после чего опять вакуумировались. После нагрева отвакуумированной камеры с образцом до температуры испытаний в нее напускался газ (водород или гелий) под давлением 80 МПа. Время воздействия газовой среды и температуры на образец до начала его растяжения составляло 5 (кратковременные испытания) или 120 минут. Скорость перемещения подвижной тяги при растяжении составляла 2 мм/мин, что соответствовало начальной скорости деформации образца $2 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. В каждой среде при каждом значении температуры испытывалось по три образца. В работе использовался водород технический с объемной долей примесей не более 0,01 % (марка А ГОСТ 3022-80) и гелий технический (марка Б ТУ 51-940-80). По результатам испытаний определялись следующие механические свойства: временное сопротивление σ_b и условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ (относительная погрешность определения не более $\pm 4,7$ % при доверительной вероятности 0,95), относительное удлинение после разрыва δ и относительное сужение после разрыва ψ (абсолютная погрешность определения не более $\pm 0,1$ % и $\pm 0,4$ % при доверительной вероятности 0,95 соответственно).

Анализ и фотографирование микроструктуры проводились на микроскопе «Neophot 2». Измерение микротвердости осуществлялось в соответствии с ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н и выдержке в течение 15 секунд. На каждом образце измерение микротвердости проводилось в трех точках.

Результаты исследований и их обсуждение

При кратковременных испытаниях образцов на растяжение в среде водорода и гелия при комнатной температуре механические свойства сплава практически совпадают: $\sigma_b = 1130\text{--}1120$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1016\text{--}993$ МПа, $\delta = 14,4\text{--}15,1$ %, $\psi = 36,6\text{--}40,1$ % (рис. 1,а). При 600 °С прочностные характеристики сплава также практически совпадают: $\sigma_b = 504\text{--}562$ МПа, $\sigma_{0,2} = 444\text{--}487$ МПа, однако характеристики пластичности сплава в водороде существенно меньше: $\delta = 17,8$ %, $\psi = 54,4$ % (см. рис. 1,а) по сравнению с испытаниями в гелии ($\delta = 51,8$ %, $\psi = 100$ %). То есть воздействие водорода привело к снижению относительного удлинения примерно на ≈ 66 %, а относительное сужение – на $\approx 45,6$ %.

После двухчасовой выдержки образцов в водороде при давлении 80 МПа в интервале температур 20–400 °С механические свойства сплава незначительно отличаются от аналогичных характеристик, полученных при кратковременных испытаниях в среде водорода. Так, при 400 °С их номинальные значения составляют (рис. 1,б): $\sigma_b = 802$ МПа, $\sigma_{0,2} = 592$ МПа, $\delta = 17,2$ %, $\psi = 59,4$ %; а при кратковременных испытаниях в среде водорода при этой же температуре $\sigma_b = 881$ МПа, $\sigma_{0,2} = 643$ МПа, $\delta = 14,9$ %, $\psi = 50$ %.

Увеличение температуры двухчасовых испытаний до 500 °С приводит к ярко выраженному водородному охрупчиванию сплава вплоть до полного исчезновения пластичности при уровне прочностных характеристик $\sigma_b \cong \sigma_{0,2} = 350$ МПа.

Очевидно, что в принятых условиях испытаний температура 400 °С является той границей, выше которой водородное охрупчивание сплава ВТ9 принимает катастрофический характер, а защитные свойства естественной (из-под резца) окисной пленки не проявляются.

Результаты исследований микротвердости шлифов, а также микроструктуры галтелей образцов, подвергшихся минимальным деформационным воздействиям в процессе их растяжения как в водороде, так и в гелии, представлены на рис. 2 и 3.

Сплав после двойного отжига имеет смешанную глобулярно-пластинчатую структуру и микротвердость $HV_2 3800$ МПа (рис. 2, 3,е).

После кратковременных испытаний в среде водорода при 600 °С и двухчасовых испытаний при 500 °С зафиксированы изменения в структуре и микротвердости сплава. Максимальное увеличение микротвердости вплоть до регистрации микротрещин на микрошлифах произошло в интервале температур 400–500 °С, что указывает на верхнюю температурную границу возможного применения сплава в среде газообразного водорода под давлением 80 МПа в течение времени не более двух часов.

При увеличении до 2000 раз выделений гидридов титана не выявлено ни после кратковременных испытаний при 600 °С (зафиксировано падение микротвердости ниже исходного значения), ни после двухчасовой выдержки при 500 °С. Эти данные вполне согласуются с данными работы [6], в которой отмечается возможность образования когерентно связанных с матрицей гидридов титана, не выявляющихся при металлографическом анализе.

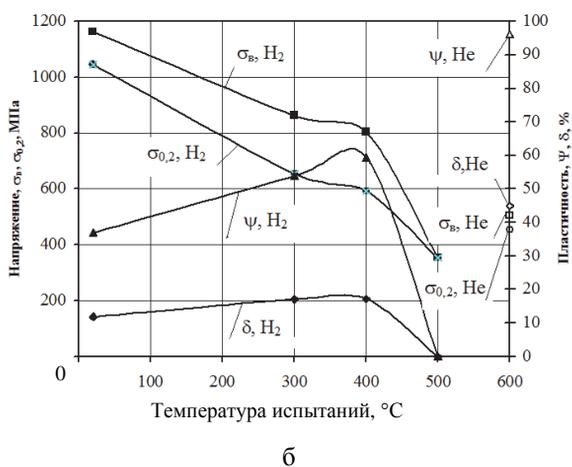
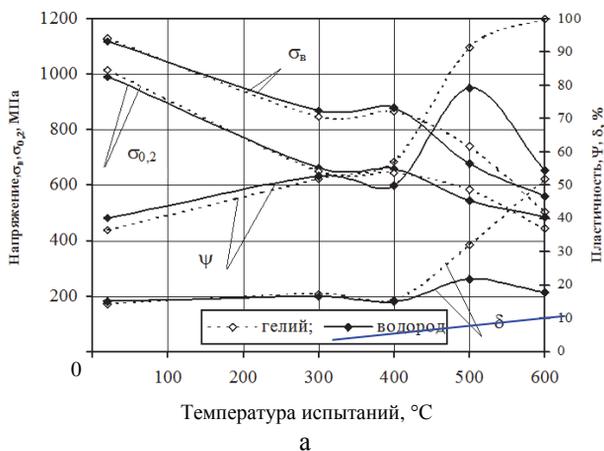


Рис. 1. Зависимость механических свойств сплава ВТ9 при растяжении в среде водорода и гелия при давлении 80 МПа от температуры после предварительной выдержки образцов под давлением среды при температуре испытания: а – в течение 5 минут; б – в течение 120 минут

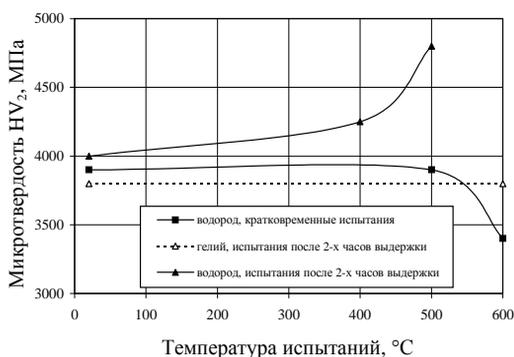


Рис. 2. Микротвердость сплава ВТ9 после испытаний при различных температурах в среде водорода и гелия

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_69

Исследование особенностей накопления дейтерия в бронзе Cu1Cr0,1Zr при тепловом воздействии

Д. С. Дугин¹, Н. П. Бобырь^{1,2}, Д. И. Черкез¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² АО ВНИИНМ им. А. А. Бочвара, Москва

dmitrydugin@gmail.com

В настоящее время главным в мире термоядерным проектом, находящимся на стадии строительства, является ИТЭР. Одновременно продолжается концептуальное проектирование реакторов следующего поколения ДЕМО и ТИН (термоядерный источник нейтронов). Материалы этих термоядерных реакторов должны работать в условиях повышенных тепловых и энергетических нагрузок. В процессе работы термоядерных реакторов важным фактором, влияющим на оборот топлива, является захват изотопов водорода (дейтерия и трития) в конструкционные материалы реактора, воздействующий как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы в целом. В данной работе выполнено исследование насыщенных в дейтерии образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr, а также отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама при различных температурах с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Исследование захвата дейтерия в вышеуказанных образцах осуществлялось на стенде ТДС, находящемся в НИЦ «Курчатовский институт». Выполнен анализ влияния легирующих добавок в сплаве CuCrZr на захват дейтерия. Показано, что в полученных спектрах термодесорбции имеются сдвиг пика выхода дейтерия в область более высоких температур и увеличенный захват дейтерия при росте температуры насыщения образцов в газообразном дейтерии.

Введение

В настоящее время важным проектом в области термоядерной энергетики является международный экспериментальный термоядерный реактор ИТЭР

[1]. Сплав CuCrZr, наряду с бериллием, вольфрамом и сталью, используется в конструкции первой стенки ИТЭР. Во время работы реактора компоненты первой стенки служат физической границей для плазменного шнура и должны обеспечивать необходимый теплоотвод, подвергаясь воздействию ДТ-плазмы (10^{20} – 10^{21} частиц/ $\text{m}^2 \cdot \text{с}$), сверхвысоких нагрузок (2 – 5 МВт/ m^2), нейтронных повреждений до 3 – 4 с.н.а. (рис. 1). Ожидается, что в процессе работы реактора температура элементов из бронзы будет находиться в диапазоне 300 – 350 °С. Несмотря на то, что элементы из бронзы расположены за бериллиевыми и вольфрамовыми материалами, это не исключает взаимодействия с изотопами водорода в газовой фазе как через зазоры между тайлами, так и вследствие их диффузии сквозь материалы. Следует отметить что компоновка первой стенки в ИТЭР исключает взаимодействие бронзы с ионами плазмы.

Эрозия первой стенки под воздействием ионов плазмы приводит к переносу материалов первой стенки и соосаждению вместе с изотопами водорода. Полученные осажденные слои будут основным источником внутрикамерного накопления трития в ИТЭР [3]. ИТЭР как ядерный объект имеет предел безопасного нахождения трития внутри вакуумной камеры в количестве до 700 г. Ограничение связано с рисками выброса трития при возможных авариях.

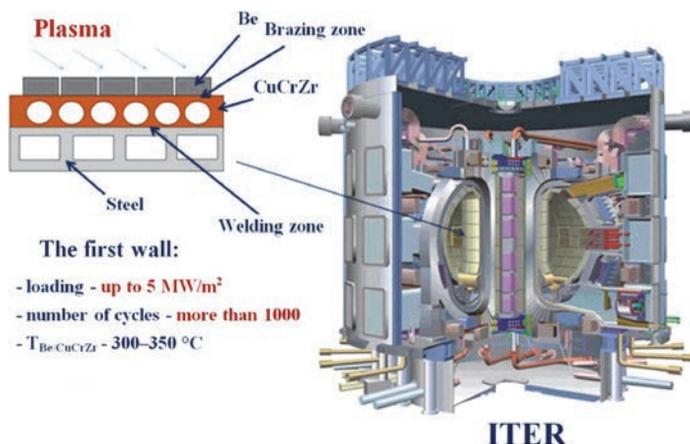


Рис. 1. Схематичное изображение первой стенки ИТЭР [2]

Кроме того, примеси в совместно осажденных слоях, такие как кислород и углерод, или бериллий-вольфрамовые смешанные слои, образующиеся на плитках дивертора, могут оказывать влияние на высвобождение изотопов водорода из слоев, создавая вакантные места для последующего захвата изотопов водорода [4]. Накопление внедренных изотопов водорода (особенно радиоактивного трития) в обращенных к плазме материалах, их обратное газоразделение в плазму и проникновение в систему охлаждения могут влиять как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы.

В данной работе с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) исследовался захват дейтерия в образцы хромциркониевой бронзы CuCrZr трех различных вариаций:

- образцы из отожженного сплава CuCrZr (1);
- образцы из неотожженного сплава CuCrZr (2);
- образцы из отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама W (3).

Пробоподготовка образцов CuCrZr и используемое оборудование

В качестве материала для исследования особенностей накопления дейтерия использовался сплав хромциркониевой бронзы CuCrZr производства «МЕТАПРОМ», химический состав которого указан в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава CuCrZr

Cu	Cr, %	Zr, %	Fe, %	Si, %	O ₂ , %
Основа	0,7202– 0,7482	0,1019– 0,1174	0,0082	0,0020	0,0030

Перед экспериментом образцы проходили пробоподготовку, включающую нарезку исходного листа материала на образцы, шлифование и полировку. Геометрические размеры образцов, получаемых при нарезке, 10×10×1 мм. Для шлифовки и полировки использовалась система пробоподготовки ALLIED MultiPrep для придания поверхности экспериментальных образцов минимальной шероховатости и зеркального блеска.

Для насыщения в дейтерии подготовленных образцов использовался специально сконструированный модуль насыщения. Модуль насыщения состоит из камеры, в которую загружаются требуемые для насыщения образцы, и подключенных к камере термпары для контроля температуры образцов и баратрона для контроля давления в камере. Камера, в свою очередь, соединена с системой откачки, состоящей из форвакуумного насоса и турбомолекулярного насоса, и с баллоном с дейтерием, который подается в камеру при насыщении. Для нагрева камеры используется нихромовый нагреватель.

Насыщение в дейтерии происходило в течение 25 ч при давлении 5 атм. Для трех различных вариаций образцов сплава CuCrZr использовались следующие температуры насыщения:

- для образцов (1) – 350, 400, 450, 500 °С;
- для образцов (2) – 300, 350, 400, 450, 500 °С;
- для образцов (3) – 400 °С.

Для осаждения вольфрамовых покрытий на подготовленные образцы использовалась установка КСПУ (АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»). Установка предназначена для моделирования воздействия мощных плазменных и тепловых потоков, характерных для ТЯР, создает потоки плазмы с энергиями от 0,5–4 МДж/м² с длительностью воздействия около 0,5–1 мс и позволяет моде-

лизовать влияние ИТЭР-подобных ELMов и ослабленных срывов плазмы на материалы защиты термоядерного реактора [5].

Вольфрамовое покрытие осаждалось на отполированные подложки из образцов отожженного сплава CuCrZr в виде продуктов эрозии вольфрамовой мишени, на которой осуществлялось торможение водородной плазмы с примесью аргона. Осаждение продуктов эрозии проводилось в ходе трех серий осаджений, в рамках которых было осуществлено 10, 20 и 27 импульсов («выстрелов») по вольфрамовой мишени. В каждой серии осаднения участвовало 12 образцов, располагающихся на кольцевых держателях, закрепленных на различном удалении от облучаемой вольфрамовой мишени (рис. 2).

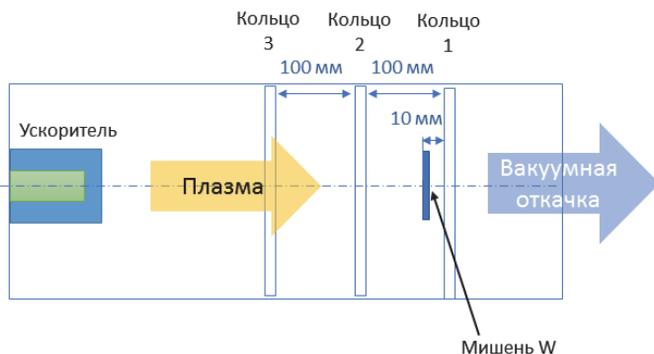


Рис. 2. Расположение кольцевых держателей образцов на установке КСПУ

Ввиду неравномерности напыления слоев вольфрама их толщина была взята по усредненным значениям, полученным в результате измерения на срезе образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа. Разброс измеренных значений толщины слоев вольфрама составляет ± 50 нм. Для данной работы были выбраны пять образцов с различной толщиной напыленных слоев:

- 140 нм (10 импульсов, кольцо 2),
- 180 нм (10 импульсов, кольцо 3),
- 450 нм (10 импульсов, кольцо 1),
- 600 нм (20 импульсов, кольцо 1),
- 670 нм (27 импульсов, кольцо 1).

Анализ экспериментальных данных

После насыщения экспериментальных образцов дейтерием осуществлялся термодесорбционный анализ. Стенд ТДС представляет из себя вакуумную систему, включающую безмасляные форвакуумный и турбомолекулярный насосы, датчики давления, систему вакуум-проводов и вентиляей, а также систему нагрева. Вышеуказанные особенности позволяют поддерживать остаточный вакуум на уровне 10^{-8} – 10^{-9} мбар при температурах нагрева до 1000 °С. Схема стенда ТДС показана на рис. 3.

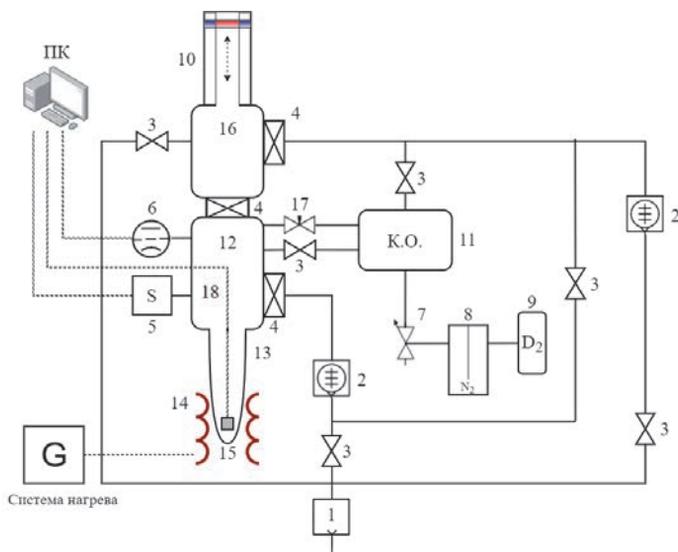


Рис. 3. Стенд ТДС: 1 – форвакуумный насос, 2 – турбомолекулярный насос, 3 – вентиль CF16, 4 – вакуумный затвор CF63, 5 – масс-спектрометр, 6 – ионизационный вакуумметр, 7 – игольчатый натекатель, 8 – азотная ловушка, 9 – баллон с дейтерием, 10 – магнитоввод, 11 – калибровочный объем, 12 – основной объем, 13 – кварцевая колба, 14 – внешний нагреватель, 15 – образец, 16 – загрузочный объем (шлюзовая камера), 17 – калиброванная течь, 18 – термопара

Стенд ТДС предусматривает использование калибровочного объема, который позволяет на основе сравнения полученной функции потока десорбции из материала и потока натекания дейтерия определить точные количества десорбированного дейтерия. Подробно процесс проведения ТДС-анализа с использованием данного стенда приведен в работе [6].

Для проведения эксперимента по ТДС в данной работе была выбрана температура нагрева до 1250 К при скорости нагрева 0,5 К/с.

Экспериментально получены спектры термодесорбции образцов отожженного сплава CuCrZr. Основной вклад в термодесорбцию вносит 4 (D_2) масса. Это связано с тем, что интегральные значения остальных дейтерийсодержащих масс – 3 (HD), 19 (HDO), 20 (D_2O) – меньше в 10 раз по сравнению с 4 (D_2) массой, поэтому все последующие зависимости будут построены на основе этой массы. На рис. 4, помимо полученных в данной работе спектров 4 (D_2) массы из отожженного сплава CuCrZr, представлен результат термодесорбционной спектроскопии чистого Zr при насыщении в дейтерии при температуре 375 °С и давлении 0,2 атм, который был приведен с учетом условий настоящего исследования.

Как показано на рис. 4, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температуры от 750 до 1000 К.

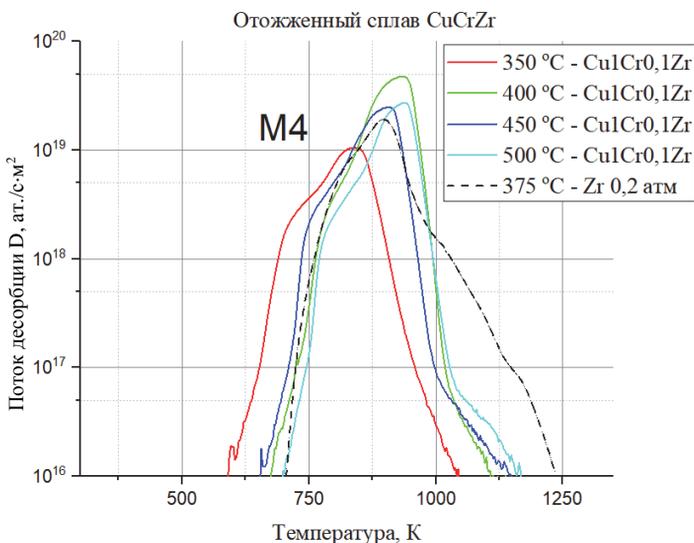


Рис. 4. Спектры термодесорбции M4 (D_2) массы из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 350, 400, 450, 500 °C

В исследовании [7] рассматривался насыщенный в дейтерии сплав CuCrZr, отожженный при различных температурах методом ТДС. Также в [7] выполнен анализ образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что растворенные атомы Zr в сплаве CuCrZr являются основными местами удержания дейтерия. Сделан вывод, что с ростом температуры увеличивается растворимость дейтерия в Zr в сплаве, вследствие чего увеличивается поток десорбции с поверхности. Смещение правого пика термодесорбции в область высоких температур может происходить также при существенном уменьшении коэффициента рекомбинации [8].

Интегрированием спектров в области температур, где осуществлялся линейный нагрев, были получены значения количества атомов D, десорбированных с поверхности образцов отожженного сплава CuCrZr для различных температур насыщения. Данные из работы [9] приведены к условиям настоящего исследования (рис. 5).

В работе [9] также рассматривался сплав отожженного CuCrZr, но насыщение в дейтерии было при 120, 240, 350 °C. Отмечено, что при росте температуры насыщения увеличивается количество десорбирующегося дейтерия при последующей термодесорбционной спектроскопии. Результаты эксперимента настоящей работы согласуются с результатами работы [9], но в данной работе рост числа десорбирующихся атомов D прекращается при 400 °C. Далее накопление дейтерия остается неизменным при увеличении температуры насыщения.

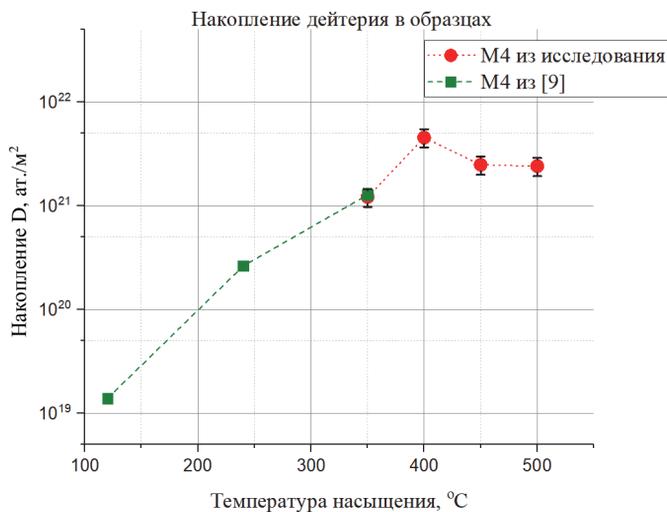


Рис. 5. Накопление дейтерия в образцах из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 350, 400, 450, 500 °C, а также в образцах работы [9] из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 120, 240, 350 °C

Аналогично исследованию образцов из отожженного сплава CuCrZr, были рассмотрены неотожженные образцы. На рис. 6 показаны спектры термодесорбции 4 (D_2) массы из неотожженного сплава CuCrZr при различной температуре насыщения.

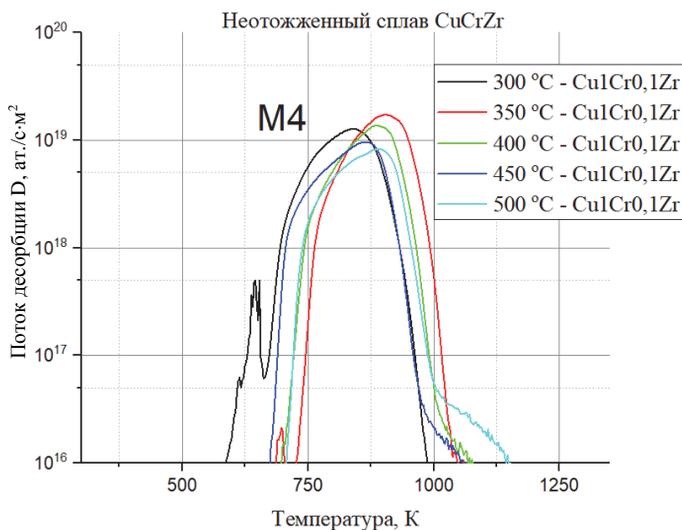


Рис. 6. Спектры ТДС 4 (D_2) массы в образцах из неотожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 300, 350, 400, 450, 500 °C

Как видно из рис. 6, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температур от 750 до 1000 K. Это говорит о том, что при данных температурах с поверхности образцов сплава CuCrZr

активно десорбируется дейтерий. Указанный диапазон температур является наиболее эффективным для полного удаления дейтерия из насыщенных им образцов из сплава CuCrZr в случае, если данный сплав не подвергался отжигу.

На рис. 7 показано накопление атомов дейтерия в случае отожженных и неотожженных образцов сплава CuCrZr в зависимости от температуры насыщения образцов.

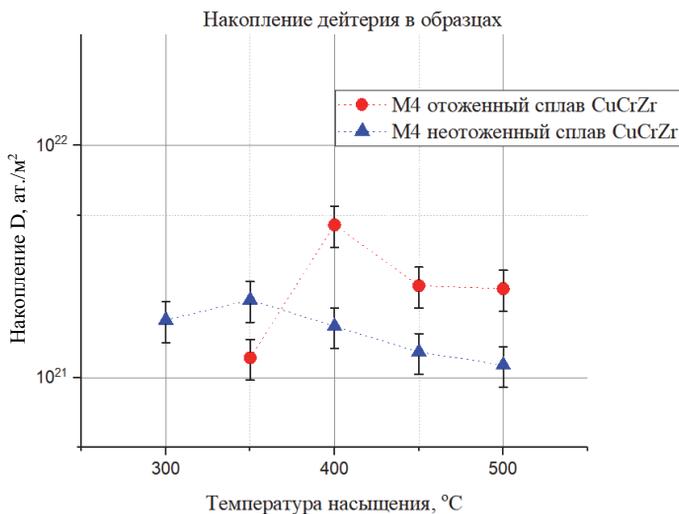


Рис. 7. Накопление дейтерия в образцах из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 300, 350, 400, 450, 500 °C

Как видно из рис. 7, в общем случае в образцах из отожженного сплава CuCrZr накапливается больше дейтерия по сравнению с неотожженным. Также по поведению зависимостей накопления дейтерия от температуры насыщения можно сделать предположение, что с увеличением температуры насыщения уменьшается общее накопление дейтерия в образцах.

Различие в поведении зависимостей накопления дейтерия в образцах из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr можно объяснить, предположив, что в процессе отжига изменяются микроструктура сплава CuCrZr и его свойства, что приводит к увеличенному накоплению дейтерия в объеме рассматриваемых отожженных образцов. Несмотря на увеличенное накопление дейтерия в отожженном сплаве CuCrZr, использование неотожженного сплава нецелесообразно ввиду худших физико-механических свойств (твердость, прочность, пластичность) и эксплуатационных характеристик [10, 11].

В данной работе также исследовались образцы из отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама. На рис. 8 показаны полученные спектры термодесорбции 4 (D₂) при температуре насыщения в дейтерии 400 °C для образцов с разной толщиной вольфрамовых слоев.

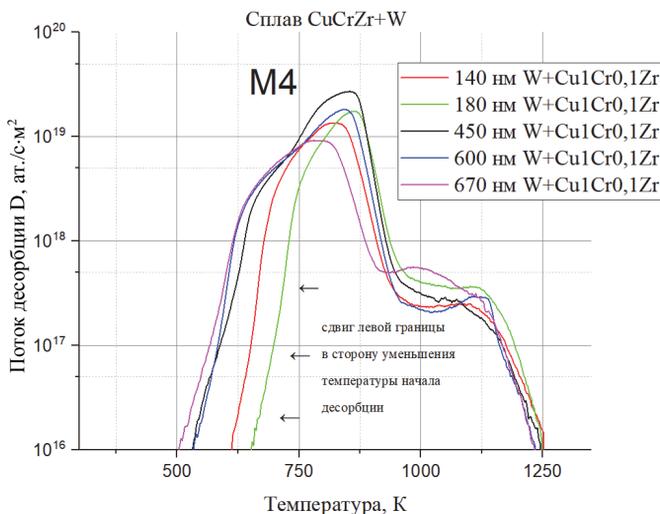


Рис. 8. Спектры ТДС 4 (D_2) массы из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии 400 °C по толщине слоев

Как видно из рис. 8, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температур от 750 до 900 К. Это говорит о том, что при данных температурах с поверхности образцов сплава CuCrZr + W активно десорбируется дейтерий.

Полученные экспериментальные спектры десорбции из сплава CuCrZr с напыленным вольфрамом также показывают, что при увеличении толщины напыленного слоя левая граница профиля температуры начала десорбции сдвигается в сторону уменьшения. На спектрах десорбции при температурах от 950 до 1125 К присутствует дополнительный пик. Сделано предположение, что полученный пик связан с десорбцией дейтерия из вольфрама.

При наложении на график спектров ТДС из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама и результатов предыдущих двух экспериментов (неотожженного и отожженного сплава CuCrZr), а также с учетом того, что на поверхности этих образцов не происходило никаких напылений и толщину напыленного слоя можно принять за нулевую, то прослеживается аналогичная зависимость уменьшения температуры начала десорбции от увеличения толщины напыленного слоя (рис. 9).

Получена интегральная зависимость накопления атомов дейтерия в случае отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама. Для сравнения на рис. 10 показано накопление образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения.

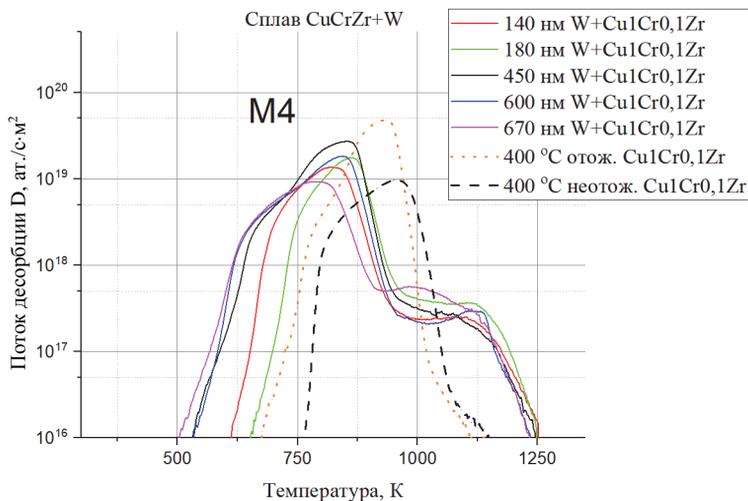


Рис. 9. Спектры ТДС 4 (D_2) массы из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии 400 °С по толщине слоев, а также из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения

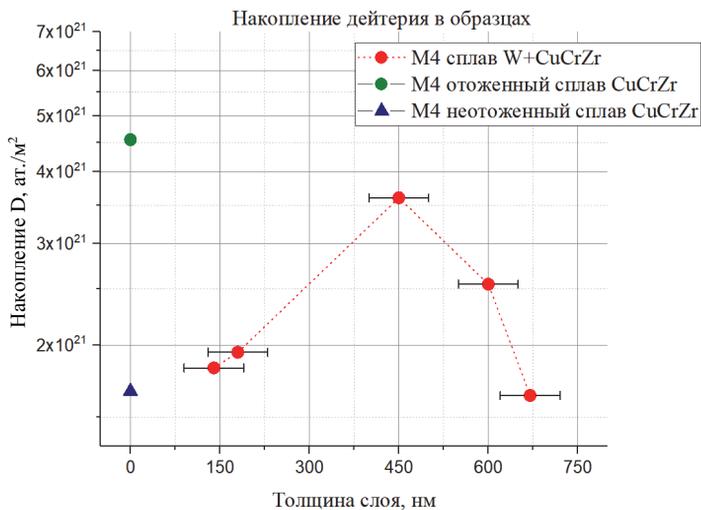


Рис. 10. Накопление дейтерия в образцах из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии 400 °С по толщине слоев, а также из образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения

По итогам исследований можно сделать вывод, что при рассмотрении сплава CuCrZr в качестве конструкционного материала ТЯР и установок следует учитывать столь существенный захват изотопов водорода и искать пути уменьшения количества накопленного трития в материалах перспективных

ТЯР и их дегазации, как показано в работах [12, 13]. Можно сделать предположение о том, что эффекты от нейтронного облучения сделают поведение изотопов водорода в этом материале еще более сложным в связи с созданием новых типов ловушек.

Заключение

Полученные экспериментальные спектры десорбции дейтерия из отожженного и неотожженного сплава бронзы CuCrZr показывают, что в случае отожженной бронзы имеется сдвиг пика термодесорбции в область более высоких температур, увеличенный захват дейтерия, а также наличие дополнительного пика в спектрах десорбции по сравнению с неотожженной бронзой.

Полученные экспериментальные спектры десорбции отожженного сплава CuCrZr показывают, что между собой накладываются два ТДС-пика с максимумами при 750 и 900 К, связанные с десорбцией растворенного в Cu дейтерия и десорбцией дейтерия из Zr соответственно. Показано, что примесь циркония (0,1 %) в сплаве CuCrZr дает основной вклад в накопление изотопов водорода в этом материале [12, 13].

Показано, что напыленные на сплав CuCrZr пленки вольфрама существенно меняют форму термодесорбционного спектра. Наблюдается зависимость температуры начала десорбции дейтерия из образцов в зависимости от толщины вольфрамового слоя. Увеличение толщины напыленного слоя вольфрама приводит к сдвигу левой границы спектра термодесорбции в область низких температур. Также на спектрах присутствует область с дополнительным пиком в области высоких температур, что связано с накоплением дейтерия в вольфрамовом слое. Обоснование поведения зависимости интегрального накопления дейтерия по толщине в настоящее время является поводом для дискуссий.

При текущей конфигурации «первой стенки» термоядерных реакторов и установок необходимо учитывать влияние перенапыляемого вольфрама на накопление изотопов водорода.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 18.11.2021 № 2948).

Список литературы

1. International Thermonuclear Experimental Reactor [Electronic resource]. – <https://www.iter.org>.
2. Kalin B. A., Suchkov A. N., Fedotov V. T. et al. Brazing of Be with CuCrZr-bronze using copper-based filler metal STEMET // Nucl. Mater. and Energy. 2016. Vol. 9. P. 388–393 [doi: 10.1016/j.nme.2016.07.004].

3. Montupet-Leblond F., Corso L., Payet M. et al. // Permeation and trapping of hydrogen in Eurofer-97 // Nucl. Mater. and Energy. 2021. Vol. 29. P. 101062 [doi: 10.1016/j.nme.2021.101062].
4. Likonen J., Koivuranta S., Heinola K. et al. Investigation of deuterium trapping and release in the JET ITER-like wall divertor using TDS and TMAP // Nucl. Mater. and Energy. 2019. Vol. 19. P. 166–178 [doi: 10.1016/j.nme.2019.02.031].
5. Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N. et al. Experimental study of contamination and cleaning of in-vessel mirrors for ITER optical diagnostics on T-10 and QSPA-T facilities // J. of Nucl. Mater. 2013. Vol. 438. P. 1160–1163 [doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.256].
6. Bobyr N. P., Dugin D. S., Mednikov A. A. Studying the deuterium accumulation process in CuCrZr alloy using the thermal desorption spectroscopy method // Bulletin of MPEI. 2021. Vol. 6. P. 31–36 [doi: 10.24160/1993-6982-2021-6-31-36].
7. Liu H. D., Zhou H. S., Wang L. et al. The major trap sites of deuterium in CuCrZr alloy // Nucl. Mater. and Energy. 2020. Vol. 23. P. 100755 [doi: 10.1016/j.nme.2020.100755].
8. Зибров М. С., Шубина А. С., Гаспарян Ю. М., Писарев А. А. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. Вып. 1. С. 32–41 [doi: 10.21517/0202-3822-2015-38-1-32-41].
9. Thi Nguyen L. A., Lee S., Kim J. et al. Desorption dynamics of deuterium in CuCrZr alloy // J. of Nucl. Mater. 2017. Vol. 496. P. 117–123 [doi: 10.1016/j.jnucmat. 2017.09.013].
10. Shueh I C., Chan C. K., Chang C. C. et al. Investigation of vacuum properties of CuCrZr alloy for high-heat-load absorber // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2017. Vol. 841. P. 1–4 [doi: 10.1016/j.nima.2016.10.025].
11. Ivanov A. D., Nikolaev A. K., Kalinin G. M. et al. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys // J. of Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. Part 1. P. 673–676 [doi: 10.1016/S0022-3115(02)01110-8].
12. Obitz C., Öijerholm J., Wikman S. et al. Erosion corrosion of CuCrZr specimens exposed for simulated ITER operational conditions // Nucl. Mater. and Energy. 2016. Vol. 9. P. 261–266 [doi: 10.1016/j.nme.2016.05.001].
13. Temmerman G. De, Baldwin M. J., Anthoine D. et al. Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER // Nucl. Mater. and Energy. 2017. Vol. 12. P. 267–272 [doi: 10.1016/j.nme.2016.10.016].

СЕКЦИЯ 3

**ГИДРИДЫ И ГИДРИДНЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ**

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_82

Никельсодержащие катализаторы для твердофазных источников водорода на основе боргидрида натрия

О. В. Нецкина, О. В. Комова, В. Э. Булаков

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

netskina@catalysis.ru

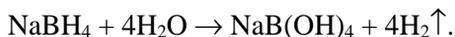
Высокая водородная емкость боргидрида натрия (10,5 масс. %) делает его привлекательным соединением для компактного хранения и получения водорода в полевых условиях. При этом таблетирование гидрида с катализатором обеспечивает начало газогенерации сразу после добавления воды из любого природного источника. В качестве катализаторов используют соединения кобальта, стоимость которых ежегодно растет из-за востребованности в производстве литий-ионных источников питания. Альтернативой является никель, но он менее активен в гидролизе боргидрида натрия, поскольку на поверхности никелевых частиц присутствует водород, препятствующий адсорбции боргидрид-аниона.

В данной работе предложено улучшить каталитические свойства никелевых катализаторов за счет закрепления кобальта на поверхности ферромагнитных никелевых частиц с получением биметаллических катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка». Наиболее активный катализатор был синтезирован при медленном осаждении восстановленных кобальтовых частиц на поверхности ферромагнитного никелевого катализатора с формированием плотной оболочки толщиной около 10 нм.

Введение

Одним из направлений развития водородных технологий является создание компактных источников водорода для автономного использования [1], в том числе в полевых условиях при температуре окружающей среды без дополнительного подвода тепла. Таким источником может выступать боргидрид

натрия [2–5], который, взаимодействуя с водой, выделяет водород в присутствии катализаторов:



В настоящий момент в научных публикациях активно обсуждается вопрос создания дешевых и активных катализаторов, не содержащих металлов платиновой группы [6, 7]. Подавляющее большинство исследований посвящено кобальтовым катализаторам, поскольку они проявляют наибольшую активность в гидролизе боргидрида натрия среди переходных металлов [6, 8, 9]. В связи с ростом стоимости кобальта, обусловленным востребованностью в производстве литий-ионных источников питания, остро встала проблема его замены на никель, который примерно в три раза дешевле. Наметившаяся тенденция требует более детального исследования никельсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия. В опубликованных работах [6, 8–10] продемонстрировано, что никель медленнее катализирует взаимодействие воды и гидрида, чем кобальт. Тем не менее для никельсодержащих катализаторов был получен ряд важных результатов. Было отмечено, что скорость генерации водорода из растворов боргидрида натрия зависит от метода приготовления и физико-химических свойств никелевых катализаторов, а также условий тестирования. Чаще всего активация никельсодержащих катализаторов осуществляется под действием боргидрида натрия как восстановительного агента [11], в том числе в реакционной среде [12]. При этом активная фаза состоит из аморфных частиц сферической формы со слабо выраженными магнитными свойствами [13]. По данным химического анализа в ее состав входит бор, что благоприятно влияет на скорость гидролиза боргидрида натрия [14]. Было отмечено, что при переходе от сферической к волокнистой форме никелевых частиц наблюдается рост скорости газогенерации за счет увеличения удельной поверхности [15]. Многократное испытание образца, состоящего из никелевых частиц волокнистой формы, приводит к образованию на каталитически активной поверхности пленки боратов натрия и слипанию волокон между собой, что становится причиной снижения активности катализатора [16]. Турецкие исследователи под руководством S. Özkar предложили для предотвращения агломерации никелевых частиц добавить фосфат натрия [17] и поливинилпирролидон [18]. Было продемонстрировано, что органический полимер эффективно стабилизирует наночастицы никеля размером от 3,6 до 1,6 нм, обеспечивая большую скорость газогенерации, чем фосфат натрия в аналогичных условиях.

Как было отмечено выше, активность никелевых катализаторов в гидролизе боргидрида натрия уступает кобальтовым катализаторам [19], поскольку на поверхности никелевых частиц присутствует водород, препятствующий адсорбции боргидрид-аниона [20]. Существенно улучшить каталитические свойства никелевых катализаторов можно за счет введения в их состав более активного металла, в меньшей степени удерживающего водород, например, кобальта. Так, в работах [21, 22] было определено, что с увеличением количества кобальта в составе биметаллических катализаторов аддитивно возрастает скорость генерации водорода. Причина состоит в образовании большего количества кобальтовых частиц, практически не содержащих никель.

В данной работе предложено закрепить кобальт на поверхности ферромагнитных никелевых частиц, чтобы повысить активность биметаллических катализаторов. Целью работы являлась оптимизация условий синтеза биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» для достижения максимальной активности в гидролизе боргидрида натрия.

Экспериментальная часть

Водородгенерирующие композиции были приготовлены путем прессования при 27 кгс/см² механической смеси боргидрида натрия с хлоридами кобальта и никеля (CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O). Мольное соотношение гидрид: металл составляло 25:1.

Скорость генерации была изучена при добавлении в воду водородгенерирующих композиций в стеклянный термостатированный реактор внутреннего перемешивания, снабженный магнитной мешалкой, вращающейся со скоростью 800 об/мин. Объем выделяющегося водорода измеряли газовой бюреткой объемом 100 мл и приводили к нормальным условиям. Каталитическую активность рассчитывали по формуле

$$A = \frac{\bar{W}_{\text{H}_2}}{m_{\text{Co}}},$$

где A [мл с⁻¹·г⁻¹] – активность катализатора, \bar{W}_{H_2} [мл с⁻¹] – средняя скорость реакции, m_{Co} [г] – масса кобальта.

После полного прекращения газогенерации биметаллические катализаторы извлекали из реакционной среды с помощью магнита, обернутого гидрофобной фторопластовой пленкой. Их промывали водой и ацетоном, затем сушили в вакуумном шкафу без нагрева. По разнице массы загруженного в реактор катализатора и извлеченного из реакционной среды определяли степень извлечения биметаллического катализатора (η , масс. %):

$$\eta = \frac{m}{m_0} \cdot 100 \%,$$

где m_0 [г] – масса загруженного биметаллического катализатора в реактор; m [г] – масса биметаллического катализатора, извлеченного из реакционной среды.

Содержание кобальта и бора в образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Ortina 4300V» (Германия).

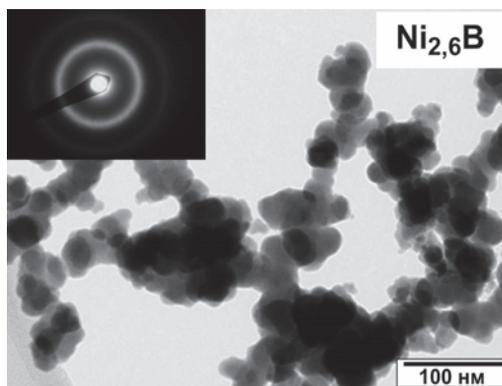
Снимки ПЭМ получали на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 0,14 нм).

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия) с использованием полусферического анализатора PNOIBOS-150-MCD-9 и монохроматора FOCUS-500 (AlK_{α} , $h\nu = 1486,74$ эВ, 150 Вт). Шкала энергий связи ($E_{св}$) спектрометра была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней $Au4f_{7/2}$ (84,0 эВ) и $Cu2p_{3/2}$ (932,6 эВ). Точность определения значений энергий связи $\pm 0,1$ эВ. Образцы наносили на проводящий скотч и исследовали без предварительной обработки. Подзарядка в образцах учитывалась по линиям $C1s$ (284,8 эВ). Анализ индивидуальных спектров кобальта и бора позволил определить их электронное состояние и рассчитать соотношение окисленных и восстановленных форм на поверхности изучаемых образцов с учетом коэффициента элементной чувствительности.

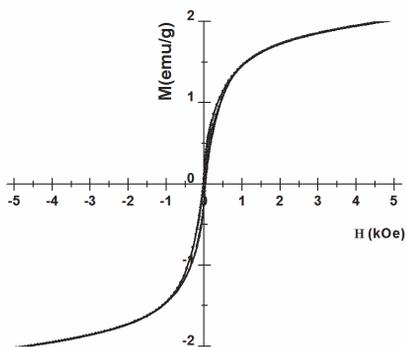
Характеристика магнитных свойств была изучена на вибрационном магнитометре (VSM-7407, Lake Shore) в атмосфере аргона. Петли гистерезиса записаны в магнитных полях от -5 кЭ до $+5$ кЭ. Для предотвращения взаимодействия образцов с атмосферой исследуемый порошок заворачивали в пленку Parafilm, масса и магнитная восприимчивость которой определялись заранее.

Результаты и их обсуждение

В качестве исходной матрицы для синтеза биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» был приготовлен никелевый катализатор путем восстановления хлорида никеля в водном растворе боргидрида натрия. Полученный образец представлял собой аморфные частицы низкотемпературного бориды никеля (рис. 1,а) со слабо выраженными магнитными свойствами (рис. 1,б). Мольное соотношение никеля к бору составило 2,6.



а



б

Рис. 1. Морфология (а) и гистерезис (б) намагниченности (комнатная температура) для массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия

Высокотемпературная обработка в инертной среде (аргон) позволяет усилить ферромагнетизм никелевых катализаторов (рис. 2). Однако при нагревании образца наблюдается трансформация каталитически активного компонента с образованием фазы, имеющей температуру Кюри около $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, которая соответствует металлическому никелю.

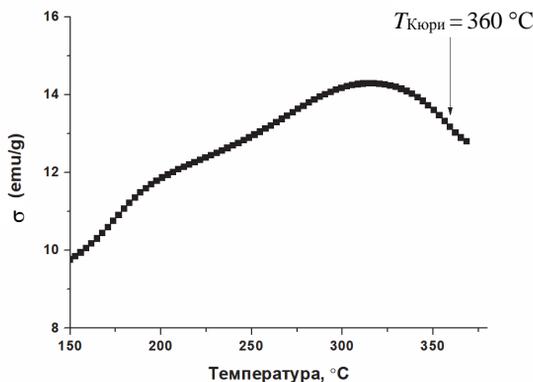


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для исходного никелевого катализатора, восстановленного боргидридом натрия

По данным ПЭМ для никелевого катализатора, прокаленного при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, характерно объединение оболочек отдельных частиц (рис. 3), но границы между ними остаются хорошо различимыми. При этом на дифракционном ПЭМ-изображении появляются рефлексы, что свидетельствует о наличии кристаллических фаз в образце после прокалки наряду с аморфной фазой. Из-за большой дефектности структуры дифракционные рефлексы формируются под всеми азимутальными углами, стремясь к образованию кольца. Тем не менее их нельзя отнести только к фазе металлического никеля. По-видимому, некоторые дифракционные максимумы соответствуют оксидам никеля или бора.

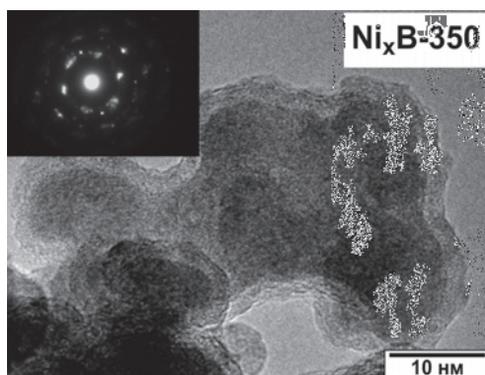


Рис. 3. Морфология массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия и прокаленного при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$

С увеличением температуры прокаливания до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит полное слияние частиц внутри общей оболочки с образованием протяженных структур (рис. 4,а). Вероятно, оболочка состоит из кислородсодержащей фазы ни-

келя, как в случае кобальтовых катализаторов, полученных в аналогичных условиях [23]. Она выполняет защитную функцию для частиц никеля с выраженными ферромагнитными свойствами (рис. 4,б).

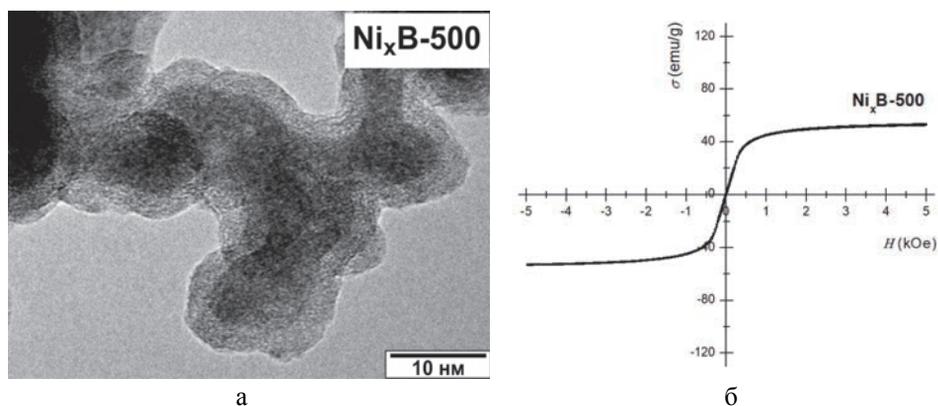


Рис. 4. Морфология (а) и гистерезис (б) намагниченности (комнатная температура) для массивного никелевого катализатора, восстановленного в среде боргидрида натрия и прокаленного при 500 °С

Никелевые катализаторы, подвергнутые термической обработке при разной температуре, были добавлены в состав таблетированных композиций на основе боргидрида натрия. Полученные «водородные» таблетки были испытаны в процессе газогенерации. Из рис. 5 видно, что с ростом температуры прокаливания до 350 °С активность никелевых систем практически не меняется. Дальнейшее повышение температуры приводит к существенному снижению скорости газогенерации из-за агрегации никелевых частиц внутри окружающей их оболочки (см. рис. 3, 4) и трансформации каталитически активной фазы с образованием металлического никеля с выраженными магнитными свойствами (см. рис. 2).

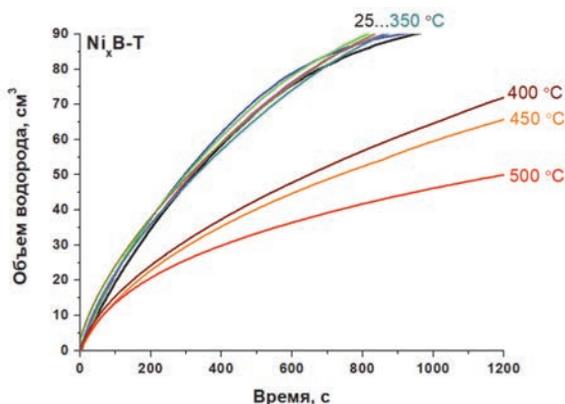


Рис. 5. Влияние температуры термической обработки никелевых катализаторов на скорость генерации водорода в гидролизе боргидрида натрия. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

Одним из путей повышения активности никелевых катализаторов может быть закрепление кобальта на поверхности магнитных никелевых частиц. С этой целью были приготовлены кобальт-никелевые катализаторы путем нанесения хлорида кобальта на поверхность никелевых частиц традиционным методом пропитки по влагоемкости. Его суть заключается в добавлении по каплям насыщенного раствора соли (50 масс. % при 20 °С) к рыхлому порошку никелевого катализатора при интенсивном перемешивании. Было отмечено, что для катализаторов, прокаленных до 350 °С, влагоемкость была $1,15 \pm 0,05$ мл/г_{кат-ра}. Более высокотемпературная обработка привела к ее снижению, и после прокаливания при 500 °С катализатор поглощал в 2 раза меньше раствора. По объему раствора, впитанному образцами, было оценено количество кобальта, нанесенного на каждый образец (табл. 1). Полученные значения близки к содержанию кобальта, определенному с помощью элементного анализа. Было выявлено, что в образцах, прокаленных при температуре выше 350 °С, содержание кобальта уменьшается, что коррелирует с уменьшением их влагоемкости.

Таблица 1

Содержание кобальта в кобальт-никелевых катализаторах, прокаленных при различной температуре

Содержание кобальта, масс. %	Температура, °С								
	25	100	200	250	300	350	400	450	500
Расчетное	19,6	20,9	19,2	20,9	19,5	18,6	15,9	14,3	8,5
По данным элементного анализа	18,9	19,2	18,5	18,9	18,7	17,8	15,3	13,9	7,8

Синтезированные кобальт-никелевые катализаторы были использованы для приготовления «водородных» таблеток на основе боргидрида натрия, изучена газогенерация при добавлении их в воду. Согласно полученным данным (рис. 6) нанесение хлорида кобальта на частицы непрокаленного никелевого катализатора не приводит к росту их активности, несмотря на значительное содержание в образце кобальта (18,9 масс. %). Замена хлорида кобальта на ацетилацетонат кобальта также не дала прироста в активности биметаллического катализатора (см. рис. 6).

Заметный эффект нанесения хлорида кобальта наблюдается только для никелевых катализаторов, прокаленных при температуре выше 350 °С (рис. 7,а). Особенно хорошо эта тенденция видна при отнесении активности биметаллического катализатора к количеству кобальта, определенному элементным анализом (рис. 7,б). Тем не менее скорость газогенерации не превысила значений, характерных не только для кобальтового катализатора, но и для непрокаленного никелевого катализатора, выбранного в качестве исходной матрицы для синтеза биметаллических систем (см. рис. 7,а).

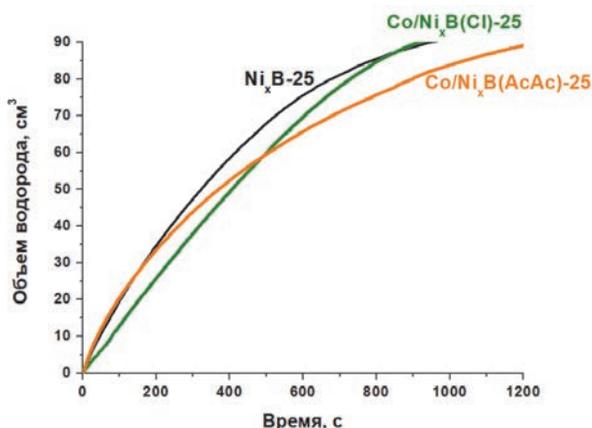


Рис. 6. Зависимость скорости генерации водорода от природы предшественника кобальтового активного компонента на поверхности непрокаленного никелевого катализатора. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

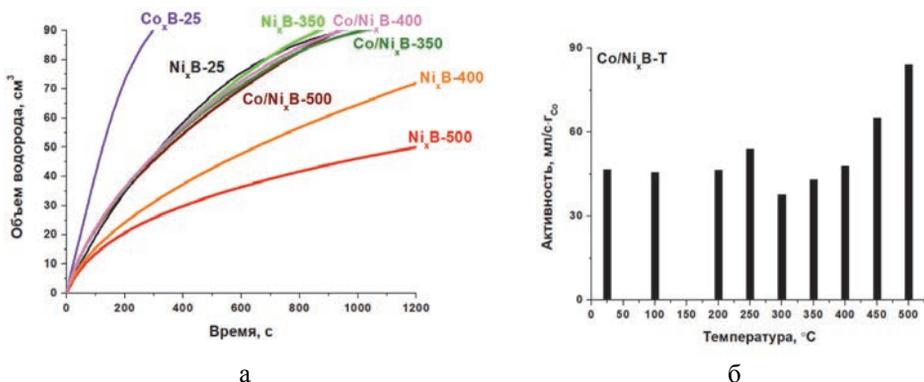


Рис. 7. Зависимость скорости генерации водорода (а) и активности биметаллических кобальт-никелевых катализаторов (б) от температуры прокаливания исходной никелевой матрицы. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура: 40 °С

Наблюдаемая закономерность может быть следствием частичного растворения никеля в кислом пропиточном растворе с $pH = 1,93$ из-за гидролиза хлорида кобальта по катиону. При удалении излишка воды из катализатора происходит совместное осаждение никеля и кобальта на поверхности никелевых частиц, поэтому не удается получить биметаллические катализаторы с более высокой активностью, чем исходный никелевый катализатор. Фазовый переход низкотемпературного бориды никеля в металлический никель при температуре выше 350 °С, вероятно, приводит к снижению растворения никеля в пропиточном растворе хлорида кобальта, поэтому имеет место заметное увеличение активности при нанесении кобальта на никелевые катализаторы, прокаленные при 400 и 500 °С.

Следует отметить, что термическая обработка никелевого катализатора существенно усиливает его магнитные свойства (см. рис. 2), что обеспечивает высокую степень извлечения биметаллических катализаторов из реакционной среды после завершения газогенерации (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры прокаливания исходного никелевого катализатора на степень извлечения кобальт-никелевых катализаторов из реакционной среды

Степень извлечения, масс. %	Температура, °С								
	25	100	200	250	300	350	400	450	500
	28	35	33	37	41	74	85	90	93

Для предотвращения растворения никеля в пропиточном растворе хлорида кобальта было предложено закрепить на поверхности никелевых частиц уже восстановленные частицы кобальта. Методика заключалась в медленном добавлении растворов хлорида кобальта и боргидрида натрия к суспензии никелевого катализатора. При соблюдении мольного соотношения $\text{Co} : \text{NaBH}_4 = 4$ процедуру проводили при интенсивном перемешивании, чтобы образующиеся наночастицы кобальта осаждались на поверхности ферромагнитного никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С. Данный подход позволил закрепить 8,3 масс. % кобальта. Полученный кобальт-никелевый катализатор был изучен методом ПЭМ (рис. 8), с помощью которого было показано, что поверхность прокаленных никелевых частиц окружена плотным слоем толщиной около 10 нм, состоящим из аморфных частиц, имеющих выраженные границы между собой.

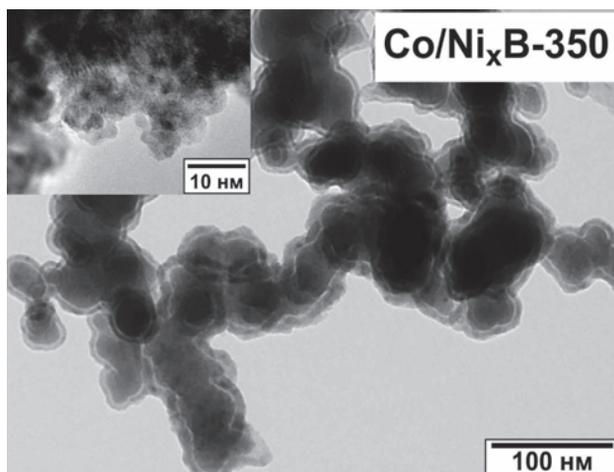


Рис. 8. Морфология массивного биметаллического катализатора, полученного при осаждении кобальта в суспензии прокаленного при 350 °С никелевого катализатора

Синтезированные кобальт-никелевые катализаторы были использованы для приготовления «водородных» таблеток на основе боргидрида натрия, изу-

чена газогенерация при добавлении их в воду. Согласно полученным данным (рис. 9) закрепление 8,3 масс. % кобальта на частицы прокаленного при 350 °С никелевого катализатора приводит к росту скорости генерации водорода по сравнению с непрокаленным и прокаленным при 350 °С никелевым катализатором. Более того, ее значение приближается к кобальтовому катализатору, восстановленному в среде боргидрида натрия (см. рис. 9). Однако его отличительной особенностью является непродолжительный активационный период, характерный для гидролиза боргидрида натрия в присутствии кислородсодержащих соединений кобальта [24]. Вероятно, при образовании наночастиц кобальта на их поверхности происходит частичное окисление металла в водной суспензии, которая из-за присутствия тетрагидроксобората натрия имеет $\text{pH} \approx 11$.

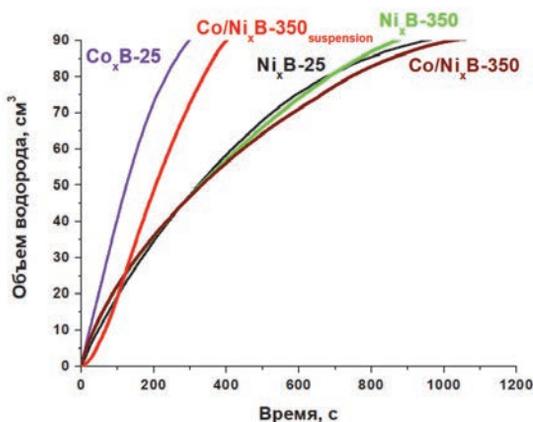


Рис. 9. Зависимость скорости генерации водорода от способа закрепления кобальта на поверхности никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С. Масса таблетки 0,06 г, масса катализатора 0,01 г, объем воды 10 мл, температура 40 °С

Действительно, методом РФЭС (рис. 10) показано, что на поверхности биметаллического катализатора кобальт присутствует в окисленном виде с энергией связи 782,3 эВ линии $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$, которую можно отнести к $\text{Co}(\text{OH})_2$ [25–27] или борату кобальта [28]. В пользу последнего свидетельствует интенсивная линия $\text{B}1\text{s}$, соответствующая окисленному бору (192,2 эВ) в боратах [29]. Кроме того, для бората кобальта также характерен непродолжительный период активации [30], после которого достигаются высокие скорости генерации водорода – в отличие от гидроксида кобальта, малоэффективного в гидролизе боргидрида натрия [31].

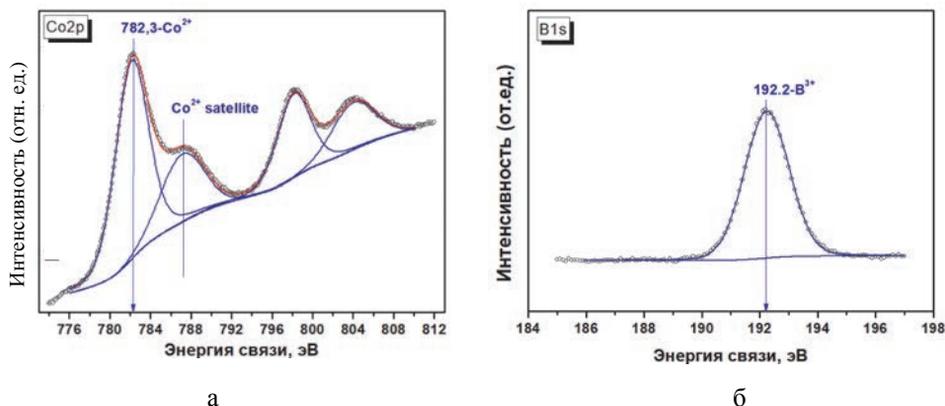


Рис. 10. Co2p (а) и B1s (б) спектры РФЭС для биметаллического катализатора, полученного в суспензии никелевого катализатора, прокаленного при 350 °С

Изучение биметаллического кобальт-никелевого катализатора после реакции методом РФЭС подтвердило восстановление кобальта в течение активационного периода (рис. 11,а). Тем не менее на поверхности катализатора около 2/3 кобальта окислено, что, вероятно, обусловлено сильнощелочной средой (pH ~ 13) отработанного раствора после полной конверсии гидрида. При этом бор в катализаторе также присутствует в окисленном и восстановленном состоянии, что характерно для низкотемпературного борида кобальта, описанного в работе [32].

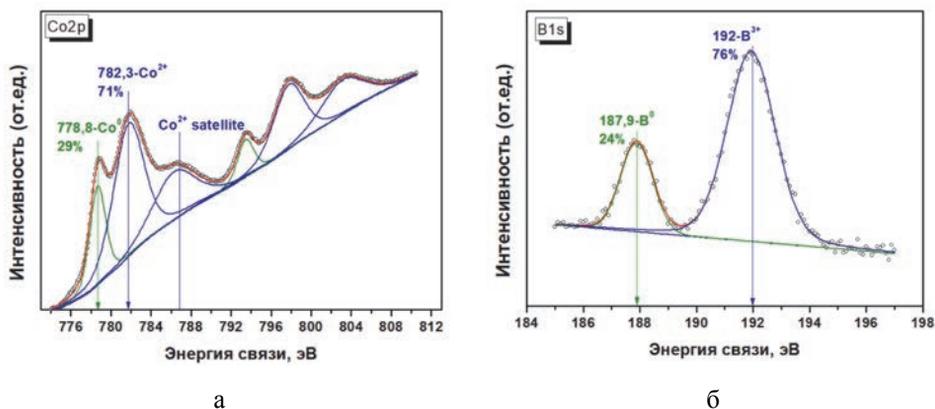


Рис. 11. Co2p (а) и B1s (б) спектры РФЭС для биметаллического катализатора после контакта с боргидридом натрия в реакционной среде

Подводя итоги выполненным исследованиям, можно сделать заключение, что при медленном добавлении раствора хлорида кобальта и раствора боргидрида натрия к суспензии никелевого катализатора происходит восстановление кобальта с образованием наночастиц. Они осаждаются на поверхности ферромагнитных никелевых частиц в виде плотной оболочки. Было установлено, что на ее поверхности кобальт подвергается окислению с образованием бората кобальта, который затем восстанавливается до активного состоя-

ния (низкотемпературного борида кобальта) под действием боргидрида натрия в течение непродолжительного активационного периода. При этом достигаемая скорость генерации водорода приближается по значению к активности массивной кобальтовой системы.

Таким образом, был предложен новый подход к синтезу биметаллических кобальт-никелевых катализаторов со структурой «никелевое ядро – кобальтовая оболочка» для таблетированных источников водорода на основе боргидрида натрия со сниженным содержанием кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00599).

Список литературы

1. Hassan I. A., Ramadan H. S., Saleh M. A., Hissel D. Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: review, analysis and perspectives // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 149. P. 111311.
2. Fakioglu E., Yurum Y., Veziroglu T. N. A review of hydrogen storage systems based on boron and its // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29 P. 1371–1376.
3. Liu B. H., Li Z. P. A review: hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 187. P. 527–534.
4. Demirci U. B. About the technological readiness of the H₂ generation by hydrolysis of B(–N)–H compounds // *Energy Technology*. 2018. Vol. 6, N 3. P. 470–486.
5. Liu C. H., Kuo Y. C., Chen B. H. et al. Synthesis of solid-state NaBH₄/Co-based catalyst composite for hydrogen storage through a high-energy ball-milling process // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, N 9. P. 4027–4040.
6. Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell // *Fuel Cells*. 2010. Vol. 10 P. 335–350.
7. Sun H., Meng J., Jiao L., Cheng F., Chen J. A review of transition-metal boride/phosphide-based materials for catalytic hydrogen generation from hydrolysis of boron-hydrides // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2018. Vol. 5. P. 760–772.
8. Yan C., Fang Z., Guo C., Huang S., Luo W., Li W. Hydrogen generation from sodium borohydride catalyzed by cobalt (II) acetate // *Asian J. of Chem*. 2015. Vol. 27, N 4. P. 1279–1282.
9. Akdim O., Demirci U. B., Muller D., Miele P. Cobalt (II) salts, performing materials for generating hydrogen from sodium borohydride // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, N 6. P. 2631–2637.
10. Brack P., Dann S. E., Upul Wijayantha K. G. Heterogeneous and homogenous catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of aqueous sodium borohydride (NaBH₄) solutions // *Energy Sci. and Engin*. 2015. Vol. 3, N 3. P. 174–188.

11. Walter J. C., Zurawski A., Montgomery D., Thornburg M., Revankar S. Sodium borohydride hydrolysis kinetics comparison for nickel, cobalt, and ruthenium boride catalysts // *J. of Power Sources*. 2008. Vol. 179, N 1. P. 335–339.
12. Tignol P., Demirci U. B. Nickel-based catalysts for hydrogen evolution by hydrolysis of sodium borohydride: from structured nickel hydrazine nitrate complexes to reduced counterparts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, N 27. P. 14207–14216.
13. Liang Z., Li Q., Li F., Zhao S., Xia X. Hydrogen generation from hydrolysis of NaBH_4 based on high stable $\text{NiB/NiFe}_2\text{O}_4$ catalyst // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N 7. P. 3971–3980.
14. Wu Z., Mao X., Zi Q., Zhang R., Dou T., Yip A. C. K. Mechanism and kinetics of sodium borohydride hydrolysis over crystalline nickel and nickel boride and amorphous nickel–boron nanoparticles // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 596–603.
15. Kim J.-H., Lee H., Han S.-C., Kim H.-S., Song M.-S., Lee J.-Y. Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29, N 3. P. 263–267.
16. Kim J.-H., Kim K.-T., Kang Y.-M. et al. Study on degradation of filamentary Ni catalyst on hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 379, N 1–2. P. 222–227.
17. Metin Ö., Özkar S. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride by using water dispersible, hydrogenphosphate-stabilized nickel(0) nanoclusters as catalyst // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32, N 12. P. 1707–1715.
18. Metin O., Özkar S. Synthesis and characterization of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized water-soluble nickel (0) nanoclusters as catalyst for hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008. Vol. 295, N 1–2. P. 39–46.
19. Singh P. K., Das T. Generation of hydrogen from NaBH_4 solution using metal-boride (CoB, FeB, NiB) catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, N 49. P. 29360–29369.
20. Netskina O. V., Tayban E. S., Rogov V. A. et al. Solid-state NaBH_4 composites for hydrogen generation: catalytic activity of nickel and cobalt catalysts // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, N 7. P. 5459–5471.
21. Kim D.-R., Cho K.-W., Choi Y.-I., Park C.-J. Fabrication of porous Co-Ni-P catalysts by electrodeposition and their catalytic characteristics for the generation of hydrogen from an alkaline NaBH_4 solution // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, N 6. P. 2622–2630.
22. Guo Y., Feng Q., Ma J. The hydrogen generation from alkaline NaBH_4 solution by using electroplated amorphous Co-Ni-P film catalysts // *Appl. Surface Sci*. 2013. Vol. 273. P. 253–256.

23. Netskina O. V., Kellerman D. G., Ishchenko A. V., Komova O. V., Simagina V. I. Amorphous ferromagnetic cobalt-boron composition reduced by sodium borohydride: phase transformation at heat-treatment and its influence on the catalytic properties // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 537. P. 485–494.
24. Simagina V. I., Komova O. V., Ozerova A. M. et al. Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane // *Appl. Catalysis A: General*. 2011. Vol. 394, N 1–2. P. 86–92.
25. Kim M. H. Surface chemical structures of $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ catalysts for continuous wet trichloroethylene oxidation // *Korean J. Chem. Eng.* 2005. Vol. 22, N 6. P. 839–843.
26. Chang J.-K., Wu C.-M., Sun I.-W. Nano-architected $\text{Co}(\text{OH})_2$ electrodes constructed using an easily-manipulated electrochemical protocol for high-performance energy storage applications // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 3729–3735.
27. Xue T., Lee J.-M. Capacitive behavior of mesoporous $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanowires // *J. of Power Sources*. 2014. Vol. 245. P. 194–202.
28. Arzac G. M., Rojas T. C., Fernandez A. Boron compounds as stabilizers of a complex microstructure in a co-B-based Catalyst for NaBH_4 hydrolysis // *Chem. Cat. Chem.* 2011. Vol. 3. P. 1305–1313.
29. Li H., Dai W.-L., Wang W. et al. XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni-P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties // *Appl. Surface Sci.* 1999. Vol. 152, N 1–2. P. 25–34.
30. Ozerova A. M., Simagina V. I., Komova O. V. et al. Cobalt borate catalysts for hydrogen production via hydrolysis of sodium borohydride // *J. of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 513. P. 266–272.
31. Netskina O. V., Ozerova A. M., Komova O. V., Odegova G. V., Simagina V. I. Hydrogen storage systems based on solid-state $\text{NaBH}_4/\text{Co}_x\text{B}$ composite: influence of catalyst properties on hydrogen generation rate // *Catalysis Today*. 2015. Vol. 245. P. 86–92.
32. Netskina O. V., Kochubey D. I., Prosvirin I. P. et al. Cobalt-boron catalyst for NaBH_4 hydrolysis: the state of the active component forming from cobalt chloride in a reaction medium // *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 441. P. 100–108.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_96

Акустическая эмиссия при гидрировании циркония

**С. М. Кунавин, А. А. Кузнецов, И. Ф. Кашафдинов,
М. В. Царёв, П. Г. Бережко, В. В. Мокрушин,
И. А. Царёва, О. Ю. Забродина**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

В работе исследованы изменения, происходящие в образцах металлического циркония при гидрировании, которые сопровождаются возникновением сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Установлено, что наиболее вероятной причиной возникновения этих сигналов является образование трещин в гидрируемых образцах вследствие нарастания внутренних напряжений, вызванных структурными изменениями в материале. Атомное отношение $[H]/[Zr]$ в твердой фазе, при котором образование трещин происходит наиболее интенсивно, зависит от исходного состояния материала и увеличивается в ряду: йодидный цирконий – крупный порошок электролитического циркония – мелкий порошок электролитического циркония.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, гидрирование, йодидный цирконий, порошок электролитического циркония, релаксация.

Введение

Согласно стандартному определению [1] явление акустической эмиссии обусловлено кратковременным распространением упругих волн, которые генерируются вследствие быстрого высвобождения энергии из локализованных источников внутри какого-либо материала. В частном случае явление акустической эмиссии заключается в генерации акустических волн, обусловленных перестройкой внутренней структуры веществ [2, 3]. Данный эффект наблюдается при различных физико-химических превращениях [2–8], в том числе сопровождающих процессы гидрирования металлов или интерметаллических соединений [6–8], что позволяет изучать эти превращения путем регистрации и обработки акустических сигналов. Данная работа является продолжением работ [9–11], посвященных изучению изменений, происходящих в образцах

металлического титана при их взаимодействии с водородом и являющихся источниками возникновения акустических сигналов высокой амплитуды.

Материалы и методы

В данной работе объектами исследования являлись образцы металлического циркония, находящегося в различном исходном состоянии: стружки, полученной из компактного йодидного циркония, с линейным размером частиц от 2 до 3 мм и толщиной 0,2 мм; крупного порошка электролитического циркония с фракцией от 80 до 550 мкм и мелкого порошка электролитического циркония с размером частиц не более 80 мкм.

В работе исследовалась кинетика взаимодействия указанных материалов с водородом, а также регистрировались сигналы акустической эмиссии, сопровождающие процесс гидрирования. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения гидрирования показана на рис. 1.

В процессе эксперимента исследуемый образец помещался в реакционную камеру 3 (см. рис. 1), где подвергался вакуумному отжигу для перевода циркония в химически активное состояние. Масса образцов во всех опытах составляла ~10 г. Вакуумный отжиг циркония осуществлялся при температуре 550 °С. После вакуумного отжига, не остужая образец, в камеру 3 из емкости 2 подавался водород при давлении ~6 МПа. Количество водорода, поглощенное цирконием в процессе опыта, определялось по давлению газа в системе с последующим его пересчетом в количество газа с использованием вириальных коэффициентов из работы [12]. Контроль температуры в процессе опыта осуществлялся с помощью термопары, припаянной к корпусу реакционной камеры 3.

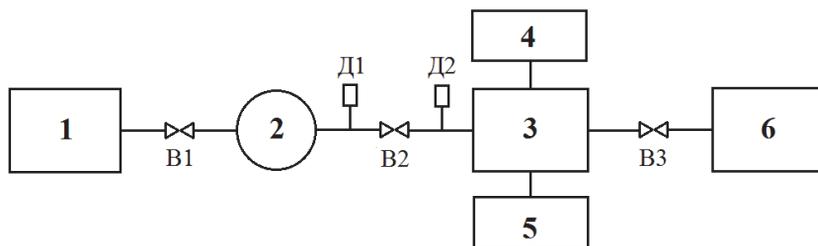


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения процесса гидрирования титана: Д1, Д2 – датчики давления; В1–В3 – вентили; 1 – источник газа; 2 – емкость; 3 – реакционная камера; 4 – мобильная установка для записи сигналов акустической эмиссии; 5 – система контроля и регистрации температуры; 6 – система вакуумирования

Запись сигналов акустической эмиссии, сопровождающих гидрирование циркония, проводилась с использованием мобильной установки, изготовленной на базе стандартного оборудования, производимого компанией ООО «Глобал Тест» (Россия). Запись сигналов осуществлялась в непрерывном режиме. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.



Рис. 2. Принципиальная схема мобильной установки регистрации сигналов акустической эмиссии

Поскольку амплитуда акустического сигнала пропорциональна интенсивности физико-химических процессов, сопровождающих гидрирование, а для вещественных функций средняя мощность сигнала P на промежутке времени T подсчитывается по формуле

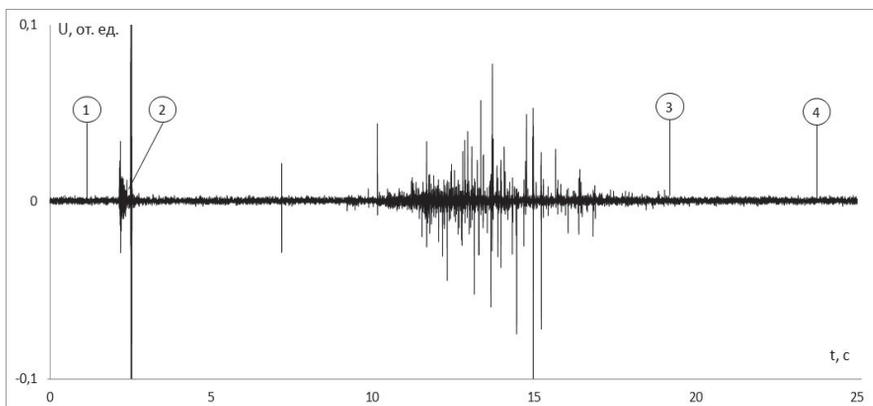
$$P(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} [x(t)]^2 dt, \quad (1)$$

где t_0 – начальное время, T – время протекания процесса, $x(t)$ – физический сигнал [13], то для оценки степени интенсивности процессов, произошедших в образце за определенный отрезок времени, в данной работе использовалась величина, равная сумме квадратов амплитуды сигнала акустической эмиссии, зарегистрированного на данном временном отрезке.

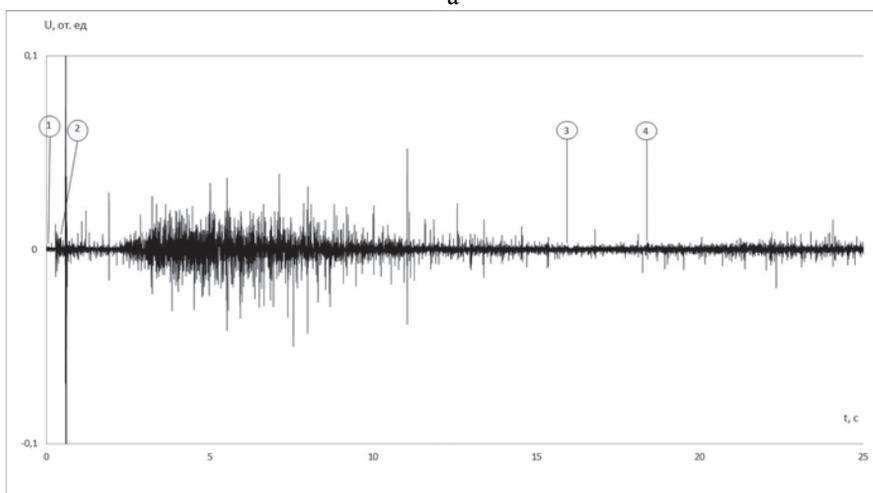
Результаты

Проведенные эксперименты показали, что этапы интенсивного поглощения водорода всеми исследуемыми образцами сопровождаются генерацией сигналов акустической эмиссии высокой амплитуды. Пример записи сигналов акустической эмиссии, зарегистрированных при гидрировании порошка циркония с различными исходными размерами частиц, приведены на рис. 3. Запись сигнала гидрирования стружки циркония в данной работе не приведена из-за большой длительности данного процесса.

Из рис. 3 следует, что реакция гидрирования порошков циркония длится несколько десятков секунд, а гидрирование стружки циркония может продолжаться десятки минут. Экспериментально было установлено, что скорость поглощения водорода без учета времени индукции возрастает в ряду: стружка из йодидного циркония – порошок электролитического циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм – порошок электролитического циркония с размером частиц не более 80 мкм, что можно объяснить соответствующим увеличением удельной поверхности гидрируемого материала.



а



б

Рис. 3. Сигналы акустической эмиссии, зарегистрированные при гидрировании порошка циркония с размером частиц не более 80 мкм (а) и порошка циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм (б): 1 – фоновый уровень акустического сигнала, зарегистрированный до начала процесса гидрирования; 2 – момент открытия вентиля В2 и начала процесса; 3 – время окончания проявления исследуемым образцом акустической активности; 4 – время окончания процесса гидрирования, определенное по давлению водорода в реакционной камере

Обработка экспериментальных данных, в том числе и представленных на рис. 3, позволила получить зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от значения атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе, приведенные на рис. 4. Эти зависимости свидетельствуют о том, что, несмотря на начало химической реакции, регистрируемой по падению давления в системе, выраженную акустическую активность, заметно превышающую уровень фонового сигнала, все исследуемые образцы проявляли только при достижении некоторой степени насыщения циркония водородом. С увеличением удельной поверхности образцов циркония (стружка, порошок) пик акустиче-

ской эмиссии смещается в область более высокого содержания водорода в твердой фазе (см. рис. 4).

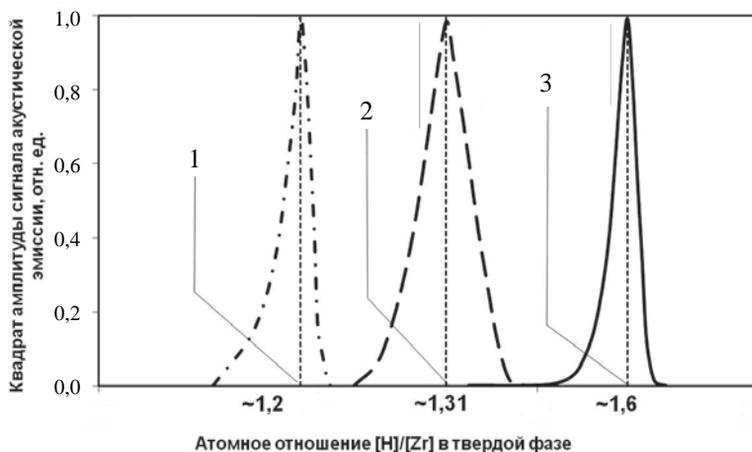


Рис. 4. Характерные зависимости квадрата амплитуды сигнала акустической эмиссии от значения атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе: 1 – при гидрировании стружки йодидного циркония (2–3 мм, толщина 0,2 мм); 2 – порошка циркония фракцией 80–500 мкм; 3 – порошка циркония фракцией 0–80 мкм

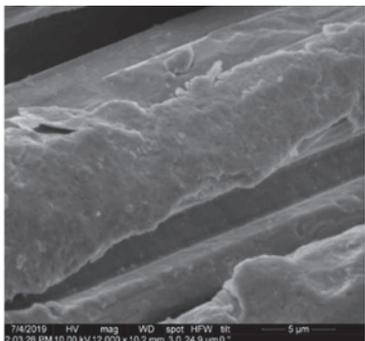
Обсуждение результатов

В экспериментах было установлено, что скорость гидрирования материала возрастала в ряду: стружка из йодидного циркония – порошок циркония с размером частиц от 80 до 550 мкм – порошок циркония с размером частиц не более 80 мкм. Это может быть обусловлено соответствующим увеличением поверхности межфазного контакта между водородом и исследуемыми образцами. С другой стороны, при гидрировании крупных частиц материала внутренние напряжения в образце, приводящие к увеличению объема твердой фазы, скорее всего, могли быть выше по сравнению с напряжениями, которые возникали при гидрировании материала с меньшим размером частиц. Вероятно, по этой причине атомное отношение $[H]/[Zr]$, при котором наблюдался максимум амплитуды сигнала акустической эмиссии, увеличивалось в ряду: стружка йодидного циркония – порошок циркония с фракцией частиц 80–500 мкм – порошок циркония с фракцией частиц 0–80 мкм (см. рис. 4).

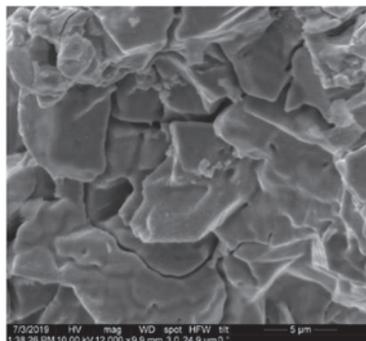
С целью проверки сделанного предположения структура образцов циркония до и после гидрирования была исследована с помощью электронного микроскопа. Характерные изображения описанных в данной работе образцов до и после гидрирования приведены на рис. 5.

Анализ электронно-микроскопических изображений позволил заключить, что образцы циркониевой стружки после гидрирования отличаются от исходных наличием хорошо различимых трещин на поверхности (рис. 5,а,б). После гидрирования порошкообразного циркония происходит измельчение

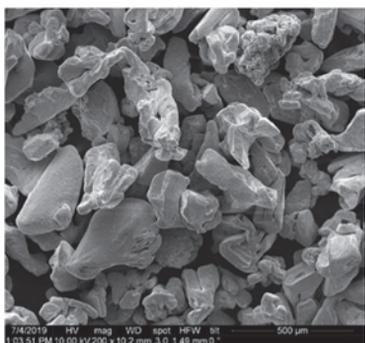
исходных частиц порошка (рис. 5, в–е). Растрескивание циркония при гидрировании является наиболее вероятной причиной возникновению акустических сигналов высокой амплитуды.



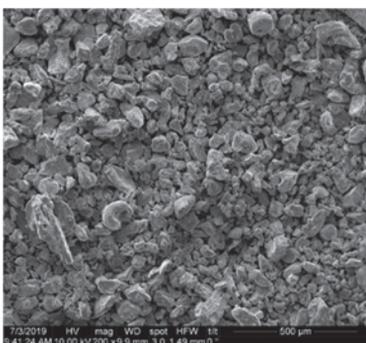
а



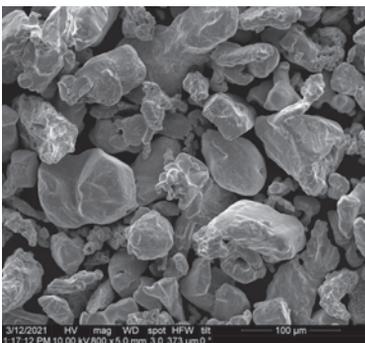
б



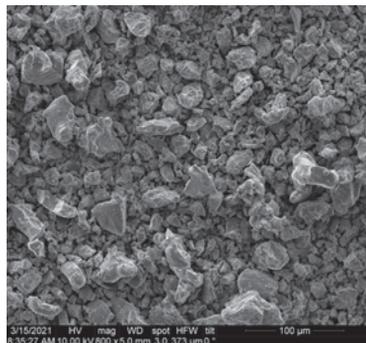
в



г



д



е

Рис. 5. Характерные электронно-микроскопические изображения стружки йодидного циркония (а, б), порошка электролитического циркония (фракция 80–500 мкм) (в, г), порошка электролитического циркония (фракция менее 80 мкм) (д, е) до и после гидрирования соответственно

Заключение

Взаимодействие металлического циркония с водородом сопровождается возникновением акустических сигналов высокой амплитуды, достигающих максимума при определенном значении атомного отношения $[H]/[Zr]$ в твердой фазе из-за растрескивания металла на макроуровне. Причиной растрескивания являются внутренние напряжения, возникающие в образце из-за роста объема твердой фазы вследствие изменения кристаллической структуры материала при образовании гидридов циркония. При этом атомное отношение $[H]/[Zr]$, соответствующее максимуму амплитуды сигнала акустической эмиссии, возрастает в ряду: стружка – крупный порошок – мелкий порошок. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, полученными нами ранее при исследовании процессов, протекающих при гидрировании металлического титана.

Список литературы

1. International Standard ISO 12716: 2001E. Non-destructive testing – acoustic emission inspection. – Vocabulary, 2001.
2. Boyd J. W. R., Varley J // Chemical Engineering Sci. 2001. Vol. 56. P. 1749–1767.
3. Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Максимов Ю. М., Саламатов В. Г // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 6. С. 62–67.
4. Klimchuk E. G. // Proc. 12th Int. Symp. on SHS. Texas, USA, 2013. P. 37–38.
5. Merson E., Vinogradov A., Merson D. L. // J. of Alloys and Compounds. 2015. Vol. 645. P. 460–463.
6. Northrup C. J. M. Jr., Kass W. J., Beattie A. G. Sandia Laboratories Report SAND-77-0418C, 1977.
7. Wemple R. P., Kass W. J. Sandia Laboratories Report SAND78-1803, July 1979.
8. Cannelli G., Cantelli R. // J. of Appl. Phys. 1979. Vol. 50(9). P. 5666–5675.
9. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. // Сб. тез. XV науч.-технич. конф. «Молодежь в науке». – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2016. С. 104.
10. Кузнецов А. А., Бережко П. Г., Кунавин С. М. и др. // Сб. докл. 11-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'16 JUNIOR» / Под ред. А. А. Юхимчука. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2017. С. 311–317.
11. Kuznetsov A. A., Berezhko P. G., Kunavin S. M. et al. Application of acoustic emission method to study metallic titanium hydrogenation process // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22628–22632.

12. Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях : справочник / Под ред. В. Н. Зубарева и др. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
13. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. Т. 1. Основные принципы и классические методы / Пер. с франц. – М.: Мир, 1983.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_104

Прямой синтез пленки гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 из гидрида MgH_2 на подложке Ni

А. П. Войт, Д. А. Зайцев, И. Е. Габис

Санкт-Петербургский государственный университет

voytalexey@mail.ru

Исследован синтез пленки гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 на поверхности пластин никеля с использованием гидрида магния при давлениях выше равновесных для разложения обоих гидридов. Использование этого метода позволило получать сплошные и равномерные покрытия из Mg_2NiH_4 на поверхности никеля. Изучены зависимости толщины получаемого покрытия от температуры и длительности синтеза. Обнаружена линейная зависимость роста пленки от времени и получена оценка энергии активации данного процесса – 41,8 ккал/моль.

Введение

Исторически первый способ получения Mg_2NiH_4 описан в работе [1], где использовался обычный способ гидрирования интерметаллида Mg_2Ni при температурах до 350 °С и давлениях до 30 атм. Но кинетика у данного способа медленная. Для ускорения скорости формирования применяются разные методы. В работе [2] использовался помол в шаровой мельнице двух исходных металлов, что приводило к формированию мелкого порошка интерметаллида, который гидрируется быстрее, чем стружка. В работе [3] делался помол смеси никеля и гидрида магния, что позволяло получить еще более мелкодисперсную смесь, которая затем подвергалась циклам разложения и гидрирования и обладала лучшими показателями кинетики за счет мелкодисперсности порошка. В работах [4–7] использовался оригинальный метод «hydriding combustion synthesis» при нагреве смеси компонентов в водороде.

В некоторых из упомянутых работ в качестве исходных компонентов используются гидрид магния и никель. Но при рассмотрении цепи химических реакций в большинстве случаев происходит синтез с промежуточным разложением гидрида магния: $2MgH_2 + Ni \rightarrow 2H_2 + 2Mg + Ni \rightarrow 2H_2 + Mg_2Ni \rightarrow Mg_2NiH_4$.

В нашей лаборатории ранее был исследован способ синтеза гидроида интерметаллида из гидроида магния и никеля без промежуточного разложения гидроида магния. Прессованная смесь порошков выдерживалась при температуре 450 °С в атмосфере водорода при давлении от 60 до 100 бар, превышающем равновесные давления формирования обоих гидроидов, что препятствовало как разложению гидроида магния, так и формированию интерметаллида Mg_2Ni . При выдержке достаточно длительное время в смеси компонентов обнаружился гидроид интерметаллида. Таким образом, наблюдался прямой синтез без промежуточных стадий: $2MgH_2 + Ni \rightarrow Mg_2NiH_4$.

Отметим, что скорость такого способа заметно ниже, чем с использованием промежуточного разложения, и практическое применение его неочевидно. Но исследование закономерностей может иметь научный интерес.

В данной работе представлено дальнейшее развитие данных исследований, где один из исходных компонентов – никель – использовался не в виде порошка, а в виде полос металлопроката.

Цели и описание эксперимента

Основная цель данных исследований – это попытка упростить геометрию взаимодействующих компонентов. Сделана замена тяжело моделируемой системы двух смешанных порошков на более простую: порошок плюс плоская пластина. Мы надеемся, что такая замена в будущем позволит построить более адекватную математическую модель и, как следствие, получить более надежные параметры изучаемых процессов.

Процедура синтеза. Никелевый прокат (толщина 0,15 мм, чистота 99,97 %) нарезался на полосы шириной от 3 до 5 мм, полосы промывались спиртом и подвергались вакуумному отжигу при температуре 550–600 °С в течение около получаса. Далее полоса сгибалась пополам (с зазором), погружалась в автоклав и засыпалась порошком MgH_2 так, чтобы никель контактировал только с порошком и не касался стенок автоклава (рис. 1). Автоклав присоединялся к установке высокого давления, откачивались остатки воздуха. Далее напускалось давление водорода (≈ 60 бар), превышающее равновесное давление формирования как гидроида MgH_2 , так и Mg_2NiH_4 . Далее включался нагрев автоклава до заданной условиями эксперимента температуры. Начиная с момента достижения уставочной температуры, производился отсчет заданной длительности эксперимента. По окончании периода заданной длительности нагрев выключался, происходило остывание автоклава с образцом. Пример измеренных температуры и давления в одном из экспериментов показан на рис. 1. Отметим, что видимый на графике рост давления в точности соответствует нагреву газа в автоклаве и свидетельствует об отсутствии разложения гидроидов магния или интерметаллида.

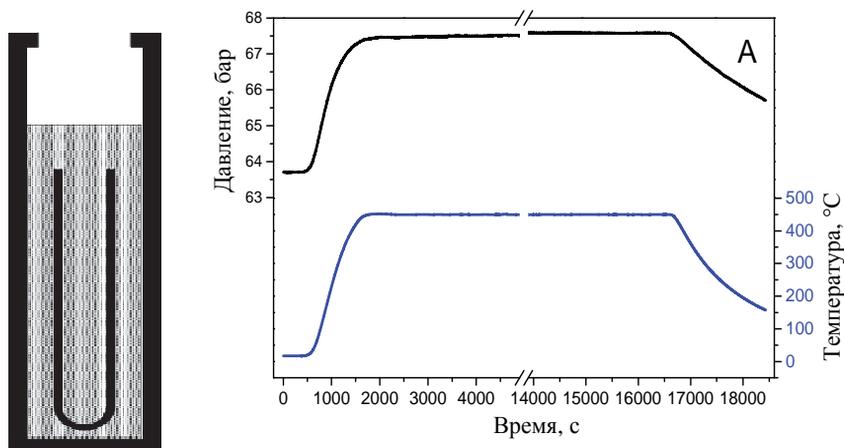


Рис. 1. Расположение никелевого образца в порошке гидрида магния (слева) и пример изменения температуры и давления в ходе синтеза покрытия из Mg_2NiH_4 на поверхности никеля (справа)

Измерение толщины покрытия. Основным методом для измерения толщины покрытия был выбран метод дегазации в вакууме как наиболее доступный в наших условиях. После синтеза покрытия полоса никеля нарезалась на куски разного размера, затем куски по одному помещались в вакуумную установку, далее регистрировался поток выделяющегося водорода при их линейном нагреве. Исходя из измеренных площади образца, количества выделившегося водорода и плотности Mg_2NiH_4 вычислялась толщина покрытия.

Для контроля были сделаны оценки толщины по фотографиям СЭМ поперечного шлифа и поверхности с сильно деформированной (растянутой) никелевой подложкой (рис. 2). Значения толщины, полученные двумя методами, близки, расхождение не превышает 20 %.

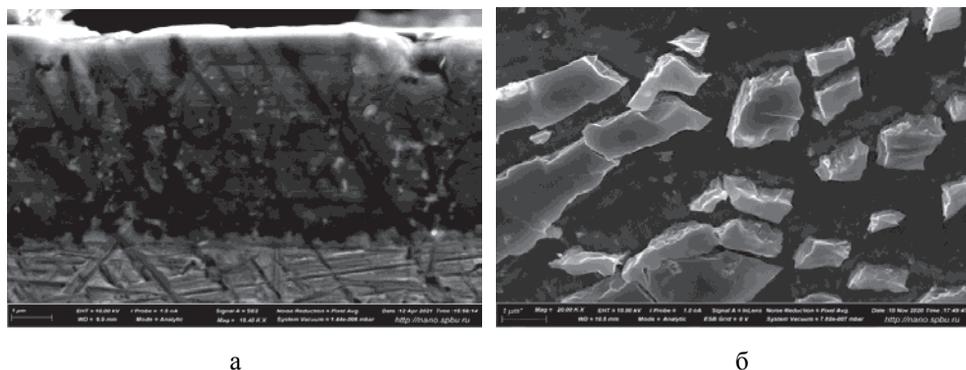


Рис. 2. СЭМ поперечного шлифа покрытия на никеле, внизу более светлая подложка никеля, на ней слой Mg_2NiH_4 (а); поверхность, полученная при пластической деформации подложки (б). Видно, что гидрид Mg_2NiH_4 растрескался при растяжении подложки

Определение кристаллической структуры покрытия. Был проведен рентгенофазовый анализ трех образцов, полученных при температуре 450 °С и длительности синтеза 1, 3 и 9 ч. Результат представлен на рис. 3.

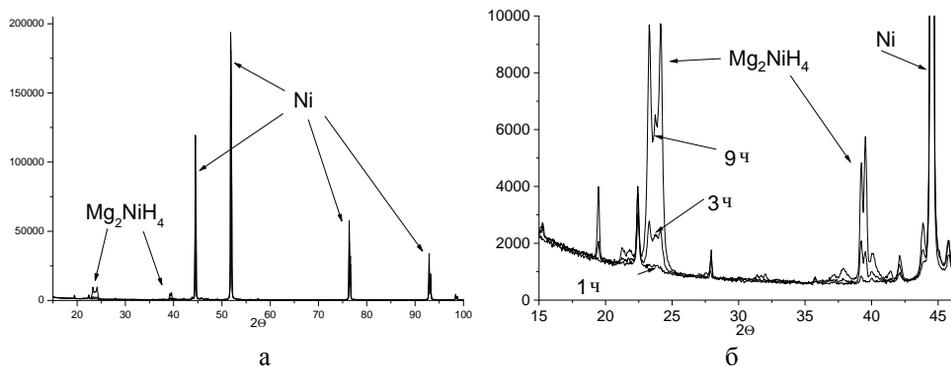


Рис. 3. Рентгенограммы трех образцов (а); эти же данные в увеличенном масштабе (б)

Так как глубина проникновения рентгеновского пучка значительно превышает толщину покрытия, то и основной вклад в спектр дает никелевая подложка. При этом наблюдаются и пики, соответствующие структуре гидрида Mg₂NiH₄. Отметим, что интенсивность этих пиков растет пропорционально толщине покрытия, полученной по результатам ТДС: 0,05/0,29/1,3 микрон.

Результаты

Были проведены детальные измерения зависимости толщины покрытия от времени синтеза при температуре 450 °С, а также несколько измерений при температурах 400 и 475 °С. Результаты измерений представлены на рис. 4.

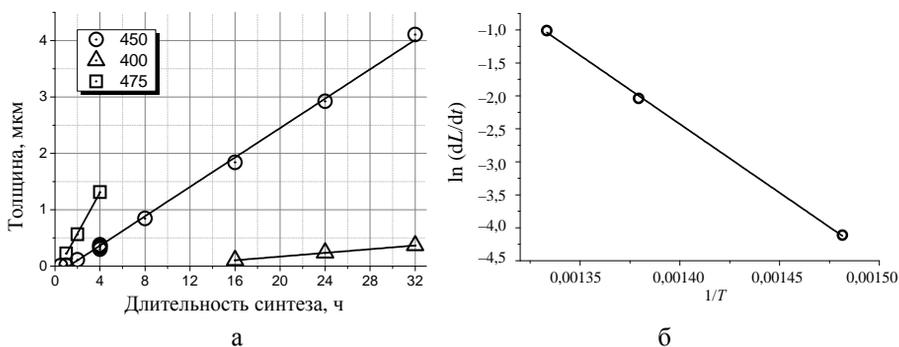


Рис. 4. Экспериментальные зависимости толщины покрытия от температуры и времени синтеза и их аппроксимации (а); аррениусовская зависимость скорости роста пленки от температуры (б)

Видно, что зависимость толщины покрытия от времени можно представить как линейный рост после некоторого инкубационного периода. Проведя аппроксимацию экспериментальных результатов, мы получили такие параметры, как длительность инкубационного периода и скорость роста при разных температурах. Результаты представлены в таблице.

Температура, °С	400	450	475
Длительность инкубации, ч	9,6	1,2	0,4
Скорость роста, микрон/ч	0,0164	0,130	0,364

Далее зависимость скорости роста от температуры была оценена по уравнению Аррениуса (графический результат представлен на рис. 4) и получена энергия активации процесса роста 41,8 ккал/моль.

После обнаружения линейной зависимости толщины покрытия от времени было сделано несколько попыток изучить влияние состояния поверхности никелевой пластины на рост покрытия. Были протестированы следующие модификации поверхности: механическая полировка, шерохование и электролитическое травление поверхности. Во всех случаях после модификации проводилась процедура вакуумного отжига. Затем в автоклав закладывались два образца одновременно: один с модифицированной поверхностью, второй с исходной поверхностью. Далее проводился синтез покрытия в течение 4 ч при температуре 450 °С, после чего сравнивалась толщина полученного покрытия на двух образцах. Обнаружено, что независимо от типа модификации поверхности никелевой пластины толщина получаемого покрытия на исходной и обработанной поверхности получается одинаковой с погрешностью до 10 %. Аналогично не обнаружено разницы в скорости роста при использовании никелевого проката от трех разных производителей.

Выводы

Полученные результаты не позволяют построить полное объяснение механизмов роста пленки гидрида интерметаллида на никелевой подложке, но позволяют надежно исключить два процесса из числа подозреваемых в лимитировании кинетики роста покрытия Mg_2NiH_4 .

Вначале обратим внимание на практически линейный рост покрытия на временах до 32 ч и толщин до 5 микрон. Этот факт говорит о том, что кинетика роста не может лимитироваться диффузией компонентов в пленке, так как в противном случае наблюдалось бы замедление скорости роста при увеличении диффузионной длины в растущей пленке.

Второй процесс, который можно исключить, это адсорбция водорода и магния на поверхности никеля. Так как поверхность разной шероховатости и полученная при разных условиях производства проката дает одинаковую скорость роста покрытия, следовательно, процессы адсорбции/десорбции компонентов на поверхности Mg_2NiH_4 происходят с достаточно быстрой скоростью, чтобы не быть лимитирующими.

Остаются два возможных процесса, которые могут лимитировать скорость роста пленки. Либо это процессы на границе раздела *подложка – покрытие* ($\text{Ni-Mg}_2\text{NiH}_4$) при ее движении вглубь пластины, либо это процесс переноса магния из порошка MgH_2 к поверхности Mg_2NiH_4 .

Разработанный способ получения гидрида Mg_2NiH_4 в виде плоской пленки позволит в дальнейшем значительно упростить изучение и моделирование процессов выделения водорода из такого объекта по сравнению с выделением водорода из гидрида в порошковой форме.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за проведение измерений ресурсным центрам СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Relly J. J., Wiswall R. H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4 // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7. N. 11. P. 2254–2256.
2. Chen Yu-An, Yang Li-Ling, Lin Jia-Jing, Cheng Ji, Pan Fu-Sheng. Hydriding/dehydriding properties of Mg-Ni-based ternary alloys synthesized by mechanical grinding // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20.
3. Polanski M. et al. Mg_2NiH_4 synthesis and decomposition reactions // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 4003.
4. Akiyama T., Isogai H., Yagi J. Combustion synthesis of magnesium nickel // *Int. J. Self-propagating High-temperature Synth.* 1995. Vol. 4(1). P. 69–77.
5. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi. Activation behaviors of Mg_2NiH_4 at different hydrogen pressures in hydriding combustion synthesis // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2001. Vol. 26. P. 1035.
6. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Activity and capacity of hydrogen storage alloy Mg_2NiH_4 produced by hydriding combustion synthesis // *J. of Alloys and Compounds.* 2001. Vol. 316. P. 118–123.
7. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Effect of hydrogen pressure on the combustion synthesis of Mg_2NiH_4 // *Intermetallics.* 1999. Vol. 7. P. 201–205.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_110

Обработка экспериментальной методики исследования сорбционных свойств гидридообразующих материалов на примере интерметаллида ZrCo

Б. В. Иванов¹, Т. А. Анфимова^{1, 2}, М. Б. Розенкевич²

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

kapjicohh@gmail.com

Представлены результаты обработки экспериментальной и расчетной методик изучения сорбционных свойств гидридообразующих материалов на примере интерметаллического соединения ZrCo. Надежность экспериментальной и расчетной методик подтверждается сравнением полученных результатов с литературными данными. По изотермам сорбции, полученным волюметрическим методом Сивертса в интервале температур 423–523 К, были определены практически значимые для хранения изотопов водорода параметры: сорбционная емкость, равновесное давление над гидридом, термодинамические параметры гидридообразования. Результаты исследования интерметаллида ZrCo подтверждают возможность его применения для хранения изотопов водорода, так как он обладает благоприятными сорбционными свойствами.

Введение

На сегодняшний день потребность в эффективных способах обращения и хранения изотопов водорода обусловлена развитием термоядерной энергетики, поскольку высокая стоимость используемого топлива и низкая степень его выгорания приводят к необходимости быстрой переработки и возврата топлива в реактор. Для хранения и доставки топлива в топливном цикле термоядерного реактора рассматривается применение гидридообразующих материалов. По сравнению с широко используемыми методами компримирования водорода в различных емкостях (баллонах, газгольдерах) и хранением водорода в жидком состоянии для гидридного метода хранения характерны более высокий уровень безопасности и экономическая эффективность [1]. Устойчи-

вость к радиоактивному излучению трития делает данный метод перспективным и целесообразным для хранения радиоактивного изотопа водорода.

В качестве рабочего материала в гидридном методе хранения могут быть рассмотрены металлы и интерметаллические соединения (ИМС), для которых характерна высокая скорость поглощения большого количества водорода.

Образование и разложение гидридов ИМС и металлов описывается реакцией [2]



где Me – металл или ИМС, Q – количество теплоты.

Термодинамическое равновесие системы металл (ИМС) – гидрид характеризуется диаграммой *давление – состав – температура (PCT)* при фиксированной температуре, которую также называют изотермой сорбции. Общий вид изотермы сорбции показан на рис. 1. Равновесное давление гидридообразования является функцией температуры, которая описывается уравнением [3]

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

где P_{H_2} – равновесное давление над гидридом в области α – β -перехода, ΔH и ΔS – изменение энтальпии и энтропии системы при гидридообразовании.

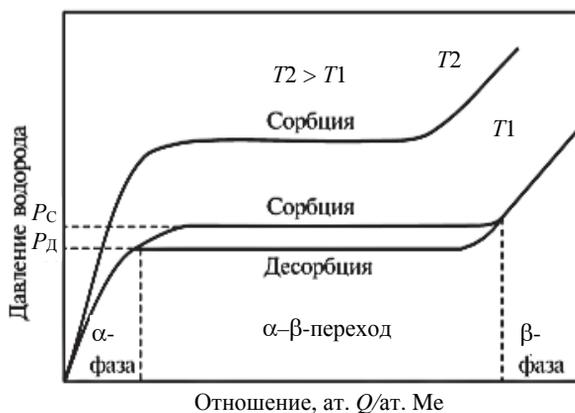


Рис. 1. Пример изотерм обратимых сорбции (P_C – давление сорбции в области α – β -перехода) и десорбции (P_D – давление десорбции в области α – β -перехода) водорода металлом при различных температурах [4]

В топливном цикле ИТЭР в настоящее время в системах хранения изотопов водорода планируют применение обедненного урана и ИМС ZrCo. Свойства данных материалов удовлетворяет таким критериям, как низкое равновесное давление, невысокая температура дегидрирования, удовлетворительная кинетика сорбции и десорбции. При этом важно отметить, что уран обладает такими недостатками, как радиоактивность, необходимость специального учета, пирофорность, высокая скорость диспергирования при много-

кратном повторении циклов сорбции/десорбции, что приводит к усложнению конструкции уранового контейнера для хранения водорода. Согласно результатам исследований, представленных в работе [5] учеными из Японского агентства по атомной энергетике (JAEA), характеристики сорбционных свойств ИМС ZrCo соизмеримы с характеристиками урана. На рис. 2 представлены изотермы сорбции протия и дейтерия для ИМС ZrCo, полученные в работе [6]. Применение данного соединения привлекательно с точки зрения безопасности: ZrCo обладает низкой реакционной способностью с кислородом и азотом, не является радиоактивным материалом [4, 7]. Кроме того, объемное расширение ($V_{\text{hydride}} - V_{\text{metal}}/V_{\text{metal}}$) для ZrCo составляет 0,2, т. е. значительно меньше, чем для U (0,75) [8], что приводит к уменьшению скорости диспергирования материала в циклах сорбции/десорбции.

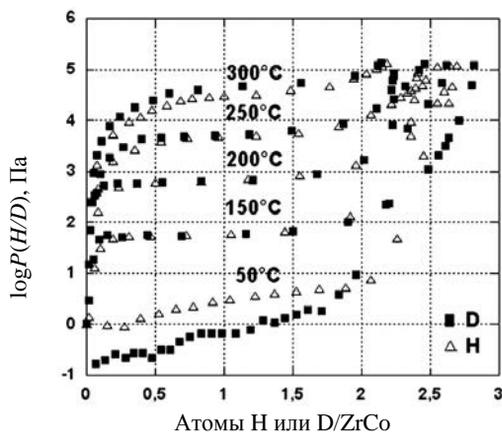


Рис. 2. Сравнение изотерм сорбции для систем ZrCo–H₂ и ZrCo–D₂ [6]

Хотя термодинамические свойства ZrCo благоприятны для хранения трития, скорость сорбции/десорбции и равновесное давление при комнатной температуре ниже, чем для гидрида урана. Следовательно, при аварийной ситуации, когда наиболее важна скорость сорбции водорода, уран может рассматриваться как более подходящий материал [8]. К недостаткам ZrCo относится диспропорционирование (образование дополнительных стабильных фаз) [2] при высоких парциальных давлениях изотопов водорода и высокой температуре.

Основные применяемые сорбенты для хранения изотопов водорода – уран и ZrCo – обладают удовлетворительными свойствами, однако возможность для совершенствования и поиска новых сорбционных материалов с улучшенными свойствами остается. Для улучшения свойств материалов могут применяться различные способы оптимизации: структурирование и активация поверхности, легирование, добавление частиц катализаторов и др.

Для изучения свойств гидридообразующих материалов применяют различные экспериментальные методики, направленные на определение сорбционной емкости, кинетики взаимодействия с водородом и других свойств материалов [9, 10]. В данной работе представлены результаты отработки экспериментальной методики исследования сорбционных свойств материалов методом Сивертса.

Описание метода исследования и экспериментальной установки

Исследование сорбционных свойств методом Сивертса заключается в непосредственном измерении количества газа, поглощенного исследуемым образцом, при известной температуре в реакторе известного объема. При сорбции водорода количество поглощенного газа рассчитывается как разность между количеством, введенным в ячейку с образцом, и количеством, оставшимся в газовой фазе после установления равновесия. Экспериментально полученная зависимость равновесного давления над гидридом от содержания водорода в твердой фазе представляет собой диаграмму *давление – состав – температура* (изотерму сорбции).

Достоинствами метода Сивертса являются низкая стоимость, простота и портативность экспериментального оборудования. К недостаткам данного метода относится накопление погрешности на каждом этапе, что влияет на точность дальнейших расчетов. Подробное описание метода Сивертса представлено в литературе [10].

На рис. 3 показана принципиальная схема экспериментальной установки.

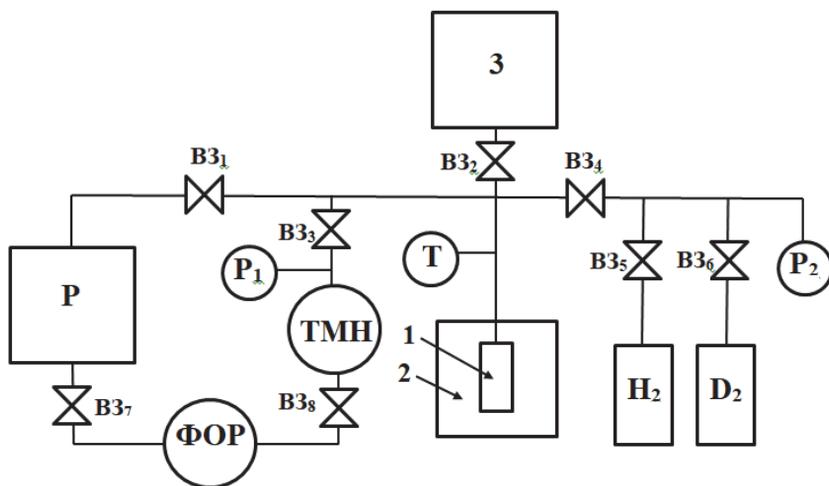


Рис. 3. Принципиальная схема установки: 1 – образец ИМС; 2 – реакционный объем; 3 – калиброванная емкость; В3₁–В3₈ – вентили; Р – ресивер; P₁, P₂ – датчики давления; Т – датчик температуры; ТМН – турбомолекулярный насос ТМН500; ФОР – форвакуумный насос ВН1; H₂ – источник противя; D₂ – источник дейтерия

Давление определялось с помощью датчика Пирани APGX (от 1 до 10⁻⁴ мбар, относительная погрешность 15 %), ионизационного датчика AIGX (6,6·10⁻¹⁰–6,6·10⁻² мбар). Минимальное остаточное давление в установке составляло 10⁻⁴–10⁻⁵ Па. Измерение давления в диапазоне от 1 до 1000 мбар осуществляли деформационным датчиком ASG (относительная погрешность

0,2 % во всем диапазоне). Температуру образца определяли хромель-алюмелевой термопарой и ПИД-регулятором температуры ТЕРМОДАТ.

Изотопы водорода – протий и дейтерий – хранили в баллонах под давлением. Чистота газов 99,99 %. Натекание в частях установки не превышало $1,15 \cdot 10^{-7}$ Па·м³/с.

Для активации образец (~2 г) в контейнере из металлической сетки с размером ячейки 14 мкм с прикрепленной к ней термопарой помещали в реакционный объем. Реакционный объем вакуумировали до давления 10^{-5} Па, нагревали до 500 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа. Далее образец несколько раз подвергался циклам гидрирования/дегидрирования. Данная процедура приводит к измельчению образцов и, соответственно, увеличению их удельной поверхности.

Сорбцию протия или дейтерия проводили при трех температурах. После окончания каждого эксперимента образец нагревали в вакууме до 600 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа при давлении не выше 10^{-5} Па. Сохранение сорбционной емкости и постоянство равновесного давления над гидридом в пяти и более последовательных циклах сорбции подтверждают полное извлечение водорода из образцов и восстановление сорбционного свойства материала в данных условиях десорбции.

Результаты исследования

Для исследования был использован порошок ZrCo, изготовленный методом центробежного распыления во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Это ИМС было выбрано для верификации измерительной и расчетной методик, так как данный интерметаллид достаточно хорошо изучен и его свойства описаны в литературе [6, 11].

Удельная поверхность и плотность исходного образца были оценены методами низкотемпературной физической адсорбции и гелиевой пикнометрии. Они составили $S_{уд} = 0,0317$ м²/г, $\rho = 7,286 \pm 0,029$ г/см³. Анализ удельной поверхности проводился на приборе ASAP 2020. Анализ истинной плотности образцов проведен в ЦКП им. Д. И. Менделеева методом гелиевой пикнометрии на приборе Ассурус II 1340.

Фазовый состав исходного образца ZrCo и образца после процедур сорбции/десорбции определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения Co-K α в интервале углов $2\Theta = 20\text{--}130^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и экспозицией в точке 2с. Использовалась следующая система щелей: на трубке щель 0 4 мм, на детекторе – 5 мм; и на трубке, и на детекторе щели Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. В процессе съемки образец вращался со скоростью 10 об/мин. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Таблица 1

Фазовый состав образцов ZrCo по результатам рентгеноструктурного анализа

	ZrCo	Zr ₂ Co	CoZr ₂	Zr ₃ CoO _{0,8}
Исходный образец	61 %	27 %	9 %	3 %
Обработанный образец	79 %	18 %	0 %	3 %

Из табл. 1 видно, что помимо основной фазы ZrCo в обоих образцах присутствуют фазы другой стехиометрии и фаза оксида. Тот факт, что содержание фаз Zr₂Co и CoZr₂ уменьшилось в образце после циклов сорбции/десорбции, а фазы ZrCo – пропорционально увеличилось, говорит о том, что выбранные режимы активации и десорбции позволяют полностью удалить водород из исследуемого образца и приводят к образованию фазы стехиометрического состава. Постоянство содержания фазы оксида указывает на отсутствие образования дополнительного оксидного слоя в процессе экспериментов.

Исследование взаимодействия протия и дейтерия с ИМС ZrCo проводилось в диапазоне температур от 423 до 523 К. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4. В исследуемом интервале температур минимальное давление плато на изотерме сорбции наблюдается при наименьшей температуре 423 К и составляет ~0,20 кПа. Отношение [H(D)/ZrCo] при данной температуре равно ~2,5. При температуре 523 К равновесное давление плато на изотерме значительно выше, чем при меньших температурах, при этом с ростом температуры снижается максимальная сорбционная емкость интерметаллида. При температурах 423 и 473 К равновесные давления протия и дейтерия над гидридом практически равны, что свидетельствует об отсутствии изотопного эффекта в этом интервале температур. При наличии изотопного эффекта состав газа, подаваемого из гидридного контейнера при десорбции, будет меняться во времени и не совпадать с составом исходного газа. Такой эффект следует учитывать, если к газу, подаваемому из гидридного контейнера, в котором хранится смесь изотопов водорода, предъявляются жесткие требования по изотопному составу.

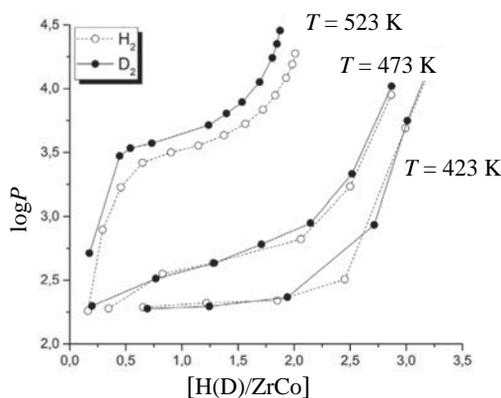


Рис. 4. Изотермы сорбции и основные параметры образца ZrCo

На рис. 5 представлены зависимости равновесного давления плато от температуры, полученные в данной работе и работах других авторов. Согласованность полученных данных с результатами других исследователей подтверждает надежность экспериментальной и расчетной методик.

Зависимости равновесного давления над гидридом и дейтеридом от температуры, полученные в данной работе, представлены линиями на рис. 5. Данные зависимости описываются уравнениями

$$\ln P_{D_2} = -\frac{6350}{T} + 20, \quad (3)$$

$$\ln P_{H_2} = -\frac{5900}{T} + 19. \quad (4)$$

По полученным зависимостям равновесного давления над гидридом от температуры было рассчитано изменение энтальпии и энтропии гидридообразования (табл. 2).

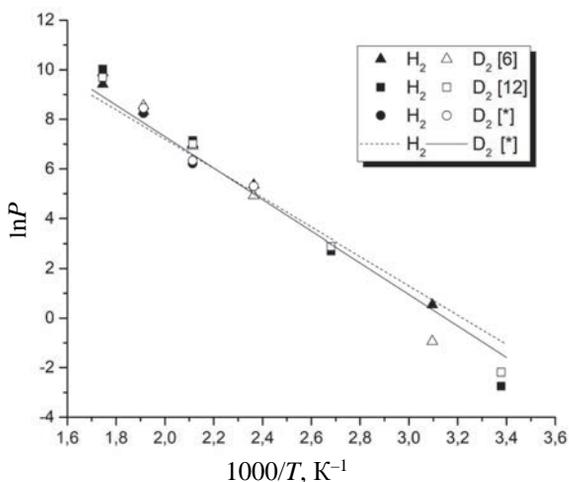


Рис. 5. Температурная зависимость давления гидридо (дейтеридо-) образования для образца ZrCo, полученная в данной работе [*], и сравнение с литературными данными [6, 12]

Таблица 2

Термодинамические параметры гидридообразования для образца ZrCo

	$-\Delta H$, кДж/моль H_2	$-\Delta S$, Дж/моль $H_2 \cdot K$	$ \Delta H_D - \Delta H_H $, кДж/моль H_2
ZrCo- H_2	53,2	167,9	3,8
ZrCo- D_2	57,0	177,0	

Относительно невысокие значения параметра $-\Delta H$ (50–60 кДж/моль) делают применение интерметаллида ZrCo энергетически выгодным для хранения изотопов водорода, поскольку значения теплоты гидридообразования

определяют тепловые затраты на извлечение водорода из твердой фазы. Например, для стабильного соединения TiH_2 значение $-\Delta H = 125,3$ кДж/моль [3], температура разложения гидрида TiH_2 при давлении водорода 100 кПа равна ≈ 930 °С [4].

Заключение

В данной работе представлены результаты отработки экспериментальной и расчетной методик изучения сорбционных свойств гидридообразующих материалов. Получены изотермы сорбции протия и дейтерия для ИМС ZrCo в интервале температур 423–523 К. По изотермам сорбции получена температурная зависимость равновесного давления протия и дейтерия над гидридом и дейтеридом. На основании полученных экспериментальных результатов были рассчитаны значения изменений энтальпии образования гидридов и дейтеридов, которые составили $\Delta H_{H_2} = -53,2$ кДж/моль, $\Delta H_{D_2} = -57,0$ кДж/моль. Результаты показывают, что методика исследования гидридообразующих материалов с помощью экспериментального стенда позволяет получить надежные результаты, согласующиеся с литературными данными.

Применение метода Сивертса позволяет изучить практически значимые параметры взаимодействия материалов с изотопами водорода для оценки возможности их применения в системах долговременного и краткосрочного хранения водорода. Полученные результаты исследования свойств интерметаллида ZrCo дают основание к исследованию с использованием данной методики свойств других ИМС на основе циркония и оценке возможности их применения для хранения и разделения изотопов водорода.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Фатеев В. Н. Проблема аккумулирования и хранения водорода // *Chemical Problems*. 2018. N 4. P. 453–483.
2. Перевезенцев А. Н. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1988. Т. 19, № 6. С. 1386–1434.
3. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. *Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds*. – Heidelberg: Springer Verlag, 1996.
4. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. *Технология трития для термоядерного реактора*. – М.: Интеллект, 2018. С. 330.

5. Wang L. R. Recent progress on the hydrogen storage properties of ZrCo-based alloys applied in International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2017. Vol. 27. P. 58–65.
6. Bekris N., Besserer U., Sirch M., Penzhorn R. D. On the thermal stability of the zirconium/cobalt–hydrogen system // *Fusion Engineering and Design*. 2000. Vol. 1. P. 781–789.
7. Rosanvallon S., Elbez-Uzan J., Cortes P. Safety provisions for the ITER facility // *Fusion Engineering and Design*. 2018. Vol. 136, Part A. P. 540–544.
8. Kolasinski R. D., Shugard A. D., Tewel I. C., Cowgill D. F. Uranium for hydrogen storage applications: a materials science perspective, 2010.
9. Falahati H., Barz D. P. J. Evaluation of hydrogen sorption models for AB-type metal alloys by employing a gravimetric technique // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38, N 21. P. 8838–8851.
10. Checchetto R., Trettel G., Miotello A. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids // *Meas. Sci. Technol.* 2004. Vol. 15, N 1. P. 127–130.
11. Shmayda W. T., Heics A. G., Kherani N. P. Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage // *J. Less-Common Met.* 1990. Vol. 162, N 1. P. 117–127.
12. Devillers M., Sirch M., Bredendiek-Kämper S., Penzhorn R. D. Characterization of the ZrCo-hydrogen system in view of its use for tritium storage // *Chem. Mater.* 1990. Vol. 2, N 3. P. 255–262.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_119

Разработка технологии гидрирования образцов сложной геометрической формы

А. В. Бучирин, И. Л. Малков, Ал. А. Юхимчук

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

Представлены результаты исследований возможности гидрирования образцов сложной геометрической формы из сплава ВТ6 до заданных концентраций водорода при условии его равномерного распределения по объему образца. Разработаны технология и установка для реализации этой технологии, позволяющие проводить гидрирование при поддержании заданного равновесного давления водорода. Приведены результаты металлографических исследований образцов, полученные в ходе отработки этой технологии.

Введение

Широко известно, что конструкционные материалы при длительном контакте с водородом могут подвергаться водородному охрупчиванию, которое выражается в потере пластичности материала и его прочности. Это явление может приводить к непредсказуемым разрушениям конструкций. Одним из таких материалов является титан и его сплавы (в том числе ВТ6), которые обладают высокой прочностью и кислородной коррозионной стойкостью. Однако этап отливки и металлопроката, а также длительная эксплуатация в среде водорода могут приводить к его накапливанию в структуре металла с образованием гидридных фаз.

Для изучения влияния водорода на механические свойства материалов проводят испытания в соответствии с [1, 2]. Результаты этих испытаний могут представляться в виде зависимостей характеристик механических свойств материалов от концентрации в них водорода, используя которые, можно оценить граничные условия применения материалов: температуру, давление и время работы в среде водорода.

При проведении испытаний применяются стандартные образцы со строго определенными формой и размером. Подготовка таких образцов, выража-

ющаяся в гидрировании до заданных концентраций, вызывает известные трудности, связанные с получением равных концентраций водорода по всему объему образца независимо от формы и толщины материала.

В данной работе представлена технология гидрирования изделий из сплава ВТ6 сложной геометрической формы, разработанная для подготовки стандартных образцов к механическим испытаниям, а также для применения ее в других прикладных задачах.

Методика исследований

Целью данной работы была разработка технологии гидрирования образцов сложной геометрической формы с различными по толщине элементами до заданных массовых долей водорода (0,15 и 0,3 %) при условии его равномерного распределения по объему образца. Исследования выполнялись на стандартных цилиндрических образцах из сплава ВТ6 (рис. 1) (далее – образец).

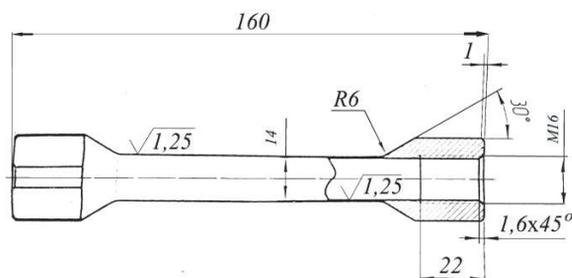


Рис. 1. Эскиз образца

Образец состоит из рабочей части с размерами: наружный диаметр 16 мм, толщина стенки 1 мм, длина 105 мм, на концах которой расположены головки для закрепления в захватах испытательной машины. Для проведения гидрирования образцов был разработан и изготовлен специальный аппарат, внешний вид которого показан на рис. 2.

Аппарат представляет собой трубу из нержавеющей стали диаметром 200 мм и высотой 750 мм с приваренным дном с одной стороны и фланцем с уплотняющейся по нему крышкой – с другой. К крышке приварены штуцеры для подсоединения к установке гидрирования и ввода хромель-алюмелевых термопар для контроля температуры образцов. С внешней стороны аппарата на высоте примерно 350 мм был установлен резистивный нагреватель в кремнеземной теплоизоляции. Контроль температуры нагревателя осуществлялся с помощью хромель-алюмелевой термопары, интегрированной в теплоизоляцию нагревателя. Аппарат подсоединялся к специально созданной для этой работы установке, принципиальная газовакуумная схема которой приведена на рис. 3. Сбор данных с датчиков давления, термопар и управле-

ние работой нагревателя аппарата А осуществлялись с помощью системы контроля и управления (СКУ), программное обеспечение которой разработано на базе программного пакета CRW32 [3].



Рис. 2. Внешний вид аппарата для гидрирования образцов

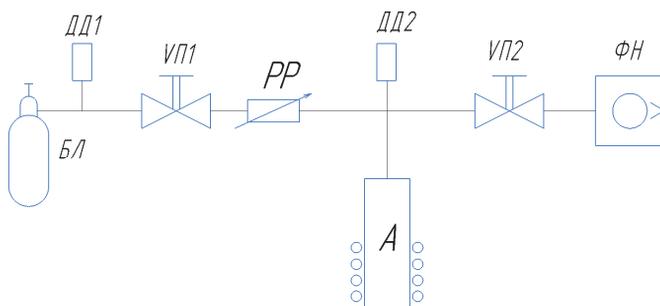


Рис. 3. Принципиальная газовакуумная схема установки для гидрирования образцов: ДД1 – датчик давления WIKA S-10 (предел измерений 10 атм, погрешность измерений 0,5 %); ДД2 – датчик давления PFEIFFER VACUUM CMR361 (предел измерений 1 атм, погрешность измерений 0,2 %); БЛ – баллон с водородом (10 л); ФН – форвакуумный насос; ВП1–ВП2 – ручной вентиль; PP – регулятор расхода газа PFEIFFER VACUUM EVR116; А – аппарат

Работа на установке осуществлялась следующим образом. В аппарат загружалась партия образцов в количестве 12 штук. Всего было 3 партии образцов: две партии образцов № 1 и № 2 гидрировались до массовой доли водорода 0,30 %, партия образцов № 3 – до 0,15 %. На одном из образцов, находящемся в середине связки, на различной высоте были жестко закреплены три термомпары. На соседнем образце располагались образцы-свидетели, представ-

ляющие собой пластины толщиной 1 мм, шириной 5 мм и длиной 100 мм, вырезанные из рабочей части одного из образцов.

После герметизации аппарата А проводилось вакуумирование его внутреннего объема и всех газовых коммуникаций до давления $\approx 0,01$ мбар.

Проверка герметичности всех уплотнений осуществлялась с помощью течеискателя ASM310 (PFEIFFER VACUUM) методом обдува гелием при чувствительности не менее $1,0 \cdot 10^{-10}$ Па·м³/с.

Так как поверхность образцов покрыта оксидной пленкой, препятствующей процессу гидрирования, для ее удаления (растворения в титане) проводился процесс активации, заключавшийся в нагреве образцов в аппарате А до температуры 620 °С при динамическом вакууме в течение 1 ч. После активации вакуумирование прекращалось, а водород из баллона БЛ через регулятор расхода РР подавался в аппарат А, находящийся при той же температуре.

Аппарат позволяет проводить гидрирование в двух режимах методом Сивертса, заключающимся в подаче определенного количества водорода к образцу без учета равновесного давления. Гидрирование проходило при открытии вентиля VIII и подачи необходимого количества водорода из баллона БЛ в аппарат А при полностью открытом регуляторе расхода РР при давлении водорода не более 950 мбар (предел измерений датчика давления – не более 1000 мбар). По этому методу было проведено гидрирование партии № 1.

Во втором методе (партия № 1 и № 2) водород подавался через регулятор расхода газа РР, управление которым осуществлялось через обратную связь с датчиком давления ДД2, благодаря чему в аппарате А всегда поддерживалось равновесное давление водорода не более 9 мбар.

Количество газа, необходимое для получения образцов с заданной массовой долей водорода, в обоих случаях рассчитывалось волюмометрически, исходя из суммарной массы образцов каждой партии, вместимости баллона БЛ, давления водорода в баллоне БЛ в начале и конце гидрирования.

Условия гидрирования трех партий образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия гидрирования образцов трех партий

№ партии	Масса партии, г	Заданная массовая доля водорода, %	Давление гидрирования, мбар	Время гидрирования, ч	Время отжига, ч
1	1298	0,30	От 950 до 200	6	132
2	1297	0,30	От 6 до 9	24	24
3	652	0,15	От 4 до 6	12	24

После поглощения расчетного количества газа подача водорода прекращалась, проводился отжиг образцов при температуре гидрирования в течение времени, указанного в табл. 1.

Далее аппарат А охлаждался до комнатной температуры с последующим извлечением образцов.

Средняя массовая доля водорода определялась гравиметрическим методом. Распределение водорода по образцу (массовая доля водорода в различных частях) оценивалось по распределению водорода в образцах-свидетелях методом высокотемпературной экстракции водорода в потоке газа-носителя (азот высокой чистоты) на установке ELTRA OH 900 [4] и методом вакуумной экстракции в соответствии с методикой измерений [5]. Дополнительно проводились исследования микроструктуры и измерения микротвердости образцов с различной концентрацией водорода.

Методика и результаты металлографических исследований сплава ВТ6 в исходном состоянии и после гидрирования рассмотрены в соответствующем разделе.

Для определения массовой доли водорода на установке ELTRA OH 900 с разных участков образца-свидетеля, расположенных по его краям и в центре, отбирались пробы массой ≈ 50 мг. Оставшиеся части (верхняя и нижняя половина) образца-свидетеля массой ≈ 1 г использовались для определения массовой доли водорода на установке А1905-М221 методом высокотемпературной вакуумной экстракции.

Результаты исследований

Результаты измерений массовой доли водорода в образцах-свидетелях партии № 1 после гидрирования и отжига в течение 12 ч приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля водорода в образцах-свидетелях партии № 1

Массовая доля водорода, %			
Метод анализа	Место отбора пробы		
	Верх	Середина	Низ
Высокотемпературная экстракция в потоке газа-носителя	$1,07 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$
Вакуумная экстракция	Верхняя половина		Нижняя половина
	$1,03 \pm 0,01$		$0,66 \pm 0,01$
Гравиметрический метод	$0,31 \pm 0,01$		

Как видно из табл. 2, распределение водорода по длине образца-свидетеля партии № 1, гидрированной по методу Сивертса, крайне неоднородно. Результаты измерений микротвердости подтверждают эти данные. Так, в нижней части образца-свидетеля микротвердость HV 368 (СКО 11,9), а в верхней части – 405 (СКО 23,4). По длине образца отличался и характер разрушения материала при подготовке проб для анализов: пластичное разрушение соответствовало меньшим значениям массовой доли водорода и микротвердости, а хрупкое разрушение – высоким.

Завышенная массовая доля водорода в образцах-свидетелях (от 0,66 до 1,03 %) показывает, что такие же концентрация и характер распределения водорода ожидаются и в рабочих частях образца. Исходя из общего количественного баланса газа, в головках образца массовая доля водорода должна быть менее 0,30 %, так как суммарное количество водорода, определенное гравиметрическим методом, соответствует количеству водорода, необходимому для гидрирования образцов всей партии до массовой доли водорода 0,30 %.

Приведенные выше результаты согласуются с данными, полученными в работе [6] при гидрировании пластин длиной 80 мм, шириной 24 мм и высотой 1 мм из сплава ВТ1-0 при температуре 550 °С в автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller фирмы «Advanced Materials Corporation», принцип действия которого основан на методе Сивертса. Авторы работы отмечают неравномерное распределение водорода не только по ширине и длине, но и по высоте материала пластин. При движении вглубь материала до 0,5 мкм концентрация водорода уменьшалась примерно в 3 раза.

Хотя температура, при которой проводилось гидрирование, была достаточно высокой и способствовала диффузии атомарного водорода в материале образца, тем не менее завышенное (относительно равновесного, соответствующего заданной концентрации) давление газа при проведении процесса способствовало образованию гидридов с более высокой концентрацией водорода.

Для выравнивания концентрации водорода образцы партии № 1 после вакуумирования при комнатной температуре были подвергнуты дополнительному отжигу при температуре 620 °С в течение 48 ч. Температура отжига выбиралась на основе предварительных металлографических исследований.

В данных условиях водород с участков с повышенной концентрацией выделяется в газовую фазу и участвует в гидрировании участков с низкой концентрацией. При этом по мере перераспределения водорода давление падает до равновесного, соответствующего заданной концентрации. Кроме того, температура способствует высоким скоростям диффузии и в сочетании с длительным временем отжига приводит к выравниванию концентрации водорода не только по длине, но и по всему объему материала.

Результаты измерений массовой доли водорода в образцах-свидетелях партии № 1 после отжига при температуре 620 °С, представленные в табл. 3, свидетельствуют, что 48 ч недостаточно для полного перераспределения водорода по объему образца. Тем не менее происходит заметное выравнивание концентрации водорода по длине образца-свидетеля, что подтверждается и металлографическими исследованиями.

Таблица 3

Массовая доля водорода в образцах-свидетелях (партия № 1) после первого отжига

Массовая доля водорода, %			
Метод анализа	Место отбора пробы		
Высокотемпературная экстракция в потоке газа-носителя (ELTRA OH 900)	Верх	Середина	Низ
	0,34	0,30	0,26
Вакуумная экстракция	0,47	0,35	0,25

После повторного отжига образцов партии № 1 при температуре 620 °С в течение 72 ч удалось достичь полного выравнивания концентрации водорода по длине образца-свидетеля (табл. 4).

Таблица 4

Массовая доля водорода в образцах-свидетелях (партия № 1) после повторного отжига

Массовая доля водорода, %			
Метод анализа	Место отбора пробы		
Высокотемпературная экстракция в потоке газа-носителя (ELTRA OH 900)	Верх	Середина	Низ
	0,32	0,32	0,31
Вакуумная экстракция	В связи с ограниченным количеством материала образцов-свидетелей анализы газосодержания не проводились		

Таким образом, суммарное время, затраченное на гидрирование и отжиг образцов первой партии, составило 138 ч, т. е. почти 6 суток непрерывной работы аппарата.

В связи со значительными временными и энергетическими затратами, а также возможным влиянием длительного отжига и процесса гидрирования/дегидрирования на структуру и механические свойства образцов был разработан альтернативный метод гидрирования, который позволил получать образцы с заданной концентрацией водорода без дополнительных манипуляций.

Для реализации этого метода скорость поступления водорода к образцам была ограничена таким образом, чтобы давление водорода над сплавом ВТ6 не превышало равновесное, соответствующее необходимой концентрации водорода: 9 мбар для 0,30 % и 6 мбар для 0,15 %. Эту задачу выполнял регулятор расхода, который был аппаратно-программно связан с датчиком давления, контролирующим давление в аппарате. Давление устанавливалось опытным путем, постепенным увеличением: от 6 до 9 мбар (партия № 2 с массовой долей водорода 0,3 %) и от 4 до 6 мбар (партия № 3 с массовой долей водорода 0,15 %).

При таком способе гидрирования время, необходимое для получения заданной концентрации водорода в образцах, составило 48 ч (партия № 2)

и 36 ч (партия № 3), что существенно меньше времени, затраченного при гидрировании первой партии (138 ч).

Результаты измерений массовой доли водорода в образцах-свидетелях партий № 2 и № 3 представлены в табл. 5, 6 соответственно.

Таблица 5

Удельное содержание водорода в образцах-свидетелях (партия № 2)

Удельное содержание водорода, масс. %			
Метод анализа	Место отбора пробы		
Высокотемпературная экстракция в потоке газа-носителя (ELTRA OH 900)	Верх	Середина	Низ
	0,32	0,31	0,31
Гравиметрический метод	0,31		

Таблица 6

Удельное содержание водорода в образцах-свидетелях (партия № 3)

Удельное содержание водорода, масс. %			
Метод анализа	Место отбора пробы		
Высокотемпературная экстракция в потоке газа-носителя (ELTRA OH 900)	Верх	Середина	Низ
	0,16	0,15	0,16
Гравиметрический метод	0,16		

Металлографические исследования титанового сплава ВТ6

Металлографические исследования титанового сплава ВТ6 проводились для изучения структуры сплава после гидрирования, длительного температурного воздействия, а также оценки равномерности распределения водорода по длине и толщине образца.

Микроструктурный анализ сплава ВТ6 методом оптической микроскопии и измерение микротвердости выполнялись на специально приготовленных микрошлифах. Для приготовления микрошлифов образцы в силиконовых формах заливались эпоксидным компаундом XF40 и выдерживались в течение 16 ч. После затвердевания компаунда микрошлифы механическим способом обрабатывались на полуавтоматической шлифовально-полировальной установке Phoenix 4000. Поверхность микрошлифа в течение 60 с выравнивалась с помощью шлифовальной бумаги P320 при нагрузке 27 Н и скорости вращения диска 250 об/мин при постоянном водяном охлаждении. Полирование микрошлифов проводилось на полировальном сукне с алмазной пастой 9 мкм, затем на микроволоконном сукне с водной суспензией оксида алюминия (раз-

мер частиц 0,04 мкм) при нагрузке 27 Н и скорости вращения диска 150 об/мин в течение 10 мин.

Микроструктура сплава ВТ6 изучалась на оптическом микроскопе Axiovert 25 при увеличениях до 1000 крат после травления в реактиве следующего состава: вода – 96 мл, азотная и фтористая кислоты – по 2 мл.

Аналогичная методика приготовления и травления микрошлифов применялась в работе [8].

Определение микротвердости сплава ВТ6 проводилось на приборе MicroMet 2114 путем вдавливания индентора в виде алмазной пирамидки в исследуемый образец при нагрузке $P = 50$ гс с последующим измерением диагоналей отпечатка. Значение микротвердости рассчитывалось по формуле:

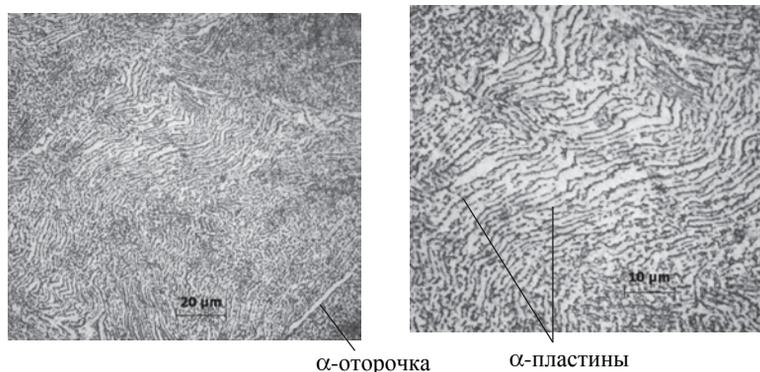
$$HV = \frac{1845 \cdot P}{d^2} \text{ (кгс/мм}^2\text{)},$$

где d [мкм] – средний размер диагоналей отпечатка.

Титановый сплав ВТ6 является аналогом широко применяемого зарубежного сплава Ti–6Al–4V и относится к двухфазным $\alpha + \beta$ -сплавам мартенситного класса. Микроструктура сплава ВТ6 в исходном состоянии (рис. 4,а,б,) характеризуется широкой α -оторочкой по границам бывших β -зерен (рис. 4,а). Внутризеренные α -пластины имеют волнистый характер, что характерно после деформации сплава ВТ6 в $\alpha + \beta$ -области (рис. 4,б) [9]. В исходном состоянии микротвердость сплава ВТ6 равна HV 330 при среднеквадратическом отклонении (СКО) HV 9,4 (табл. 7, рис. 5).

После гидрирования сплава ВТ6 до массовой доли водорода $\approx 0,15$ % (партия № 3) α -пластины распадаются на глобулы, являющиеся преимущественно равноосными, при этом волнистый характер структуры сохраняется (рис. 4,в,г). Изменение структуры сплава Ti–6Al–4V при массовой доле водорода $\approx 0,107$ % также отмечалось в работе [10]. Микротвердость сплава ВТ6 при этом практически не изменилась – HV 334, СКО HV 7,6 (табл. 7, рис. 5).

При массовой доле водорода $\approx 0,3$ % (партия № 2) волнистый характер структуры практически исчез, появились области темного цвета (рис. 4,д,е).



а) исходное состояние

б) исходное состояние

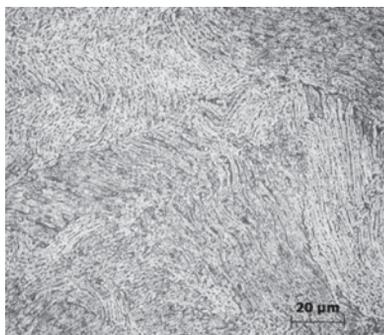
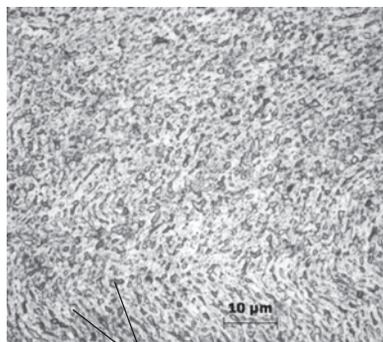
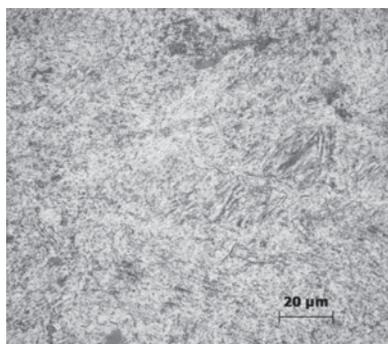
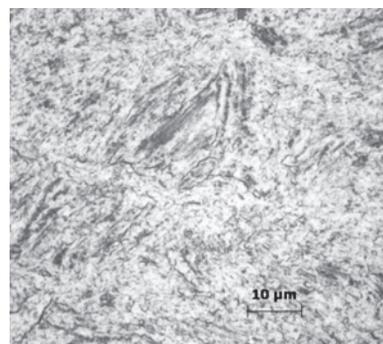
в) $C_H = 0,15$ масс. %г) $C_H = 0,15$ масс. %д) $C_H = 0,30$ масс. %е) $C_H = 0,30$ масс. %

Рис. 4. Окончание

Таблица 7

Результаты измерений микротвердости сплава ВТ6

№ п/п	Состояние материала	Микротвердость HV				
		среднее значение	СКО	1-й край образца	середина образца	2-й край образца
1	Исходный материал	330	9,4	–	–	–
2	Отжиг 620 °С, 1,5 ч	331	9,8	–	–	–
3	$C_H \approx 0,15$ масс. % (партия № 3)	334	7,6	331	335	336
4	$C_H \approx 0,30$ масс. % (партия № 2)	314	6,5	316	311	315
5	$C_H \approx 0,30$ масс. % (партия № 1) отжиг 620 °С, 48 ч	326	3,5	–	–	–
6	Отжиг 700 °С, 4 ч	338	8,8	–	–	–

Согласно результатам исследований, приведенных в работе [8], образование таких зон при концентрациях водорода $\geq 0,278$ масс. % связано с увеличением доли β -фазы в результате фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta$. Увеличение в структуре сплава Ti-6Al-4V доли β -фазы при его гидрировании до массовой доли водорода 0,29 % отмечается и в работе [11]. Микротвердость сплава VT6 несколько снизилась – HV 314, СКО HV 6,5 (см. табл. 7, рис. 5), хотя в работе [9] она незначительно увеличилась с HV 308 до HV 315, а в работе [11] практически не изменилась.

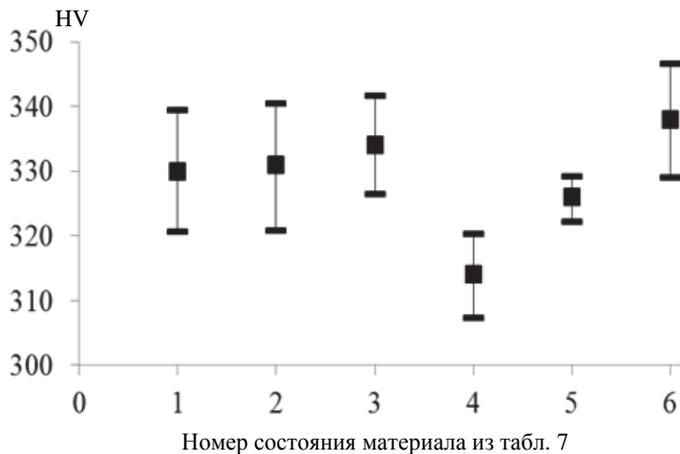
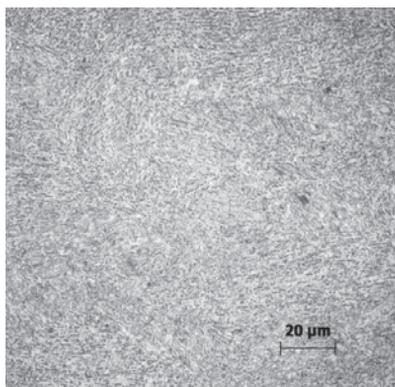
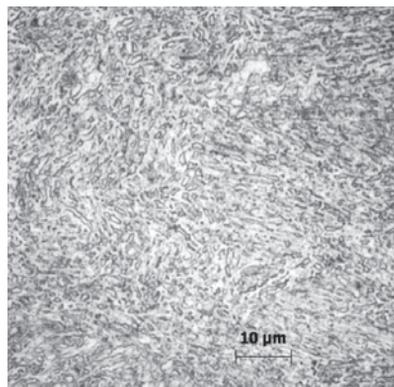


Рис. 5. Микротвердость сплава VT6 в зависимости состояния материала



а) отжиг 620 °C, 48 ч



б) отжиг 620 °C, 48 ч

Рис. 6. Микроструктура сплава VT6. Окончание рисунка см. на с. 130

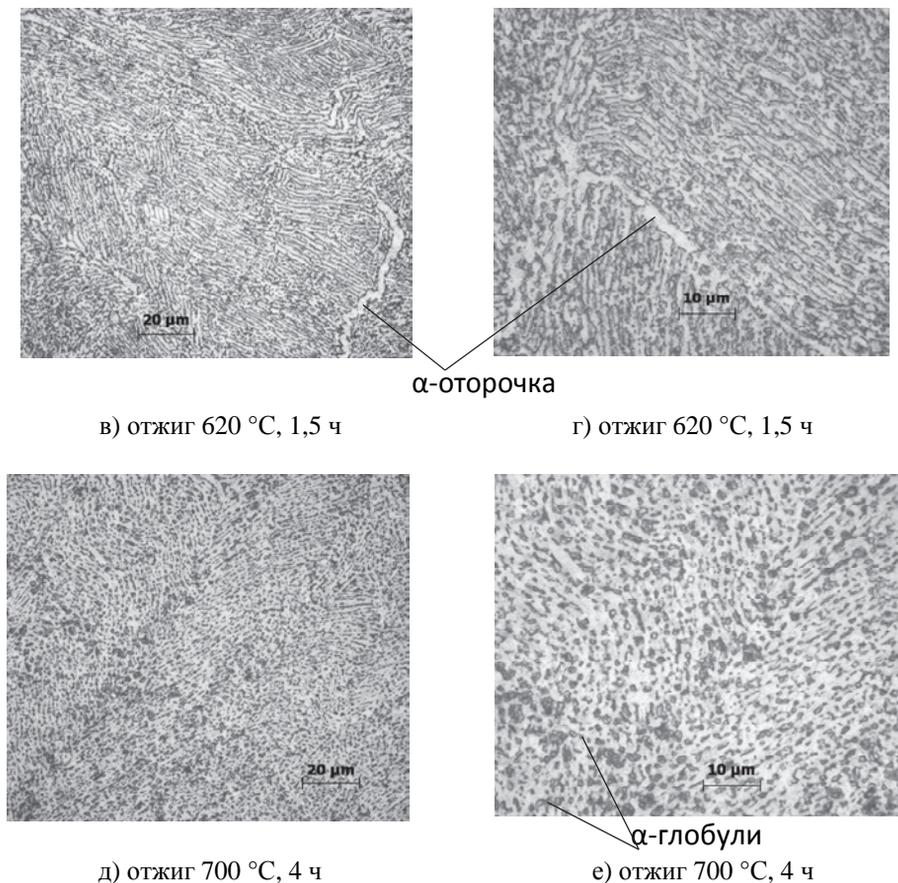


Рис. 6. Окончание

На основании полученных в ходе гидрирования образцов данных о микротвердости и микроструктуре (см. табл. 7, рис. 6) можно сделать ряд заключений.

Для равномерно гидрированных образцов-свидетелей микротвердость по длине пластины хорошо воспроизводится (п. 2, 3 табл. 7).

После вакуумного отжига партии № 1 при температуре 620 °С в течение 48 ч (первый отжиг) исследовался материал в головке образца. Микроструктура элемента оказалась аналогична микроструктуре сплава ВТ6 после гидрирования до массовой доли водорода 0,15 % (рис. 6, а, б), микротвердость образца HV 326 при СКО HV 3,5 была близка к исходной, что свидетельствовало о неоконченном процессе перераспределения водорода между рабочими частями и головками образца (п. 4 табл. 7).

Для оценки влияния температурных режимов нагрева на структуру и микротвердость сплава ВТ6 было проведено металлографическое исследование негидрированных образцов после вакуумного нагрева при различных температурных режимах.

После вакуумного отжига при 620 °С в течение 1,5 ч микроструктура сплава ВТ6 по сравнению с исходной практически не изменилась (рис. 6,в,з), как и микротвердость HV 331 (СКО HV 9,8) (п. 5 табл. 7).

Для определения максимально возможной температуры вакуумного отжига сплава ВТ6 образцы нагревались при 700 °С в течение 4 ч. В результате температурного воздействия α -пластины исчезли полностью и размер образовавшихся глобулей α -фазы по сравнению с α -глобулями после отжига при 620 °С увеличился (рис. 6,д,е). Хотя микротвердость изменилась незначительно (HV 338, СКО HV 8,8), было принято решение температуру выше 620 °С в данной работе не использовать (п. 6 табл. 7).

Заключение

Разработана технология и создана установка для гидрирования образцов сложной геометрической формы из титана и его сплавов. Данная установка по разработанной технологии позволяет проводить гидрирование образцов при постоянном заданном равновесном давлении водорода, отвечающем образованию гидрида необходимой (заданной) стехиометрии с равномерно распределенным по объему материала водородом.

По разработанной технологии выполнено гидрирование стандартных трубчатых образцов из сплава титана ВТ6, предназначенных для механических испытаний, до массовых долей водорода 0,15 % и 0,30 %.

Проведены металлографические исследования исходных и гидрированных образцов. Показано, что увеличение содержания водорода в сплаве ВТ6, а также длительный отжиг при температуре 700 °С исходных образцов в вакууме оказывает заметное влияние на изменение микроструктуры материала.

Исследование микротвердости сплава ВТ6 при различном содержании водорода показало отсутствие значимых зависимостей между этими параметрами, что не позволяет использовать их для достоверной оценки содержания водорода в материале.

Список литературы

1. ГОСТ 3565-80. Металлы. Метод испытания на кручение.
2. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.
3. Свидетельство РФ об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г.
4. ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов.
5. Водород. Измерение массовой доли в титане волюмометрическим методом. Методика измерений. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ.

6. Кудияров В. Н., Тырышкина А. А., Пушилина Н. С. и др. Распределение концентрации водорода в образцах титанового сплава ВТ1-0 при электролитическом насыщении и при насыщении из газовой среды по методу Сивертса // Сб. докл. 7-й Международной школы молодых ученых и специалистов ИИИМ-11. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. С. 553–560.
7. Чернов И. П., Черданцев Ю. П., Лидер А. М., Гаранин Г. В. Специализированный физический практикум: физические свойства насыщенных водородом металлов и сплавов // Методы исследования систем металл – водород : методические указания. – Изд. ТПУ, 2008.
8. Gaddam R. Effect of boron and hydrogen on microstructure and mechanical properties of cast Ti-6Al-4V. – Lulea: Universitet stryckeriet, 2011.
9. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1980.
10. Zhao J., Ding H., Zhao W. et al. Influence of hydrogenation on microstructures and microhardness of Ti-6Al-4V alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 506–511.
11. Puchilina N., Panin A., Syrtanov M. et al. Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting // Metals. 2018. Vol. 8(5) [doi: 10.3390/met8050301].

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_133

Математическое моделирование взаимодействия водорода с многокомпонентными ИМС на основе гексагональных и кубических фаз Лавеса

М. А. Прохоренков, С. В. Митрохин

МГУ им. М. В. Ломоносова

mikl1995@yandex.ru

В настоящей работе для расчета свойств ранее не исследованных ИМС была применена разработанная в нашей лаборатории статистическая модель, использующая уже известные литературные данные термодинамических параметров реакций абсорбции/десорбции водорода интерметаллическими композициями на основе гексагональных и кубических фаз Лавеса.

С использованием статистической модели прогноза были рассчитаны водородсорбционные свойства сплавов: $Zr_{0,53}Ti_{0,47}(V_{0,09}Cr_{0,23}Mn_{0,07}Fe_{0,62})_{1,71}$, $Ti(V_{0,07}Cr_{0,34}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,51}$, $Ti_{0,88}Zr_{0,12}(Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,01}Ni_{0,1}Cu_{0,01}V_{0,05})_{2,02}$, $Zr(V_{0,05}Ni_{0,55}Mn_{0,35}Co_{0,05})_{1,88}$, $Zr(V_{0,12}Ni_{0,55}Mn_{0,27}Co_{0,05})_{1,98}$, $Zr(V_{0,11}Ni_{0,55}Mn_{0,29}Co_{0,05})_{1,93}$, $Zr(Co_{0,48}Cr_{0,52})_{1,81}$, $Zr_{0,6}Ti_{0,4}(Fe_{0,61}Ni_{0,39})_{1,82}$, $Zr(Mn_{0,48}Fe_{0,52})_{1,95}$. Сплавы были синтезированы и охарактеризованы методами РФА и EDX, для них были построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для оценки корректности работы модели прогноза.

Введение

В настоящее время одной из наиболее интересных, развивающихся и перспективных областей химии является исследование соединений металлов и интерметаллических соединений (ИМС) с водородом – гидридов. Многие ИМС способны обратимо сорбировать водород, что представляет огромный практический интерес. Среди разнообразных возможностей применения таких гидридов можно отметить основные:

1. Аккумуляторы водорода. В последнее время остро встает вопрос поиска экологически чистых энергоносителей. Одним из таких энергоносителей является водород, поэтому для решения данной проблемы необходимо решить

вопрос его аккумулирования. Для практического использования в качестве аккумулятора водорода интерметаллид должен одновременно обладать целым рядом свойств:

- 1) обратимо сорбировать значительные количества водорода при комнатных температурах и небольших давлениях (≤ 1 МПа);
- 2) выдерживать большое число циклов перезарядки;
- 3) быть слабо подверженным отравляющему действию других газов, а при наличии такого действия быть способным к легкой регенерации.

2. Металлогидридные электроды. Это наиболее важное коммерческое использование ИМС, когда гидриды используются как хранители водорода в топливных элементах.

3. Источники чистого водорода. Из гидридов при десорбции можно получить водород с содержанием примесей 0,00001 %.

4. Водородные термосорбционные компрессоры. Большие абсорбционные емкости ИМС, большие скорости абсорбции и десорбции водорода, широкие интервалы рабочих давлений дают возможность создания термосорбционного металлогидридного компрессора. Основа работы компрессора заключается в том, что из сплава низкого давления при повышении температуры водород ступенчато передается к сплаву более высокого давления до достижения нужного давления (рис. 1).

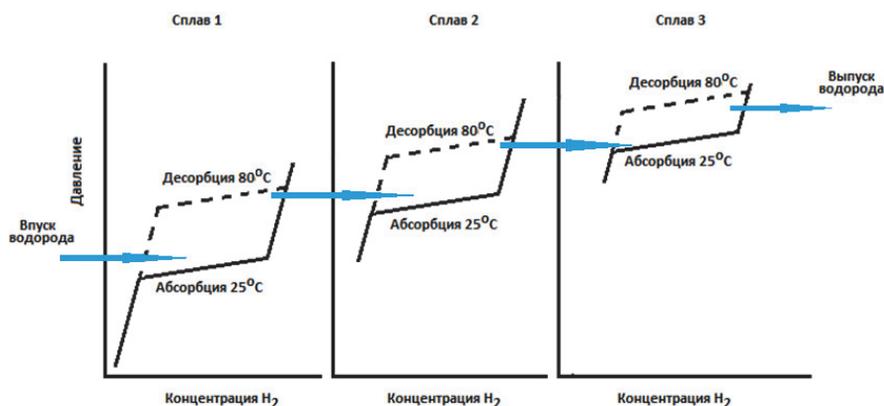


Рис. 1. Принцип работы водородного компрессора

В табл. 1 [1, 2] приведены рабочие характеристики, такие как энтальпия и энтропия реакции разложения гидридных фаз, равновесное давление десорбции водорода при 25 °С, величина фактора гистерезиса, определяемая как $\ln(p_{\alpha \rightarrow \beta} / p_{\beta \rightarrow \alpha})$, наклон плато, максимальная водородная емкость (H/M , % масс. H_2), обратимая водородная емкость ($\Delta H/M$, Δ масс. % H_2), а также стоимость некоторых модельных сплавов, считающихся наиболее перспективными с практической точки зрения.

Для всех практических применений ИМС необходимо оптимизировать их рабочие параметры. Одной из важных характеристик рассматриваемых соединений являются изотермы абсорбции/десорбции водорода, по которым

можно судить о количестве обратимо поглощаемого водорода, а также о параметрах P , T , при которых данный процесс должен быть предпочтительно проведен при практическом использовании.

Таблица 1

Рабочие характеристики базовых гидридов сплавов-накопителей водорода

Рабочая характеристика	Состав						
	ZrMn ₂	TiMn _{1,5}	Ti _{0,98} Zr _{0,02} Mn _{1,5} V _{0,43} Fe _{0,09} Cr _{0,05}	LaNi ₅	MmNi ₅	TiFe	TiFe _{0,85} Mn _{0,15}
ΔH , кДж/моль H ₂	53,2	28,7	27,4	30,8	21,1	28,1	29,5
ΔS , Дж/моль К	121	114	112	108	97	106	107
P_{H_2} , атм при 25 °С	0,001	8,4	11	1,8	23	4,1	2,6
Фактор гистерезиса $\ln(P_a/P_d)$	0,99	0,93	–	0,13	1,65	0,64	0,62
Наклон плато $d \ln P / d(H/M)$	0,74	0,57	1,10	0,13	0,54	0,01	0,92
$(H/M)_{\max}$	1,20	0,99	0,99	1,08	1,06	0,98	1,0
Масс. % H ₂	1,77	1,86	1,90	1,49	1,46	1,86	1,90
$\Delta H/M$	0,60	0,65	0,70	0,93	0,90	0,79	0,80
Δ , масс. % H ₂	0,9	1,15	1,3	1,28	1,24	1,5	1,5
\$/кг	11,29	4,99	4,82	9,87	7,94	4,68	4,83

Целью настоящей работы было исследование водородсорбционных свойств многокомпонентных металлических сплавов на основе гексагональных и кубических фаз Лавеса, удовлетворяющих условиям использования в качестве рабочих тел многоступенчатых металлгидридных компрессоров с входным давлением от 0,5 атм.

Методика испытаний

Статистическая модель прогноза свойств металлгидридов

Согласно закону Вегарда параметры элементарных ячеек изменяются пропорционально концентрациям компонентов в пределах однофазной области твердых растворов. Также известно, что давление образования или разложения гидридных фаз сплавов одного структурного типа уменьшается с увеличением объема элементарных ячеек. Поскольку давление абсорбции (десорбции) связано с энтальпией и энтропией реакции по уравнению Вант-Гоффа, можно предположить, что эти термодинамические параметры связаны

с параметрами элементарных ячеек сплавов. Поэтому, имея достаточный экспериментальный массив данных этих параметров, можно с помощью математических методов аппроксимировать их некоторой функцией, которая описывает монотонную зависимость «состав – свойство». В нашей лаборатории была разработана модель расчета термодинамических характеристик многокомпонентных стехиометрических сплавов. Было показано [3], что с достаточной долей достоверности изменения таких свойств, как параметры элементарной ячейки сплавов, ΔH и ΔS реакции с водородом, могут быть описаны полиномом второй степени, в котором аргументом является концентрация образующих ИМС компонентов:

$$F(x) = Y_0 + \sum A_i \cdot x_i + \sum B_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (j \geq i),$$

где x – концентрации компонентов в ИМС; Y_0 – свободный член бинома; A, B – коэффициенты.

В результате вычислений для исследования были выбраны следующие составы:

- 1) $Zr_{0,57}Ti_{0,43}(V_{0,08}Cr_{0,23}Mn_{0,08}Fe_{0,62})_{1,86}$,
- 2) $Ti(V_{0,08}Cr_{0,33}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,5}$,
- 3) $Ti_{0,85}Zr_{0,15}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,64}Ni_{0,11}Cu_{0,01})_{1,98}$,
- 4) $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 1$,
- 5) $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 2$,
- 6) $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 3$,
- 7) $Zr(Co_{0,5}Cr_{0,5})_2$,
- 8) $Zr_{0,6}Ti_{0,4}Fe_{1,2}Ni_{0,8}$,
- 9) $ZrMn_{1,11}Fe_{1,12}$.

Приготовление исходных сплавов

В качестве исходных компонентов использовались металлы чистоты 99,99 % (по паспорту): ванадий электролитический, армо-железо, марганец электролитический, иодидный цирконий, иодидный титан, хром электролитический, никель электролитический, кобальт электролитический, медь электролитическая.

Исходные ИМС получали путем плавления навески металлов на водоохлаждаемом медном поду в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением 1–1,5 атм в атмосфере очищенного аргона. Для дополнительной очистки аргона от примесей кислорода был расплавлен титановый геттер. Чтобы сплав был однородным, его 3 раза переворачивали. Навески исходных металлов взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0005 г. Так как марганец обладает наиболее высоким давлением паров в жидком состоянии, его брали с 6 масс. % избытком на угар, чтобы избежать потерь при сплавлении. Перед использованием в эксперименте образцы тщательно очищались от оксидной пленки на корундовом круге. Затем сплавы были подвергнуты термической обработке.

Термическая обработка сплавов

Выплавленные сплавы отжигались для получения гомогенных образцов. Отжиг проводился в запаянных кварцевых ампулах, заполненных аргоном, при остаточном давлении 0,1 Па. В качестве геттера остаточных газов использовали титановую стружку, а для предотвращения взаимодействия образцов с кварцем корольки сплавов заворачивали в танталовую фольгу. Продолжительность отжига составляла 1200 ч при температуре 900 °С. После отжига сплавы медленно охлаждались со скоростью 0,5 °С/мин. Отжиг проводился в муфельной печи с автоматическим регулированием температуры.

Характеристики образцов ИМС

Исходные образцы охарактеризованы методами EDX и РФА (рис. 2–19). В табл. 2–18 разным цветом обозначены обнаруженные фазы.

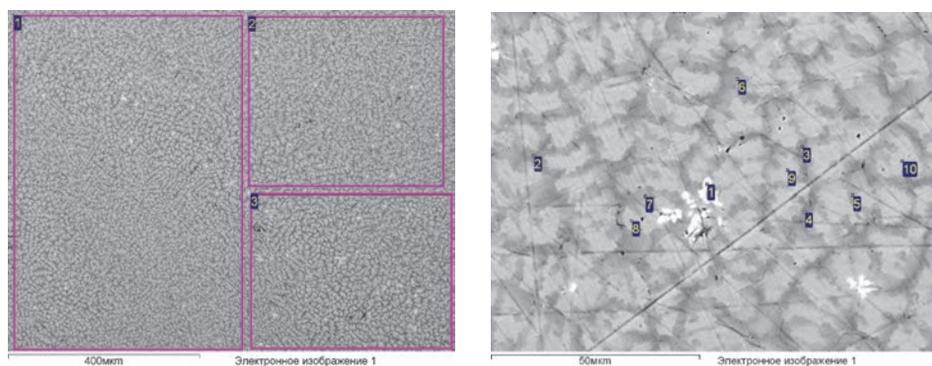


Рис. 2. Фотографии микроструктуры поверхности $Zr_{0,57}Ti_{0,43}(V_{0,08}Cr_{0,23}Mn_{0,08}Fe_{0,62})_{1,86}$

Таблица 2

Данные EDX образца $Zr_{0,57}Ti_{0,43}(V_{0,08}Cr_{0,23}Mn_{0,08}Fe_{0,62})_{1,86}$
общей поверхности

Спектр	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zr
1	26	5	10	0	38	21
2	26	5	10	0	38	21
3	25	5	10	0	38	21
Среднее	26	5	10	0	38	21

Таблица 3

Данные EDX в точках для образца
 $Zr_{0,57}Ti_{0,43}(V_{0,08}Cr_{0,23}Mn_{0,08}Fe_{0,62})_{1,86}$

Спектр	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Zr
1	9	1	2	1	5	82
2	23	7	13	4	39	15
3	24	6	12	4	38	14
4	23	6	13	5	38	16
5	17	5	15	5	39	19
6	19	6	15	4	38	19
7	15	5	15	5	39	21
8	12	4	16	4	40	24
9	11	4	16	4	40	24
10	10	4	17	4	39	25

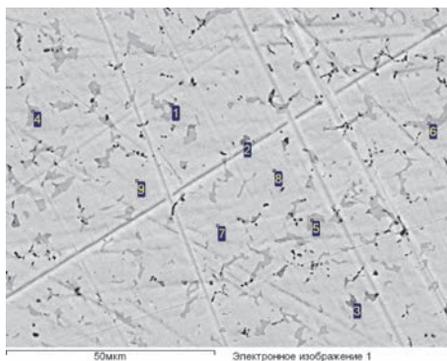
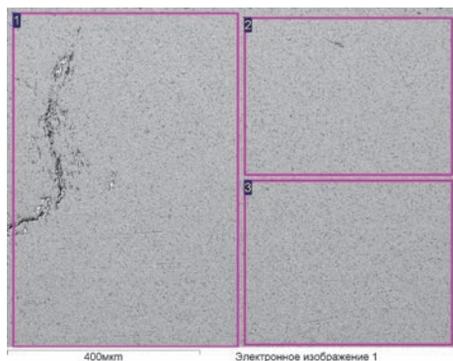


Рис. 3. Фотографии микроструктуры поверхности $Ti(V_{0,08}Cr_{0,33}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,5}$

Таблица 4

Данные EDX образца $Ti(V_{0,08}Cr_{0,33}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,5}$
 общей поверхности

Спектр	Ti	V	Cr	Mn	Fe
1	43	17	10	5	25
2	43	16	10	5	25
3	43	16	11	5	25
Среднее	43	16	10	5	25

Таблица 5

Данные EDX в точках для образца $\text{Ti}(\text{V}_{0,08}\text{Cr}_{0,33}\text{Mn}_{0,42}\text{Fe}_{0,17})_{1,5}$

Спектр	Ti	V	Cr	Mn	Fe
1	70	9	5	3	14
2	63	11	5	3	18
3	47	10	7	5	31
4	51	15	8	5	21
5	52	13	8	4	22
6	53	14	8	4	21
7	41	19	11	5	25
8	40	17	12	5	26
9	39	18	11	5	27

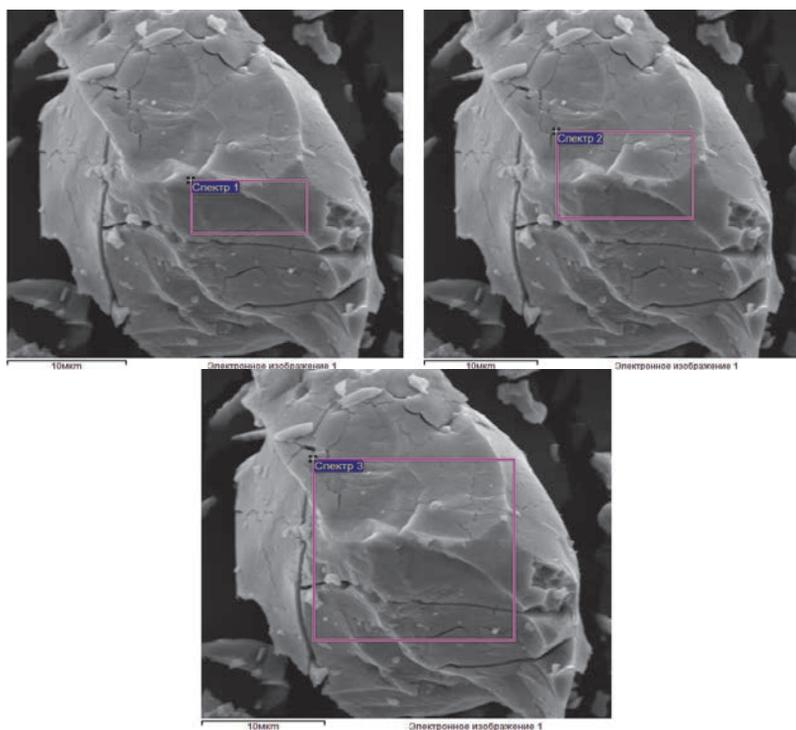
Рис. 4. Фотографии микроструктуры поверхности $\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{V}_{0,15}\text{Cr}_{0,1}\text{Mn}_{0,64}\text{Ni}_{0,11}\text{Cu}_{0,01})_{1,98}$

Таблица 6

Данные EDX образца $\text{Ti}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}(\text{V}_{0,15}\text{Cr}_{0,1}\text{Mn}_{0,64}\text{Ni}_{0,11}\text{Cu}_{0,01})_{1,98}$
общей поверхности

Спектр	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zr
1	26	10	12	43	1	5	1	3
2	30	10	5	40	1	8	1	5
3	30	10	5	40	1	8	1	5
Среднее	29	10	7	41	1	7	1	4

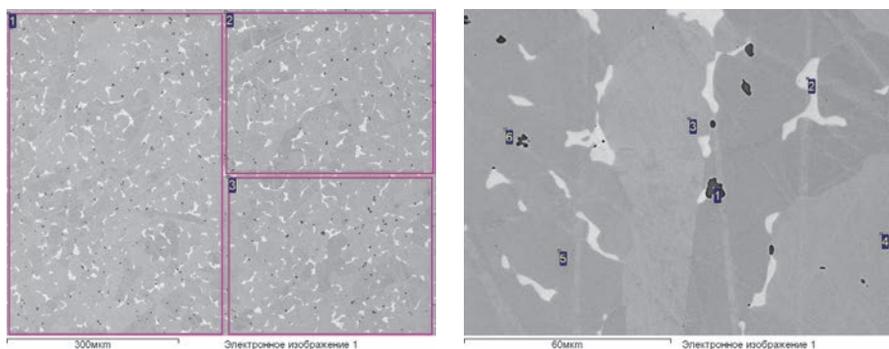


Рис. 5. Фотографии микроструктуры поверхности $\text{Zr}(\text{V}_{0,1}\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,05})_{2,2} - 1$

Таблица 7

Данные EDX образца $\text{Zr}(\text{V}_{0,1}\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,05})_{2,2} - 1$
общей поверхности

Спектр	V	Mn	Co	Ni	Zr
1	3	22	3	37	35
2	3	22	4	35	36
3	3	21	4	37	35
Среднее	3	22	4	36	35

Таблица 8

Данные EDX в точках для образца
 $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 1$

Спектр	O	V	Mn	Co	Ni	Zr
1	66	0	1	0	1	32
1	64	0	1	0	1	34
2		0	3	1	51	45
2		0	3	1	52	44
2		0	3	1	52	45
3		3	23	4	35	35
4		4	23	3	35	34
5		4	23	3	35	35
6		3	23	3	37	34

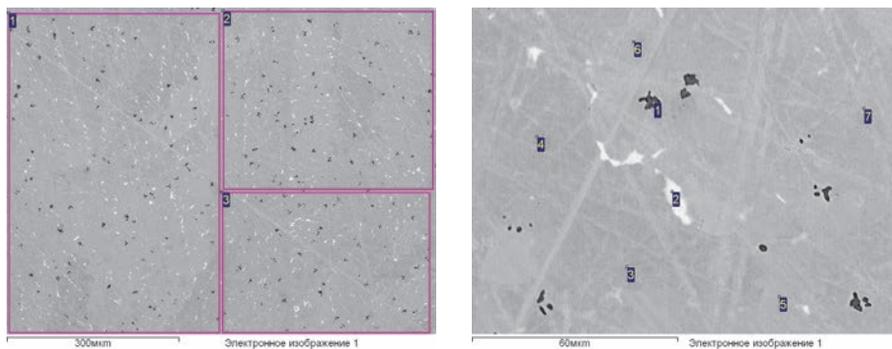
Рис. 6. Фотографии микроструктуры поверхности $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 2$

Таблица 9

Данные EDX образца $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 2$
 общей поверхности

Спектр	V	Mn	Co	Ni	Zr
1	8	18	3	37	34
2	7	17	4	38	34
3	8	18	3	36	35
Среднее	8	18	3	37	34

Таблица 10

Данные EDX в точках для образца
 $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 2$

Спектр	O	V	Mn	Co	Ni	Zr
1	62	0	1	0	2	34
1	65	0	0	0	2	32
2		0	3	1	52	44
2		1	3	1	51	44
2		1	3	1	53	43
3		8	18	3	37	34
4		8	18	4	36	33
5		7	17	4	37	34
6		9	18	3	37	33
7		8	19	3	36	34

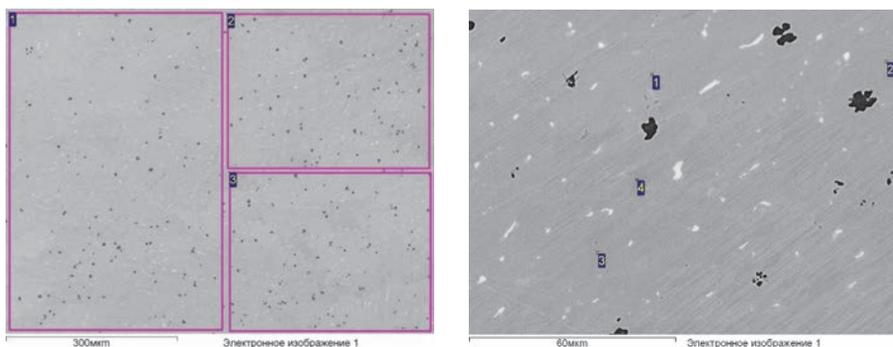
Рис. 7. Фотографии микроструктуры поверхности $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 3$

Таблица 11

Данные EDX образца $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 3$
 общей поверхности

Спектр	V	Mn	Co	Ni	Zr
1	7	19	3	37	34
2	7	20	3	36	35
3	7	19	3	37	34
Среднее	7	19	3	37	34

Таблица 12

Данные EDX в точках для образца
 $Zr(V_{0,1}Ni_{0,55}Mn_{0,3}Co_{0,05})_{2,2} - 3$

Спектр	O	V	Mn	Co	Ni	Zr
Темная-1		2	7	2	48	41
Темная-2		2	6	2	48	42
Светлая-1	66				1	33
Светлая-2	65				1	34
1		7	18	3	38	34
2		7	18	4	36	34
3		7	19	4	35	35
4		7	20	3	36	34

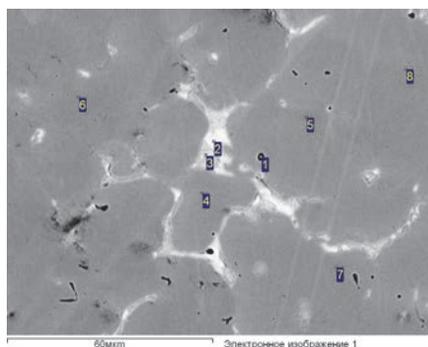
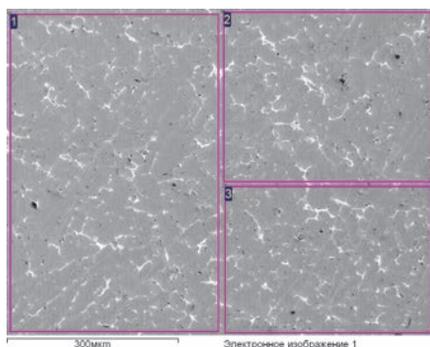
Рис. 8. Фотографии микроструктуры поверхности $Zr(Co_{0,5}Cr_{0,5})_2$

Таблица 13

Данные EDX образца $Zr(Co_{0,5}Cr_{0,5})_2$
 общей поверхности

Спектр	Cr	Co	Zr
1	34	31	35
2	33	31	36
3	33	31	35
Среднее	33	31	36

Таблица 14
Данные EDX в точках для образца
 $Zr(Co_{0,5}Cr_{0,5})_2$

Спектр	O	Cr	Co	Zr
1	64	2	2	32
2		4	24	72
2		1	26	74
2		1	23	77
3		5	44	52
3		5	44	51
3		3	45	52
4		33	32	35
5		37	30	34
6		38	28	34
7		36	29	35
8		36	30	34

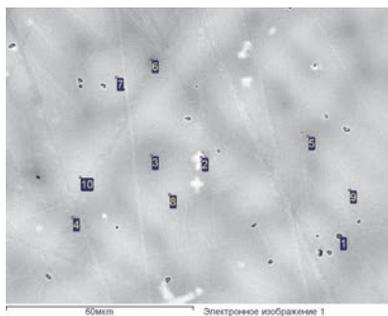
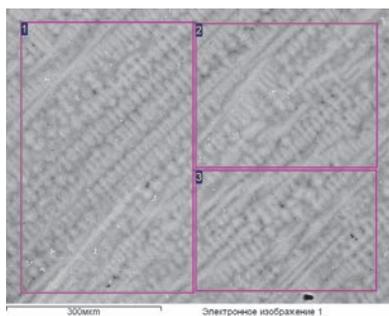


Рис. 9. Фотографии микроструктуры поверхности $Zr_{0,6}Ti_{0,4}Fe_{1,2}Ni_{0,8}$

Таблица 15
Данные EDX образца $Zr(Co_{0,5}Cr_{0,5})_2$
общей поверхности

Спектр	Ti	Fe	Ni	Zr
1	15	39	25	21
2	14	39	26	21
3	14	39	25	22
Среднее	14	39	25	21

Таблица 16

Данные EDX в точках для образца
 $Zr_{0,6}Ti_{0,4}Fe_{1,2}Ni_{0,8}$

Спектр	O	Ti	Fe	Ni	Zr
1	61	2	5	2	29
2		8			92
3		17	39	25	19
4		16	38	26	20
5		17	38	26	18
6		16	39	26	19
7		12	37	27	23
8		12	39	25	24
9		11	40	24	24
10		13	37	28	22

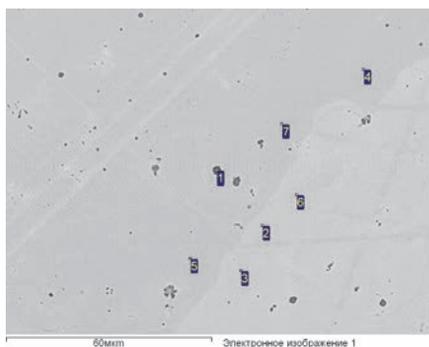
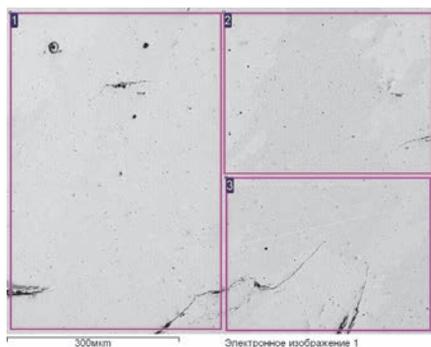
Рис. 10. Фотографии микроструктуры поверхности $ZrMn_{1,11}Fe_{1,12}$

Таблица 17

Данные EDX в точках для образца
 $ZrMn_{1,11}Fe_{1,12}$

Спектр	Mn	Fe		Zr
1	33	32		35
2	32	33		34
3	32	33		35
Среднее	33	33		35

Таблица 18

Данные EDX в точках для образца
ZrMn_{1,11}Fe_{1,12}

Спектр	O	Mn	Fe	Zr
1	63	2	2	33
2		32	34	33
3		31	36	33
4		30	35	35
5		33	32	35
6		32	34	35
7		33	33	33

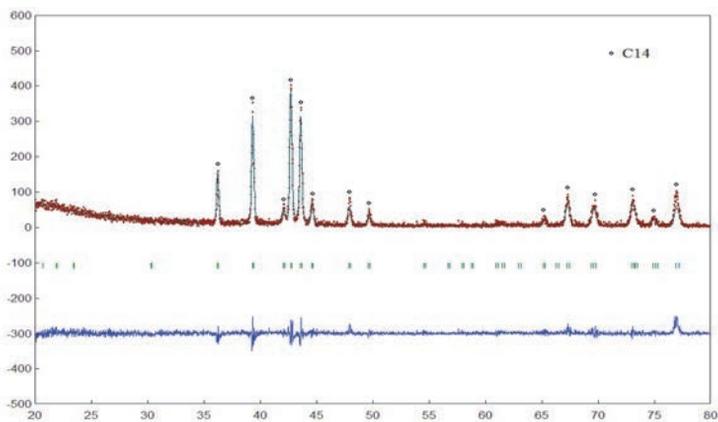
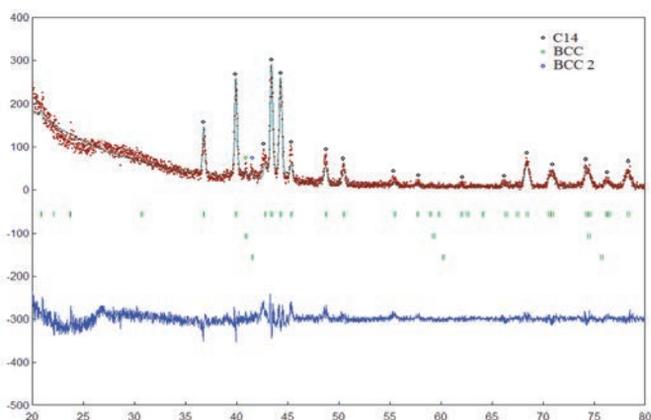
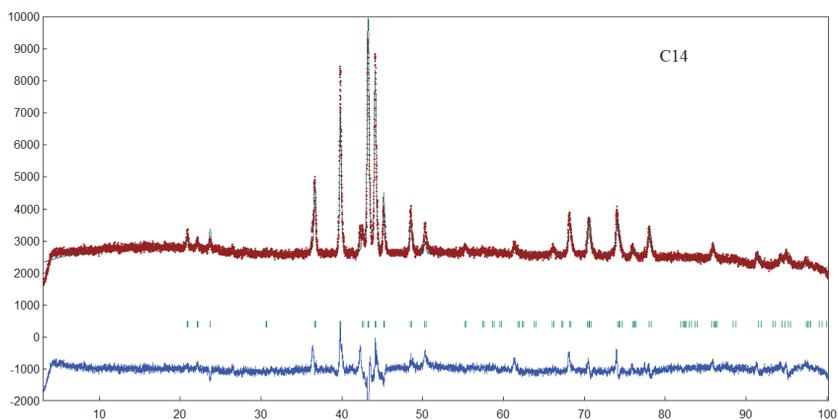
Данные рентгеноспектрального микроанализа приведены в табл. 19. Количественный средний состав сплавов, согласно EDX, удовлетворительно соответствует рассчитанному. По данным EDX и РФА было установлено, что образцы кристаллизуются в структурные типы гексагональной или кубической фазы Лавеса и количество примеси не превышает 4 % (табл. 20).

Таблица 19

Данные рентгеноспектрального микроанализа*

Образец		По данным EDX
№	Рассчитанный состав	Основная фаза
1	Zr _{0,57} Ti _{0,43} (V _{0,08} Cr _{0,23} Mn _{0,08} Fe _{0,62}) _{1,86}	Zr _{0,53} Ti _{0,47} (V _{0,09} Cr _{0,23} Mn _{0,07} Fe _{0,62}) _{1,71}
2	Ti(V _{0,08} Cr _{0,33} Mn _{0,42} Fe _{0,17}) _{1,5}	Ti(V _{0,07} Cr _{0,34} Mn _{0,42} Fe _{0,17}) _{1,51}
3	Ti _{0,85} Zr _{0,15} (V _{0,15} Cr _{0,1} Mn _{0,64} Ni _{0,11} Cu _{0,01}) _{1,98}	Ti _{0,86} Zr _{0,14} (V _{0,15} Cr _{0,1} Mn _{0,61} Fe _{0,02} Ni _{0,1} Cu _{0,01}) _{2,02}
4	Zr(V _{0,1} Ni _{0,55} Mn _{0,3} Co _{0,05}) _{2,2}	Zr(V _{0,05} Ni _{0,55} Mn _{0,35} Co _{0,05}) _{1,88}
5	Zr(V _{0,1} Ni _{0,55} Mn _{0,3} Co _{0,05}) _{2,2}	Zr(V _{0,12} Ni _{0,55} Mn _{0,27} Co _{0,05}) _{1,98}
6	Zr(V _{0,1} Ni _{0,55} Mn _{0,3} Co _{0,05}) _{2,2}	Zr(V _{0,11} Ni _{0,55} Mn _{0,29} Co _{0,05}) _{1,93}
7	Zr(Co _{0,5} Cr _{0,5}) ₂	Zr(Co _{0,45} Cr _{0,55}) _{1,9}
8	Zr _{0,6} Ti _{0,4} Fe _{1,2} Ni _{0,8}	Zr _{0,6} Ti _{0,4} (Fe _{0,61} Ni _{0,39}) _{1,82}
9	ZrMn _{1,11} Fe _{1,12}	Zr(Mn _{0,48} Fe _{0,52}) _{1,95}

* Погрешность метода составляет 5 % от определяемой величины.

Рис. 11. Дифрактограмма образца $Zr_{0.53}Ti_{0.47}(V_{0.09}Cr_{0.23}Mn_{0.07}Fe_{0.62})_{1.71}$ Рис. 12. Дифрактограмма образца $Ti(V_{0.07}Cr_{0.34}Mn_{0.42}Fe_{0.17})_{1.51}$ Рис. 13. Дифрактограмма образца $Ti_{0.86}Zr_{0.14}(V_{0.15}Cr_{0.1}Mn_{0.61}Fe_{0.02}Ni_{0.1}Cu_{0.01})_{2.02}$

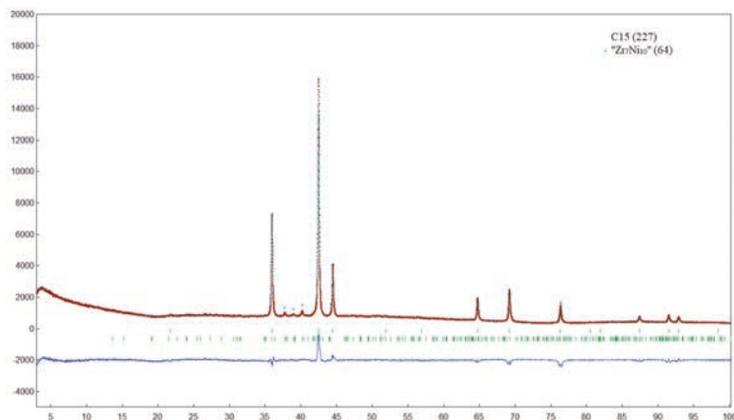


Рис. 14. Дифрактограмма образца $Zr(V_{0.05}Ni_{0.55}Mn_{0.35}Co_{0.05})_{1.88}$

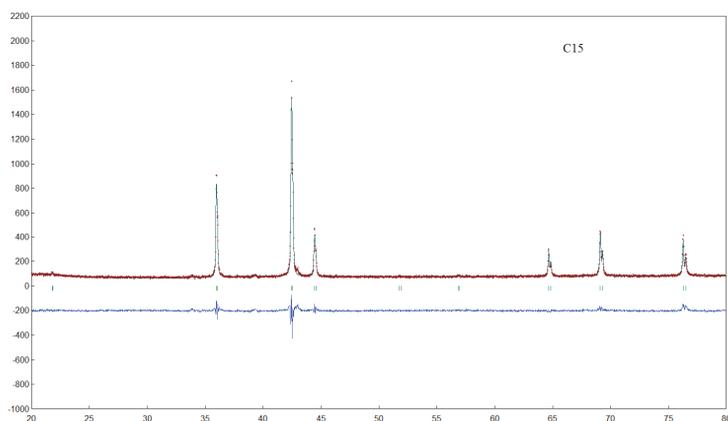


Рис. 15. Дифрактограмма образца $Zr(V_{0.12}Ni_{0.55}Mn_{0.27}Co_{0.05})_{1.98}$

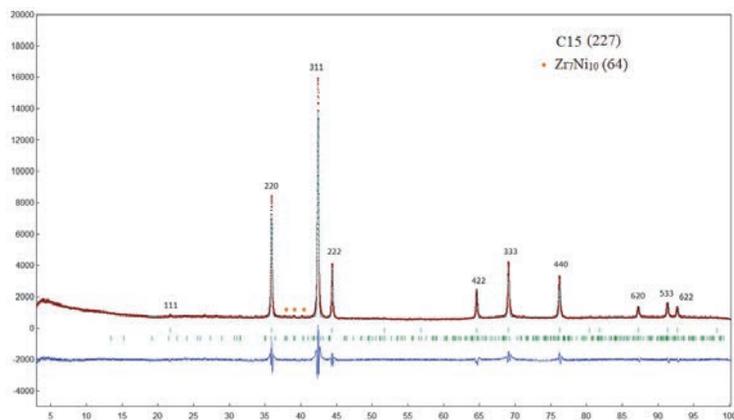
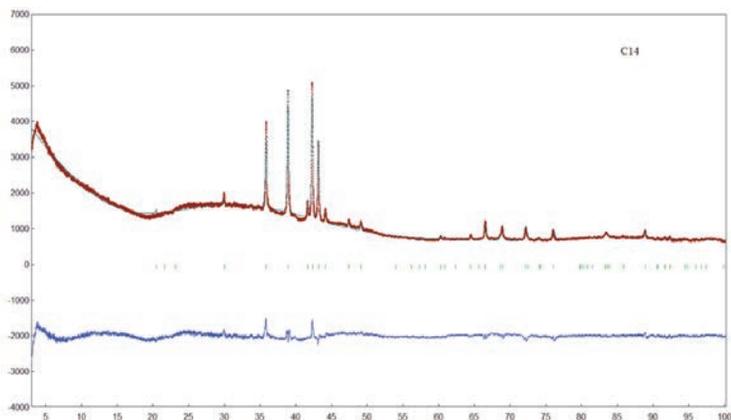
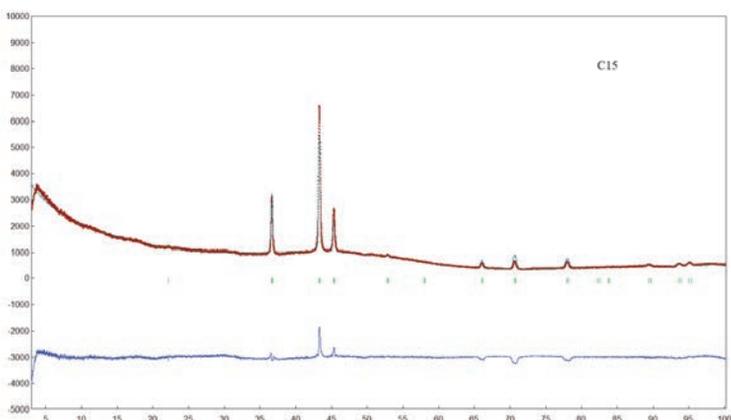
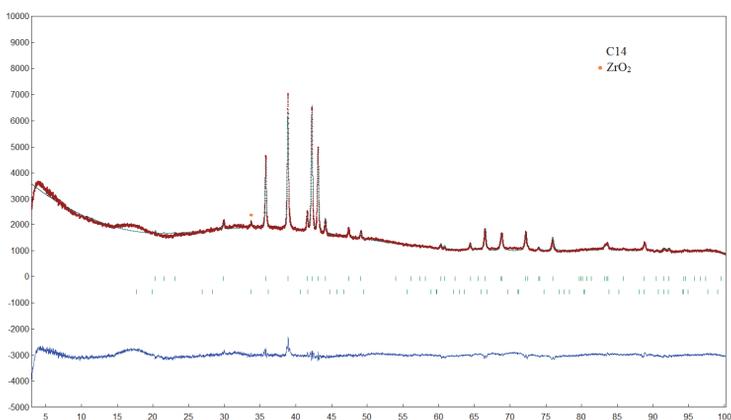


Рис. 16. Дифрактограмма образца $Zr(V_{0.11}Ni_{0.55}Mn_{0.29}Co_{0.05})_{1.93}$

Рис. 17. Дифрактограмма образца $Zr(Co_{0,45}Cr_{0,55})_{1,9}$ Рис. 18. Дифрактограмма образца $Zr_{0,6}Ti_{0,4}(Fe_{0,61}Ni_{0,39})_{1,82}$ Рис. 19. Дифрактограмма образца $Zr(Mn_{0,48}Fe_{0,52})_{1,95}$

Как видно из рис. 11–19, полученные сплавы представляют структурный тип фаз Лавеса C14 и C15. В табл. 20 приведены рассчитанные значения параметров элементарных ячеек.

Таблица 20
 Параметры элементарных ячеек исходных сплавов

Образец №	Средний состав (условный)	Фазовый состав	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
1	$Zr_{0,57}Ti_{0,43}(V_{0,08}Cr_{0,24}Mn_{0,06}Fe_{0,02})_{1,7}$	$Zr_{0,55}Ti_{0,47}(V_{0,09}Cr_{0,23}Mn_{0,07}Fe_{0,02})_{1,71}$ $Zr_{0,52}Ti_{0,09}V_{0,01}Cr_{0,02}Mn_{0,01}Fe_{0,05}$	5,011(1)	–	8,201(1)	178,36(2)
2	$Ti(V_{0,07}Cr_{0,34}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,51}$ $Ti(V_{0,06}Cr_{0,3}Mn_{0,43}Fe_{0,21})_{0,89}$ $Ti(V_{0,08}Cr_{0,28}Mn_{0,4}Fe_{0,35})_{0,67}$	$Ti(V_{0,07}Cr_{0,34}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,51}$ (97,2 %) $Ti(V_{0,06}Cr_{0,3}Mn_{0,43}Fe_{0,21})_{0,89}$ (1,5 %) $Ti(V_{0,08}Cr_{0,28}Mn_{0,4}Fe_{0,35})_{0,67}$ (1,3 %)	4,931(1) 3,150(2) 3,107(2)	–	8,084(1) – –	170,25(3) 31,26(3) 29,99(3)
3	$Ti_{0,88}Zr_{0,14}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,02}Ni_{0,4}Cu_{0,0})_{2,02}$	$Ti_{0,86}Zr_{0,14}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,02}Ni_{0,4}Cu_{0,0})_{2,02}$	4,869(1)	–	7,972(1)	163,70(1)
4	$Zr(V_{0,65}Ni_{0,56}Mn_{0,34}Co_{0,05})_{1,83}$	$Zr(V_{0,65}Ni_{0,55}Mn_{0,35}Co_{0,05})_{1,88}$ (96,1 %) $Zr(V_{0,63}Ni_{0,53}Mn_{0,36}Co_{0,01})_{1,26}$ (3,9 %) ZrO_2	6,927(7) 12,06(1) 8,97(1)	–	– 9,04(1) Следы	332,4(6) 977(2)
5	$Zr(V_{0,12}Ni_{0,55}Mn_{0,27}Co_{0,05})_{1,91}$	$Zr(V_{0,12}Ni_{0,55}Mn_{0,27}Co_{0,05})_{1,98}$ $Zr(V_{0,02}V_{0,01}Mn_{0,05}Co_{0,02})_{0,1}$ ZrO_2	7,056(1)	–	–	351,38(1)
6	$Zr(V_{0,11}Ni_{0,55}Mn_{0,29}Co_{0,05})_{1,9}$	$Zr(V_{0,11}Ni_{0,55}Mn_{0,29}Co_{0,05})_{1,93}$ (99 %) $Zr(V_{0,82}V_{0,03}Mn_{0,12}Co_{0,3})_{0,76}$ (1 %) ZrO_2	6,94(1) 12,36(4) 8,75(3)	–	– 9,86(4) Следы	334,0(9) 1066(7)
7	$Zr(Co_{0,48}Cr_{0,52})_{1,81}$	$Zr(Co_{0,45}Cr_{0,55})_{1,9}$ $Zr(Co_{0,59}Cr_{0,09} + ZrCo_{0,88}Cr_{0,08})$ ZrO_2	5,02(2)	–	8,24(2)	179,9(9)
8	$Zr_{0,6}Ti_{0,4}(Fe_{0,61}Ni_{0,39})_{1,82}$	$Zr_{0,6}Ti_{0,4}(Fe_{0,61}Ni_{0,39})_{1,82}$ $Zr_{0,92}Ti_{0,08}$ ZrO_2	6,93(8)	–	–	333(6)
9	$Zr(Mn_{0,5}Fe_{0,5})_2$	$Zr(Mn_{0,48}Fe_{0,52})_{1,95}$ (97 %) ZrO_2 (3 %)	5,02(3) 4,45(2)	–	8,22(3) 4,97(2)	180(2) 98,3(7)

Взаимодействие с водородом

На рис. 20–27 приведены изотермы десорбции и абсорбции водорода, полученные для образцов при различных температурах. Термодинамические параметры ΔH и ΔS рассчитывались по уравнению Вант-Гоффа. На графиках нанесены точки, по которым производилось вычисление.

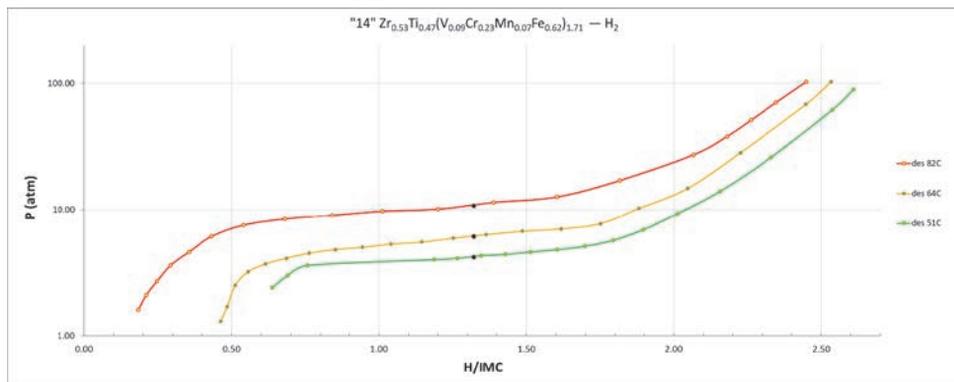


Рис. 20. Изотермы системы $Zr_{0,53}Ti_{0,47}(V_{0,09}Cr_{0,23}Mn_{0,07}Fe_{0,62})_{1,71} - H_2$

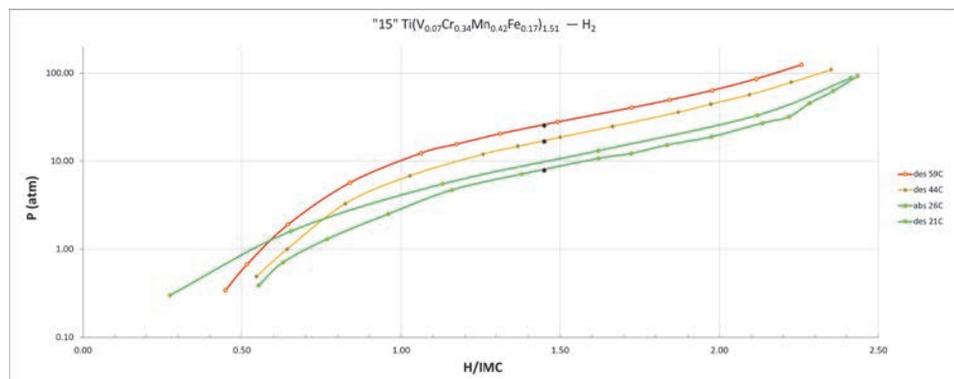


Рис. 21. Изотермы системы $Ti(V_{0,07}Cr_{0,34}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,51} - H_2$

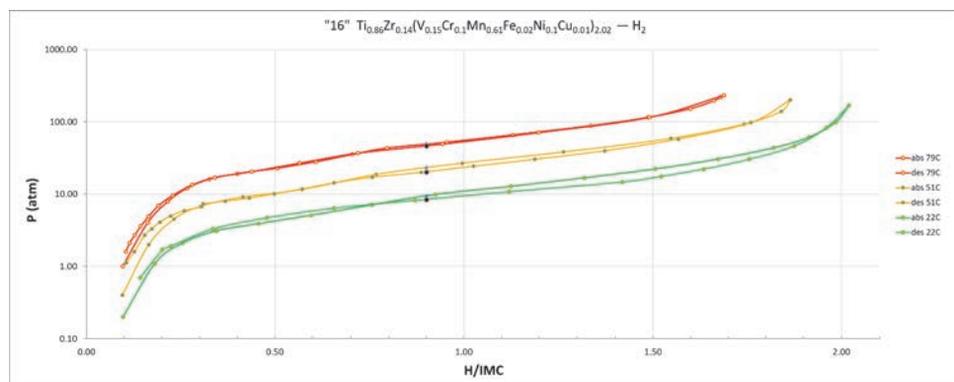
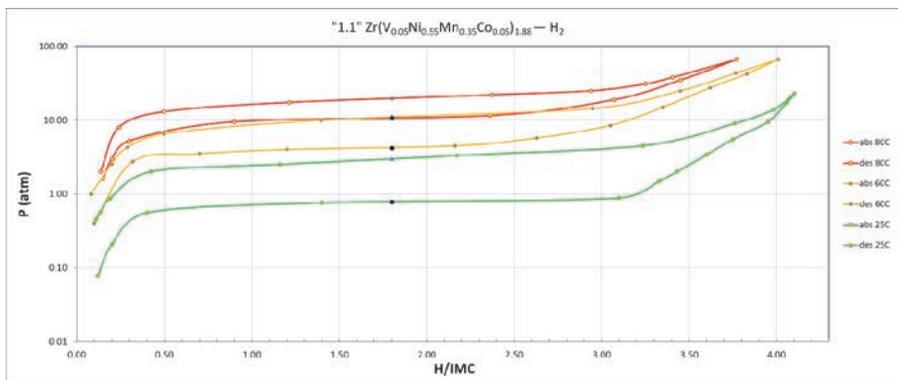
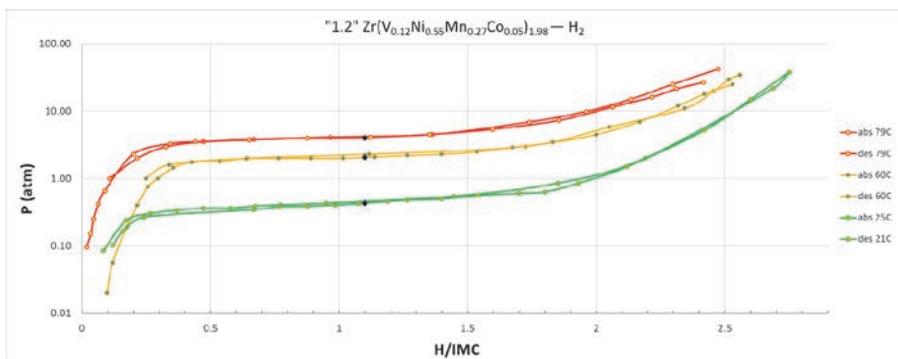
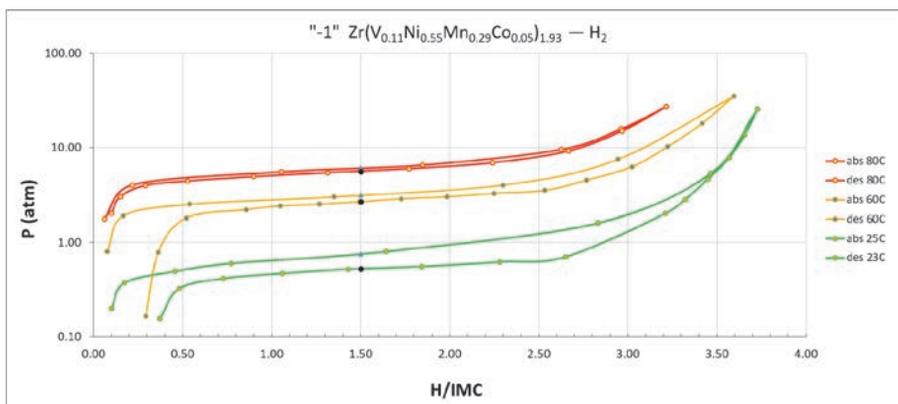
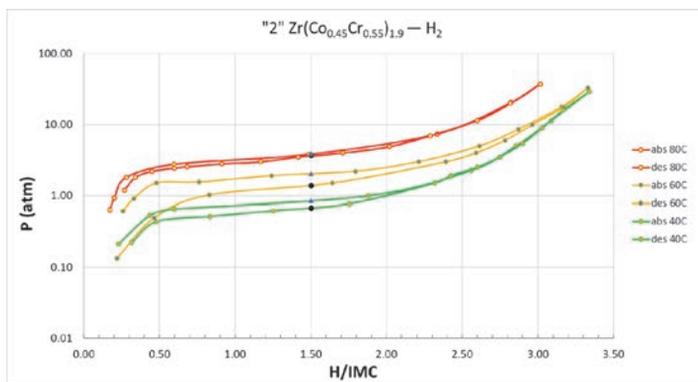
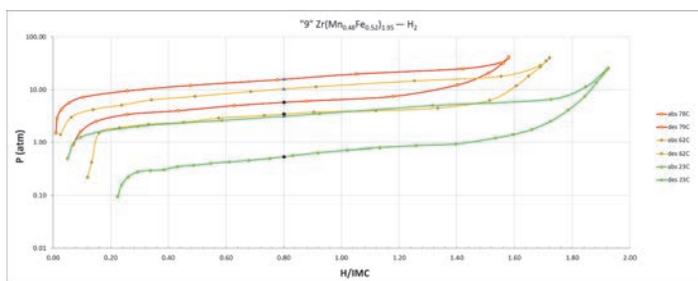


Рис. 22. Изотермы системы $Ti_{0,86}Zr_{0,14}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,02}Ni_{0,3}Cu_{0,01})_{2,02} - H_2$

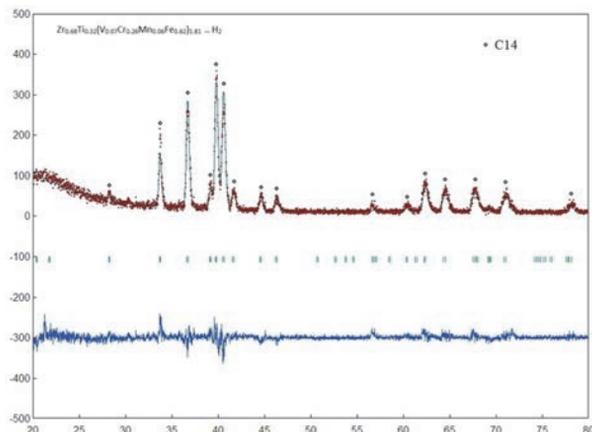
Рис. 23. Изотермы системы $\text{Zr}(\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.05})_{1.88} - \text{H}_2$ Рис. 24. Изотермы системы $\text{Zr}(\text{V}_{0.12}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.05})_{1.98} - \text{H}_2$ Рис. 25. Изотермы системы $\text{Zr}(\text{V}_{0.11}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.05})_{1.93} - \text{H}_2$

Рис. 26. Изотермы системы $Zr(Co_{0,45}Cr_{0,55})_{1,9} - H_2$ Рис. 27. Изотермы системы $Zr(Mn_{0,48}Fe_{0,52})_{1,95} - H_2$

Определенные экспериментальные и теоретические термодинамические параметры реакций абсорбции и десорбции сведены в табл. 22. Гидрид $Zr_{0,6}Ti_{0,4}(Fe_{0,61}Ni_{0,39})_{1,82}$ не получен, так как его область поглощения водорода лежит выше 2000 атм.

Характеристики гидридов ИМС

По возможности была произведена пассивация гидридов и проведен РФА для их охарактеризации (рис. 28–34).

Рис. 28. Дифрактограмма образца $Zr_{0,53}Ti_{0,47}(V_{0,09}Cr_{0,23}Mn_{0,07}Fe_{0,62})_{1,71}H_x$

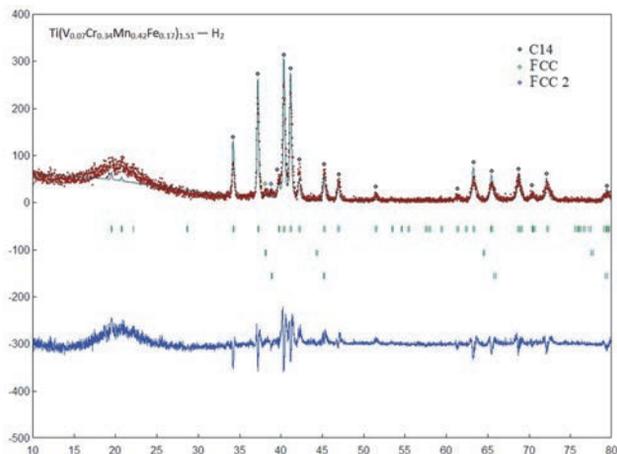


Рис. 29. Дифрактограмма образца $\text{Ti}(\text{V}_{0.07}\text{Cr}_{0.34}\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{0.17})_{1.51}\text{H}_x$

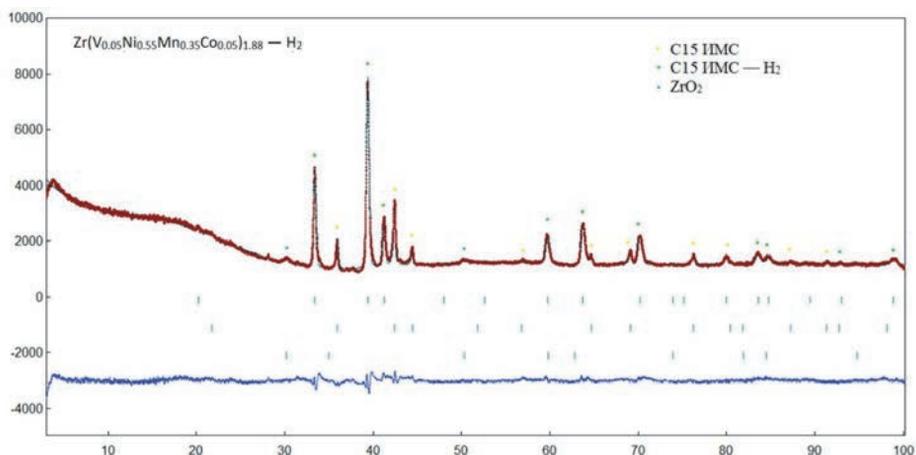


Рис. 30. Дифрактограмма образца $\text{Zr}(\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.05})_{1.88}\text{H}_x$

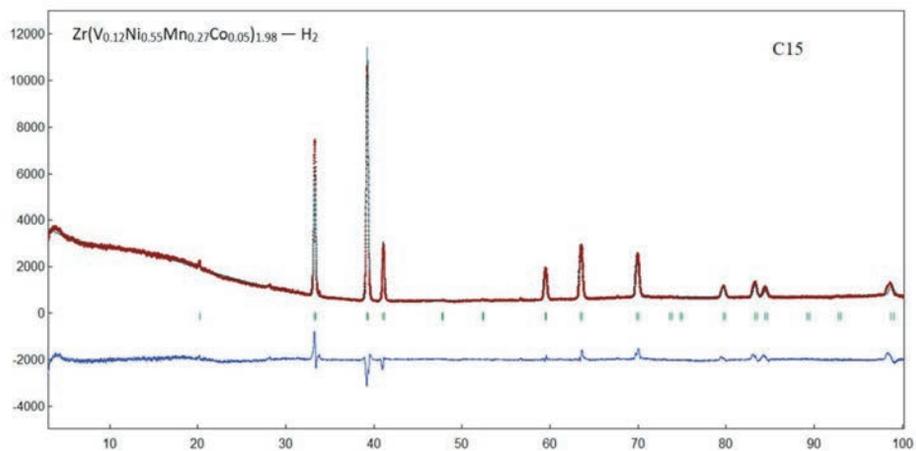
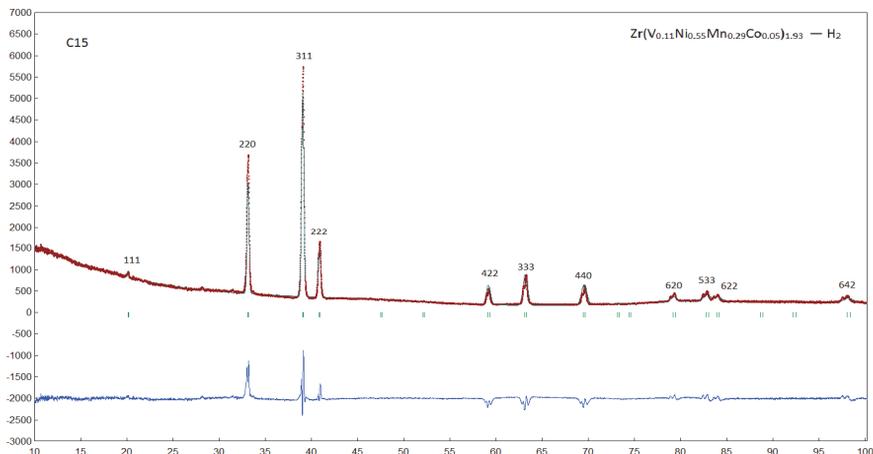
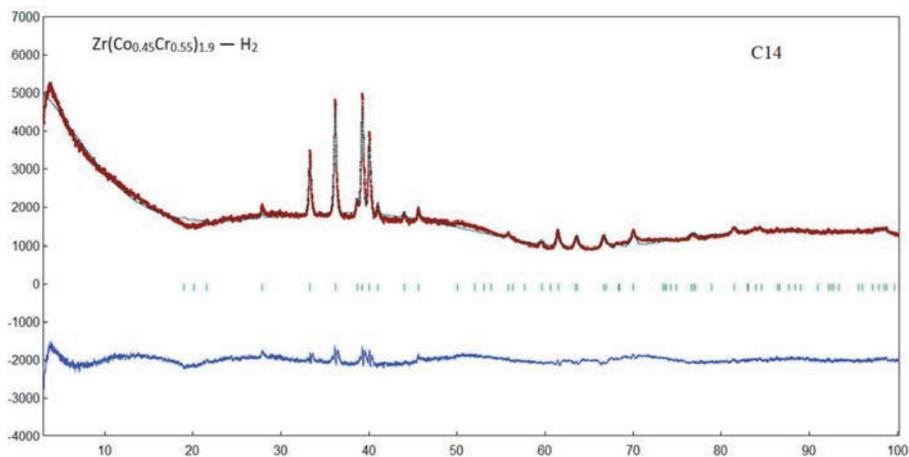
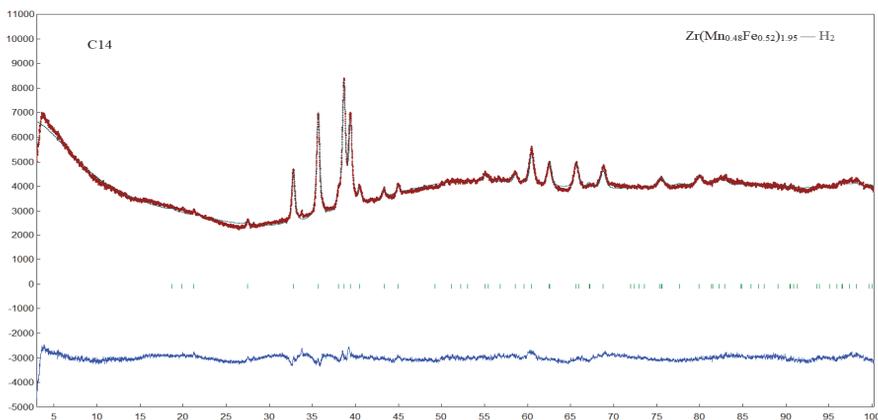


Рис. 31. Дифрактограмма образца $\text{Zr}(\text{V}_{0.12}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.05})_{1.98}\text{H}_x$

Рис. 32. Дифрактограмма образца $\text{Zr}(\text{V}_{0.11}\text{Ni}_{0.55}\text{Mn}_{0.29}\text{Co}_{0.05})_{1.93}\text{H}_x$ Рис. 33. Дифрактограмма образца $\text{Zr}(\text{Co}_{0.45}\text{Cr}_{0.55})_{1.9}\text{H}_x$ Рис. 34. Дифрактограмма образца $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.48}\text{Fe}_{0.52})_{1.95}\text{H}_x$

В табл. 21 приведены рассчитанные значения параметров элементарных ячеек гидридных фаз.

Таблица 21

Значения параметров элементарных ячеек гидридов

Образец №	Средний состав (условный)	Фазовый состав	a, Å	c, Å	V, Å ³	$\Delta V/V_0, \%$
1	Zr _{0,57} Ti _{0,43} (V _{0,08} Cr _{0,24} Mn _{0,66} Fe _{0,02}) _{1,71} H _x	Zr _{0,53} Ti _{0,47} (V _{0,09} Cr _{0,23} Mn _{0,67} Fe _{0,02}) _{1,71} Zr _{0,52} Ti _{0,49} (V _{0,01} Cr _{0,02} Mn _{0,01} Fe _{0,05})	5,324(8)	8,69(1)	213,4(6)	19,6
2	Ti(V _{0,07} Cr _{0,34} Mn _{0,42} Fe _{0,17}) _{1,51} H _x	Ti(V _{0,07} Cr _{0,34} Mn _{0,42} Fe _{0,17}) _{1,51} (97,2 %) Ti(V _{0,06} Cr _{0,33} Mn _{0,43} Fe _{0,21}) _{0,89} (1,5 %) Ti(V _{0,08} Cr _{0,28} Mn _{0,4} Fe _{0,25}) _{0,67} (1,3 %)	5,11(8) 3,98(5) 3,91(4)	8,35(9) – –	188(5) 63(1) 59(1)	10,4 – –
3	Ti _{0,86} Zr _{0,14} (V _{0,15} Cr _{0,1} Mn _{0,61} Fe _{0,02} Ni _{0,1} Cu _{0,01}) _{2,02} H _{2,1}	Ti _{0,86} Zr _{0,14} (V _{0,15} Cr _{0,1} Mn _{0,61} Fe _{0,02} Ni _{0,1} Cu _{0,01}) _{2,02} Zr(V _{0,05} Ni _{0,55} Mn _{0,35} Co _{0,05}) _{1,88} (68,5 %) Zr-(Ni _{0,93} Mn _{0,06} Co _{0,01}) _{11,26} ZrO ₂ (3,4 %)	7,636(1) 5,161(2) 7,566(6)	– – –	445,26(1) 137,46(7) 433,2(6)	34 – 23,3
5	Zr(V _{0,12} Ni _{0,56} Mn _{0,27} Co _{0,05}) _{1,91} H _{2,12}	Zr(V _{0,12} Ni _{0,56} Mn _{0,27} Co _{0,05}) _{1,98} Zr-(Ni _{0,92} V _{0,01} Mn _{0,08} Co _{0,02}) _{9,4} ZrO ₂	– – –	– – –	– – –	– – –
6	Zr(V _{0,11} Ni _{0,56} Mn _{0,29} Co _{0,05}) _{1,9} H _{2,67}	Zr(V _{0,11} Ni _{0,55} Mn _{0,29} Co _{0,05}) _{1,93} Zr-(Ni _{0,82} V _{0,03} Mn _{0,12} Co _{0,3}) _{9,76} ZrO ₂	7,600(1) – –	– – –	439,06(1) – –	31,4 – –
7	Zr(Co _{0,48} Cr _{0,52}) _{1,51} H _{2,5}	Zr(Co _{0,48} Cr _{0,52}) _{1,9} Zr ₃ Co _{0,99} Cr _{0,99} + ZrCo _{0,88} Cr _{0,88} ZrO ₂	5,39(8) – –	8,8(1) – –	222(5) – –	23,4 – –
8	Zr _{0,6} Ti _{0,4} (Fe _{0,61} Ni _{0,39}) _{1,52} H _x	Zr _{0,6} Ti _{0,4} (Fe _{0,61} Ni _{0,39}) _{1,82} Zr _{0,92} Ti _{0,08} ZrO ₂	– – –	– – –	– – –	– – –
9	Zr(Mn _{0,5} Fe _{0,5}) ₂ H _{1,74}	Zr(Mn _{0,48} Fe _{0,52}) _{1,95} ZrO ₂	5,47(4) –	8,93(5) –	232(3) –	29 –

Из табл. 21 видно, что гидрирование не приводит к разложению исходных систем ИМС на составляющие, структурный тип сохраняется и внедрение водорода вызывает увеличение параметров кристаллической решетки. Гидриды образцов $Ti_{0,86}Zr_{0,14}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,02}Ni_{0,1}Cu_{0,01})_{2,02}$ и $Zr(V_{0,05}Ni_{0,55}Mn_{0,35}Co_{0,05})_{1,88}$ оказались нестабильными при нормальных условиях, вследствие чего удалось лишь зафиксировать гидридную фазу у ИМС $Zr(V_{0,05}Ni_{0,55}Mn_{0,35}Co_{0,05})_{1,88}$, которая составила 68,5 %.

Обсуждение результатов

Как следует из сопоставления приведенных выше экспериментальных данных РФА и EDX, образцы представляли собой многокомпонентные фазы Лавеса. Примесные фазы образовывались на основе ОЦК β -титана. Такое распределение фаз в сплавах находится в соответствии с литературными данными [4–7] для похожих по составу высокоэнтропийных сплавов.

При гидрировании с водородом взаимодействовали все составляющие фазы. Увеличение объема элементарной ячейки гидридов фаз Лавеса достигало 34 %. ОЦК-фазы превращались при гидрировании в ГЦК-структуры, характерные для дигидридов титана и ванадия.

В табл. 22 приведены вычисленные по статистической модели и экспериментальные значения термодинамических параметров реакций десорбции водорода исследованными сплавами. Значения термодинамических параметров абсорбции приведены только экспериментальные, так как база данных в настоящий момент нуждается в уточнении.

Как видно из табл. 22, модельные расчеты для сплавов дают приемлемый для значений энтальпии и энтропии реакции прогноз.

Как следует из общего вида полученных изотерм, гидриды сплавов вполне пригодны для использования в качестве рабочих тел последовательных ступеней термосорбционного компрессора. Действительно, сплавы 1 и 4 поглощают водород при комнатной температуре и давлении около 1 атм и выделяют его при 80 °С и давлении около 10 атм. Сплавы 2 и 3 при комнатной температуре поглощают водород при давлении 7–9 атм и выделяют его уже при 80 °С и давлении около 40 атм. Таким образом, эти четыре исследованных нами сплава могут быть использованы в двухступенчатом термосорбционном компрессоре для сжатия водорода от 1 до 40 атм и интервале рабочих температур 20–80 °С.

Таблица 22

Вычисленные и экспериментальные значения термодинамических параметров

Образец	№	кДж/моль Н ₂ , Дж/моль Н ₂ , атм	Эксперимент			Теория			Эксперимент			Теория		
			ΔH_d	ΔS_d	ΔH_a	ΔS_a	ΔH_d	ΔS_d	P_{des} , 25 °C	P_{des} , 80 °C	P_{abs} , 25 °C	P_{abs} , 80 °C	P_{des} , 25 °C	P_{des} , 80 °C
		Состав												
1		Zr _{0,68} Ti _{0,32} (V _{0,07} Cr _{0,26} Mn _{0,06} Fe _{0,62}) _{1,81}	30,6	107	–	–	28,53	99	1,69	11,58	–	–	1,49	8,95
2		Ti(V _{0,07} Cr _{0,34} Mn _{0,42} Fe _{0,17}) _{1,51}	26,2	107	–	–	24,09	110,56	9,98	51,85	–	–	35,93	163,32
3		Ti _{0,86} Zr _{0,14} (V _{0,15} Cr _{0,1} Mn _{0,61} Fe _{0,02} Ni _{0,1} Cu _{0,01}) _{2,02}	26,36	106,11	25,83	105,56	26,44	105,76	8,41	44,11	9,75	49,46	7,81	41,15
4		Zr(V _{0,05} Ni _{0,55} Mn _{0,35} Co _{0,05}) _{1,88}	42,7	141,3	31,7	114,9	38,73	121,25	0,79	11,61	2,81	20,56	0,35	4,03
5		Zr(V _{0,12} Ni _{0,55} Mn _{0,27} Co _{0,05}) _{1,98}	32,8	105,4	34,9	112	36,07	123,26	0,57	4,51	0,54	4,88	1,32	12,69
6		Zr(V _{0,11} Ni _{0,55} Mn _{0,29} Co _{0,05}) _{1,93}	36,3	117,3	33,2	109,1	36,18	124,23	0,59	5,73	0,76	6,14	1,41	13,73
7		Zr(Co _{0,45} Cr _{0,55}) _{1,9}	39,9	123,8	35,4	112,1	40,28	123,8	0,30	3,67	0,45	4,16	0,26	3,23
8		Zr _{0,6} Ti _{0,4} (Fe _{0,01} Ni _{0,39}) _{1,82}	–	–	–	–	–	–	>2000	>2000	>2000	>2000	–	–
9		Zr(Mn _{0,45} Fe _{0,52}) _{1,95}	35,1	115,3	24,6	93,6	29,46	98,95	0,75	6,78	3,8	17,81	1,02	6,47

Выводы

1. С использованием статистической модели прогноза водородсорбционных свойств рассчитаны, синтезированы и охарактеризованы методами РФА и EDX 9 сплавов.

2. Для всех сплавов, кроме сплава 8, построены изотермы абсорбции и десорбции водорода. Методом РФА охарактеризованы гидридные фазы, кроме образцов 3 и 8.

3. По результатам проведенного исследования выбраны четыре сплава, которые удовлетворяют условиям работы двухступенчатого термосорбционного компрессора водорода от 1 до 40 атм. Для первой ступени подходят $Zr_{0,68}Ti_{0,32}(V_{0,07}Cr_{0,26}Mn_{0,06}Fe_{0,62})_{1,81}$ и $Zr(V_{0,05}Ni_{0,55}Mn_{0,35}Co_{0,05})_{1,88}$, для второй – $Ti(V_{0,07}Cr_{0,34}Mn_{0,42}Fe_{0,17})_{1,51}$ и $Ti_{0,86}Zr_{0,14}(V_{0,15}Cr_{0,1}Mn_{0,61}Fe_{0,02}Ni_{0,1}Cu_{0,01})_{2,02}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-58-80008).

Список литературы

1. Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara N., Yamashita T., Iwaki T. Formation and properties of titanium-manganese alloy hydrides. // Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf. 1981. Vol. 4. P. 2127–2143.
2. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Comp. 1999. Vol. 293–295. P. 877–888.
3. Mitrokhin S. V., Tepanov A. A., Verbetsky V. N. Hydrogen interaction with alloys of $NdNi_{5-x}Al_x$ system // Int. J. of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 22353–22357.
4. Shashank Shekhar Mishra, Semanti Mukhopadhyay, Thakur Prasad Yadav et al. Synthesis and characterization of hexanary Ti-Zr-V-Cr-Ni-Fe high-entropy Laves phase // J. of Materials research. Nanocrystalline High Entropy Materials: Processing Challenges and Properties. 10 December 2018.
5. He J. Y., Liu W. H., Wang H. et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system // Acta Mater. 2014. Vol. 62. P. 105.
6. He J. Y., Wang H., Huang H. L. et al. A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties // Acta Mater. 2016. Vol. 102. P. 187.
7. Ji W., Fu Z., Wang W. et al. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy // J. Alloys & Compd. 2014. Vol. 589. P. 61.

СЕКЦИЯ 4

МЕТОДЫ И АППАРАТУРА

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_162

Нейтронно-активационный анализ кандидатных материалов ТЯР в тепловом спектре реактора ИР-8

**Н. П. Бобырь, В. Н. Кочкин, А. А. Решетников,
Ю. Е. Песня, Н. В. Паль, К. Б. Казенов**

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Bobyry_NP@nrcki.ru

Проведена оценка возможностей реактора ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт») для облучения перспективных материалов термоядерной энергетики. На первом этапе выполнен нейтронно-активационный анализ исследуемых образцов после их облучения в поле преимущественно тепловых нейтронов с целью определения основных радиоактивных изотопов, скорости спада их активности и возможного исключения таких материалов из программы дальнейших исследований. Облучение проводилось в вертикальном канале реактора ИР-8. Для этого предварительно был проведен расчет поля нейтронов, изготовлена ампула для загрузки образцов, проведен анализ активации образцов.

Результаты работы будут использованы при подготовке последующих облучений в более жестком спектре нейтронов, в том числе длительных облучений для наработки дефектов структуры.

Введение

В настоящее время важным проектом в области термоядерной энергетики является международный экспериментальный термоядерный реактор ИТЭР [1]. Кроме того, в России прорабатывается концепция гибридного реактора синтез/деление, ключевой частью которого является термоядерный источник нейтронов (ТИН) на основе токамака [2]. Внутри вакуумной камеры токамака могут быть использованы только материалы определенного типа: бериллий, вольфрам и его сплавы, сплав CuCrZr, легированная сталь. Применение графита в перспективных токамаках-реакторах ограничено из-за потенциально

большого захвата трития в этот материал и высокого коэффициента распыления, хотя в некоторых современных установках он все еще используется. Во время работы реактора все материалы будут подвержены воздействию нейтронов различной энергии, но преимущественно быстрых. В реакторе ИТЭР ожидаемые нейтронные повреждения материалов первой стенки будут достигать 3–4 с.н.а., а в перспективных установках ДЕМО – превышать 10 с.н.а.

Облучение образцов конструкционных материалов с целью формирования дефектной структуры и исследования ее влияния на свойства материалов является важной материаловедческой задачей, которая решается как при подборе новых кандидатных материалов для вновь разрабатываемых установок, так и при исследованиях материалов, применяемых в эксплуатирующихся установках. Формирование дефектной структуры в исследуемых материалах можно выполнять как при облучении образцов на ускорителях, так и в ядерных реакторах. Зачастую возможностей ускорителя недостаточно для проводимых исследований. Например, в случае исследования массивных образцов применение заряженных частиц не позволяет создать равномерное распределение дефектов по объему, что вполне реализуемо при облучении в поле нейтронов.

Одной из важнейших задач для освоения термоядерной энергии является экспериментальное исследование влияния дефектов структуры, создаваемых нейтронами, на захват изотопов водорода. Подобные исследования являются довольно редкими, так как требуют не только источника нейтронов, позволяющего проводить длительные облучения, но и особенного обращения с образцами после облучения, в частности специфических методов исследования, принимающих во внимание активацию материалов [3]. Следует учитывать, что исследование захвата и распределения изотопов водорода в облученных материалах не является стандартной задачей радиационного материаловедения и обладает определенной спецификой. Применение стандартных методов исследования взаимодействия дейтерия и трития (метод ядерных реакций, метод термодесорбционной спектроскопии, радиолюминография, бета-стимулированная рентгеновская спектроскопия, ионизационные камеры) с облученными образцами материалов возможно либо в специально сконструированных для этих задач камерах с применением адаптированных методик, либо после существенного спада наведенной активности. На текущий момент наиболее системное исследование влияния нейтронного облучения на перспективные материалы термоядерных реакторов (ТЯР) и захват изотопов водорода в них представлено в цикле работ, проводимых последние 40 лет совместно группами ученых из Японии и США [4].

Исследования материалов в нейтронном поле, максимально приближенном к термоядерному, в данный момент невозможно из-за отсутствия действующих реакторных установок с таким спектром. Уже более 20 лет идет проект по созданию специализированного ускорителя IFMIF (International Fusion Materials Irradiation Facility – Международная установка для облучения термоядерных материалов) для проведения таких материаловедческих исследований [5]. На сегодняшний день наиболее близким к термоядерному является спектр реакторов на быстрых нейтронах [6]. Несмотря на то, что каждый

реактор обладает своим уникальным спектром, при сравнении спектров БН и ТЯР можно выделить два ключевых отличия: 1) в спектре ТЯР присутствует существенный пик в области 14 МэВ, составляющий до половины всех нейтронов; 2) в спектре ТЯР почти отсутствуют холодные и тепловые нейтроны, хотя это будет зависеть от материалов, размещенных в бланкете. Таким образом, при облучениях материалов ТЯР даже в реакторах типа БН невозможно избежать воздействия нейтронов с низкими энергиями на материалы, что будет приводить к изменениям изотопного состава элементов и активации материалов, и это необходимо учитывать при проведении последующих экспериментов и обращении с экспериментальными образцами. Кроме того, в будущих ТЯР материалы будут облучаться в том числе и нейтронами тепловых энергий, хотя доля их будет очень мала. Отдельной проблемой корректного сравнения облучения материалов в ядерных и термоядерных реакторах является существенное отличие в наработке гелия и водорода [4, 7].

Схема проведения подобных экспериментов по исследованию влияния дефектов структуры, создаваемых нейтронами, на захват изотопов водорода в общем виде может быть представлена в виде следующих ключевых этапов.

1. Проведение нейтронно-активационного анализа (НАА) образцов исследуемых материалов в выбранном канале реактора. Этап включает в себя предварительные оценки нейтронных полей в выбранном месте реактора, кратковременное облучение ампулы с образцами, определение экспериментальных значений нейтронного потока и дозы по индикаторам, измерение активности образцов. В ходе такого кратковременного облучения (минуты, десятки минут) образцы не успевают сильно активироваться, но этого достаточно, чтобы определить все радиоактивные элементы, появляющиеся в исследуемых материалах.

2. Расчет времени долгосрочного облучения на основе полученных данных, определение уровня и скорости спада наведенной активности, расчет дозы радиационных повреждений.

3. Проведение долгосрочного облучения в выбранном канале реактора с целью наработки дефектов структуры.

4. Выдержка исследуемых образцов для спада наведенной активности до приемлемого уровня.

5. Исследования структуры образцов микроскопическими методами; прочие стандартные материаловедческие исследования (при необходимости).

6. Насыщение образцов материалов дейтерием/тритием из газа/плазмы.

7. Проведение исследований захвата дейтерия/трития в образцы с применением различных методов.

В настоящей работе для облучения перспективных материалов термоядерной энергетики использовался реактор ИР-8 [8], располагающийся на территории НИЦ «Курчатовский институт». В зависимости от выбранного канала для облучения доля быстрых нейтронов в спектре может достигать 50 %.

Целью первого этапа данной работы являлось проведение НАА образцов перспективных материалов ТЯР отечественного производства для определения основных радиоактивных изотопов, скорости спада их активности и возможного исключения таких материалов из программы дальнейших исследований. В случае обнаружения существенной наработки какого-либо долгоживу-

щего изотопа в исследуемых материалах уже на этом этапе может быть сделан вывод о невозможности проведения последующих исследований захвата дейтерия/трития в такие материалы в связи с очень долгим ожиданием спада наведенной активности.

Облучению в поле тепловых нейтронов при потоке $1,8 \cdot 10^{16}$ нейтр./($m^2 \cdot c$) были подвергнуты следующие кандидатные материалы ТЯР: вольфрам и сплавы вольфрама с рением, молибденом, танталом, ферритно-мартенситная сталь с быстрым спадом наведенной активности ЕК181 (Rusfer), бронза $Cu1Cr0,1Zr$, сплав $V-4Ti-4Cr$. Доля быстрых нейтронов составила менее 1 %.

Реактор ИР-8 как инструмент для исследования радиационно-стимулированных процессов в конструкционных материалах

Реактор ИР-8 [8] – исследовательский реактор бассейнового типа с использованием обычной воды в качестве замедлителя, теплоносителя и верхней защиты.

При проектировании реактора ИР-8 ставилась задача обеспечить высокую плотность потока тепловых нейтронов в геометрически большой области отражателя, а также достаточно большой плотности потока нейтронов в активной зоне. Таким образом, проект базировался на следующих принципах:

- в зоне использованы тепловыделяющие сборки (ТВС) с высоким коэффициентом размножения и малой длиной миграции нейтронов с целью получения малых размеров активной зоны и большей утечки нейтронов в отражатель;

- отражатель должен иметь большую длину миграции нейтронов, что позволяет обеспечить достаточно широкий максимум плотности потока тепловых нейтронов в отражателе и высокий уровень плотности потока тепловых нейтронов в горизонтальных каналах.

Активная зона и отражатель расположены внутри корпуса и установлены на опорную решетку. Корпус и опорная решетка, на которой установлены блоки отражателя и ТВС, расположены вблизи дна бассейна реактора глубиной 11 м, заполненного водой. Облицовкой бассейна является бак из нержавеющей стали, размещенный внутри старого алюминиевого бака реактора ИРТ (бывшей облицовки). Пространство между внешним алюминиевым баком и внутренним стальным баком заполнено обычным бетоном. Глубина нового бака 11 м. Толщина стенки нижней секции бака 10 мм, остальных – 6 мм.

Активная зона реактора ИР-8 (рис. 1) состоит из шестнадцати ТВС ИРТ-3М с твэлами трубчатого типа квадратного сечения. Количество твэлов в ТВС 6 или 4. В основном используются 6-трубные ТВС. В угловые ячейки могут быть установлены 4-трубные ТВС.

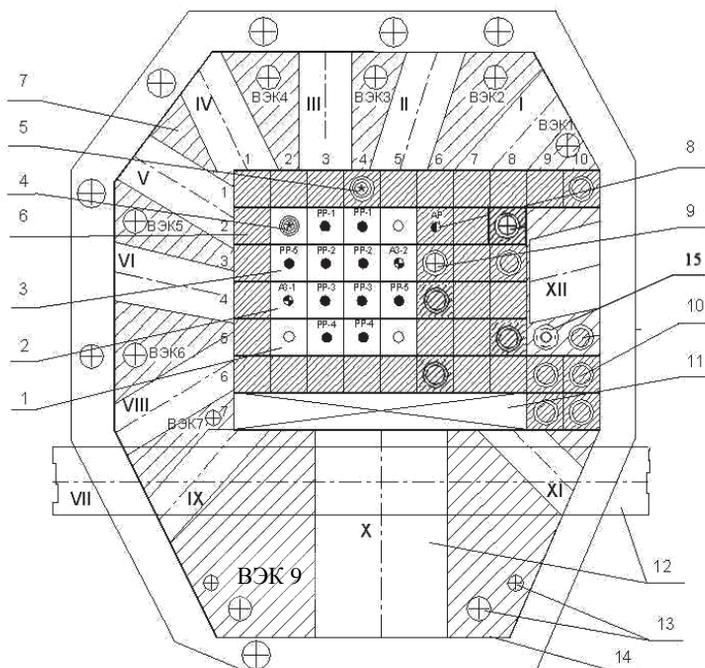


Рис. 1. Поперечное сечение активной зоны и отражателя реактора ИР-8:

1 – 6-трубная ТВС типа ИРТ-3М; 2 – 6-трубная ТВС типа ИРТ-3М с каналом для стержня аварийной защиты (АЗ); 3 – 6-трубная ТВС типа ИРТ-3М с каналом для стержня компенсации реактивности (РР); 4 – 4-трубная ТВС типа ИРТ-3М с ампульным устройством (АУ); 5 – бериллиевый блок 69×69 мм с АУ; 6 – бериллиевый блок 69×69 мм; 7 – бериллиевый блок; 8 – бериллиевый блок 69×69 мм с каналом для стержня автоматического регулятора (АР); 9 – бериллиевый блок с отверстием Ø48 мм и А1 трубой Ø45×1,5 мм с водой; 10 – бериллиевые блоки с пробками Ø44 мм; 11 – свинцовый щит; 12 – горизонтальные экспериментальные каналы; 13 – отверстия для экспериментальных каналов Ø25 и 45 мм; 14 – корпус реактора; 15 – канал с устройством облучения конструкционных материалов

Отражатель состоит из двух частей: внутренней, образованной из сменных бериллиевых блоков квадратного сечения (69×69 мм), и наружной, состоящей из призматических бериллиевых блоков с отверстиями под вертикальные и горизонтальные каналы («стационарный отражатель»). Вся кладка реактора помещена в алюминиевый корпус. Сменные бериллиевые блоки двух типов – сплошные и с бериллиевой пробкой. В сменные бериллиевые блоки вместо бериллиевой пробки могут устанавливаться экспериментальные каналы с устройствами для облучения.

В качестве материала отражателя в реакторе ИР-8 используется металлический бериллий. В реакторе ИР-8 толщина отражателя составляет 30 см, что может рассматриваться как физически бесконечная толщина отражателя. Применение бериллия позволяет значительно уменьшить объем активной зоны, а также получить более широкое значение максимума потока тепловых нейтронов.

Реактор ИР-8 является высокоэффективным нейтронным источником и, наряду с выполнением ряда других задач, может обеспечивать облучение конструкционных материалов в различных условиях (при заданных температурах, различных энергетических значениях спектрах и плотностях потока нейтронов).

В реакторе имеются 12 горизонтальных каналов:

- 9 радиальных каналов $\text{Ø}100$ мм;
- 1 радиальный канал $\text{Ø}230$ мм;
- 1 тангенциальный канал $\text{Ø}150$ мм;
- 1 криволинейный канал $\text{Ø}150$ мм для пучка ультрахолодных нейтронов.

Для снижения депрессии потока нейтронов на торце горизонтальных каналов в пределах отражателя каналы (кроме канала УХН) изготовлены из циркония, а за пределами бериллиевого отражателя – из нержавеющей стали. Циркониевая часть каждого канала соединяется со стальной частью с помощью переходника *цирконий – нержавеющая сталь*.

В конструкции реактора ИР-8 для облучения топлива, конструкционных материалов и наработки радиоизотопов предусмотрено большое количество вертикальных экспериментальных каналов:

- до 4 каналов (ампул) $\text{Ø}28$ или 41 мм, установленных в 6-трубные или 4-трубные ТВС;
- до 8 каналов $\text{Ø}45$ мм в сменных бериллиевых блоках;
- до 11 каналов в стационарном отражателе;
- до 6 каналов $\text{Ø}54$ мм за пределами алюминиевого корпуса.

Оценки характеристик поля нейтронов и анализ мест, пригодных для облучения

Атлас нейтронных полей реактора ИР-8 позволяет сделать предварительную оценку мест, пригодных для облучения образцов конструкционных материалов нейтронами с определенной интенсивностью потока [9, 10]. Для получения высоких доз облучения при высоких потоках нейтронов пригодны либо каналы в ТВС внутри активной зоны, либо вертикальные каналы в отражателях. Конкретные места облучения следует определять с помощью детального расчетно-экспериментального анализа после установления целевых дозовых характеристик и требований к энергетическому спектру нейтронов, которые будут воздействовать на образцы конструкционных материалов.

Однако перед проведением длительного и весьма дорогостоящего облучения образцов конструкционных материалов с целью формирования в них дефектной структуры следует решить ряд важных задач, имеющих практический и прикладной характер. Одной из таких задач является анализ наведенной активности образцов после облучения. Это необходимо для того, чтобы заранее, до извлечения образцов из реактора понимать, в каких условиях с ними придется работать и проводить исследования, потребуется ли исполь-

зование специальных материаловедческих защитных камер, какой срок выдержки образцов после облучения необходим для оптимального снижения наведенной активности.

Поставленная задача может быть решена посредством проведения серии краткосрочных облучений в различных каналах реактора ИР-8, измерения наведенной активности образцов, сравнения ее с расчетными значениями и, в случае хорошего соответствия расчета и эксперимента, выполнения расчетного прогноза активации образцов конструкционных материалов после длительного облучения с целью формирования дефектной структуры.

В рамках настоящей работы было выполнено предварительное краткосрочное облучение образцов с целью отработки методик облучения, проведения НАА и исследования остаточной наведенной радиоактивности образцов.

Было принято решение, что перед проведением облучения в каналах ТВС внутри активной зоны или первом ряду отражателя будет полезно провести предварительное облучение в более «мягком» тепловом спектре поля нейтронов. Решение было принято в связи с тем, что все исследуемые материалы, кроме сталей и сплава ванадия, не являются популярными для проведения таких исследований, а вольфрам с легирующими добавками тантала, рения и молибдена только недавно разработан. Данные НАА после облучения тепловыми нейтронами даже с небольшой долей быстрых нейтронов позволят на раннем этапе выявить материалы, которые будут сильно активироваться при длительных облучениях и, возможно, исключить их из программы последующих облучений. Поэтому в рамках выполнения предварительного облучения кандидатных материалов ТЯР на первом этапе был выбран вертикальный канал ВЭК 9.

Облучение в реакторе ИР-8

Облучение ампульного устройства (АУ) с образцами кандидатных материалов ТЯР выполнялось в течение 20 минут на уровне центра активной зоны (АЗ) в вертикальном канале ВЭК 9.

Схема АУ представлена на рис. 2.

АУ представляло собой алюминиевую цепочку с размещенным на конце алюминиевым контейнером из сплава АД1, в центре которого с помощью дистанцирующих дисков размещалась алюминиевая герметичная капсула, изготовленная также из сплава АД1, для уменьшения возможного поверхностного загрязнения образцов. Внутри герметичной капсулы находились исследуемые образцы кандидатных материалов ТЯР, разделенные между собой алюминиевой фольгой. С целью учета высотного градиента нейтронного поля и мониторинга нейтронного поля с двух сторон снизу и сверху внутри герметичной капсулы располагались наборы нейтронно-активационных индикаторов (НАИ). Набор НАИ состоял из Со толщиной 30 мкм и фольги никеля естественного обогащения толщиной 100 мкм; некоторые характеристики индикаторов приведены в табл. 1. Список облученных образцов представлен в табл. 2.

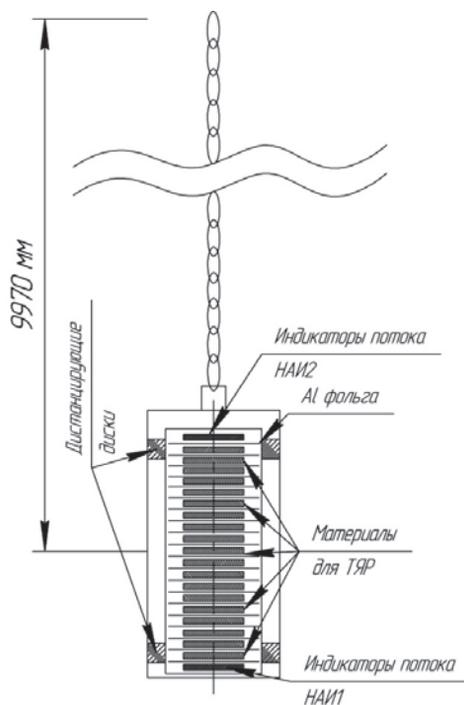


Рис. 2. Схема ампульного устройства

Таблица 1

Характеристики нейтронно-активационных индикаторов

Индикатор	Пороговая реакция	Период полураспада	Энергия излучения E_{γ} , кэВ	Материал индикатора
Co	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	5,27 лет	1173,2 1332,5	Естественный Co, чистота 99,92 %
Ni	$^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$	70,86 суток	810,76	Естественный Ni, чистота 99,8 %

По окончании облучения АУ извлекалось из активной зоны АЗ реактора ИР-8 и выдерживалось в течение 24 ч для уменьшения мощности дозы и снижения дозовой нагрузки на персонал. По окончании выдержки АУ доставлялось в исследовательскую лабораторию.

Таблица 2

Образцы для проведения НАА

Материал, масс. %	Размер, мм ³	Масса, г
V-4Ti-4Cr	0,2×10,3×10,6	0,12
EK181 (Rusfer)	1,1×10,1×10,1	0,79
Eurofer	1×10,1×10,1	0,76
Cu ₁ Cr _{0,1} Zr (НИИЭФА)	0,5×9,8×10,3	0,42
Cu ₁ Cr _{0,1} Zr (МЕТАПРОМ)	1×11×11,3	0,91
Cu ₁ Cr _{0,1} Zr МКМ	1×10,5×10,8	0,89
Cu ₁ Cr _{0,1} Zr TDM	1,15×8,3×11	0,87
W(Тула)	0,9×10×10	0,92
W(Goodfellow)	1,00×9,8×9,9	1,59
W _{mono}	0,5×9,9×9,9	1,78
W1Re	0,55×10×10	1,03
W3Re	0,54×10×10	0,96
W5Re	0,55×10×10	0,98
W1Ta	0,67×10×10	1,09
W3Ta	0,55×9,9×9,9	0,95
W5Ta	0,57×10×10	0,98
W0,5Mo	0,6×10×10	1,03
W1,5Mo	0,62×10×10	0,69

Измерения активности облученных НАИ

Извлечение исследуемых образцов кандидатных материалов ТЯР и НАИ выполнялось в вытяжном шкафу за локальной свинцовой защитой. После извлечения образцы проходили процедуру очистки от возможных поверхностных загрязнений в спирте и дистиллированной воде, а затем помещались в индивидуальные промаркированные упаковки.

Измерения абсолютной активности НАИ, определение радионуклидного состава, а также измерения активности обнаруженных радионуклидов в исследуемых материалах проводились с помощью гамма-спектрометрического оборудования компаний ORTEC и «Canberra». Спектрометрическое оборудование ORTEC состоит из коаксиального детектора с кристаллом из особо чистого германия HPGe р-типа GEM10 и многоканального анализатора ORTEC DSPEC Jg 2.0. Спектрометрическое оборудование компании «Canberra» состоит из планарного детектора с кристаллом из особо чистого Ge n-типа BeGe-50 с ультратонким карбоновым окном и 32-канального анализатора Canberra Lynx™. Все установки имеют действующие свидетельства о проверке. Обработка полученных спектров выполнялась с помощью программы обработки гамма-спектров LCPM SpectralineGP. Для измерения активности осуществле-

на калибровка гамма-спектрометров по образцовым спектрометрическим гамма-источникам.

Измерения абсолютных активностей индикаторов кобальта проводились по изотопу ^{60}Co , нарабатываемому по ядерной реакции $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$. Измерения абсолютных активностей НАИ никеля проводились по изотопу ^{58}Co , нарабатываемому по ядерной реакции $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$. Измерения кобальта и никеля выполнялись в соответствии с аттестованной методикой выполнения измерений.

Удельная активность $A_{\text{кон}}^{\text{НАИ}}$ (Бк/ядро) НАИ на момент окончания облучения определялась по формуле

$$A_{\text{кон}}^{\text{НАИ}} = \frac{S_{\text{фп}}}{\Delta t_{\text{м}} \cdot \text{eff} \cdot P \cdot N} e^{\lambda(t_{\text{м}} - t_{\text{кон}})}, \quad (1)$$

где $S_{\text{фп}}$ – измеренная площадь фотопика; $\Delta t_{\text{м}}$ – длительность измерения; eff – эффективность измерения, определенная по ОСГИ; P – масса НАИ; N – концентрация ядер изотопа-мишени на 1 г НАИ; λ – постоянная распада измеряемого изотопа; $t_{\text{м}}$ – время окончания измерения; $t_{\text{кон}}$ – время окончания облучения.

Результаты измерения удельной активности НАИ приведены в табл. 3. Расширенная стандартная неопределенность удельной активности НАИ, определенная по вышеизложенному методу, составляет 4,2 %.

Таблица 3

Результаты измерения удельной активности НАИ

НАИ	НАИ 1 Co	НАИ 2 Co	НАИ 1 Ni	НАИ 2 Ni
A , Бк/ядро	$3,63 \cdot 10^{-16}$	$3,07 \cdot 10^{-16}$	$8,13 \cdot 10^{-21}$	$7,02 \cdot 10^{-21}$

На основе измеренных удельных активностей НАИ были получены плотность потока нейтронов ($E < 0,025$ МэВ) и плотность потока быстрых нейтронов ($E > 2,5$ МэВ), усредненные по всему периоду облучения, которые рассчитываются по формуле

$$\varphi_i^{\text{exp}} = \frac{A_{\text{кон}}^{\text{НАИ}}}{\sigma_i K}, \quad (2)$$

где $A_{\text{кон}}^{\text{НАИ}}$ [Бк/ядро] – измеренная удельная активность изотопа мишени в НАИ на момент завершения облучения; σ_i [барн] – эффективное сечение реакции (37,2 для НАИ Co, 0,101 для НАИ Ni); K – фактор, учитывающий наработку и распад радионуклида в процессе облучения.

Полученные значения экспериментальной плотности потока представлены в табл. 4, мощность реактора в процессе облучения была постоянна и составляла ~5,5 МВт.

По результатам расчета скоростей реакций видно наличие градиента по капсуле с образцами.

Плотности потока использовались для расчета дозы нейтронов, полученной образцами за время облучения по формуле (3). Результаты расчета дозы тепловых и быстрых нейтронов, усредненные по контейнеру, представлены в табл. 4:

$$F_i^{\text{exp}} = \varphi_i^{\text{exp}} \Delta T, \quad (3)$$

где φ_i^{exp} – плотность потока нейтронов по НАИ (средняя по ампуле), нейтр./м²·с; ΔT [с] – время облучения.

Таблица 4

Полученные значения плотностей потока нейтронов по комплектам НАИ и итоговая доза нейтронов

НАИ	НАИ 1	НАИ 2	НАИ 1/НАИ 2
$\varphi_{\text{Co}}, \text{M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$	$1,95 \cdot 10^{16}$	$1,65 \cdot 10^{16}$	18,3 %
$\varphi_{\text{Ni}}, \text{M}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$	$5,90 \cdot 10^{13}$	$5,13 \cdot 10^{13}$	15,0 %
$F_{\text{тепл}}, \text{M}^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{19}$		
$F_{\text{быстр}}, \text{M}^{-2}$	$6,62 \cdot 10^{16}$		

Экспериментальные значения плотности потока нейтронов, усредненной по контейнеру, представлены в табл. 5. Таким образом, доля быстрых нейтронов в ходе проведенного облучения составила менее 1 %. Экспериментальные значения показывают хорошую сходимость расчета и эксперимента в области тепловых нейтронов и значительное расхождение расчетных и экспериментальных данных по потоку быстрых нейтронов, которое может быть обусловлено рядом особенностей расчетной модели и методики расчета скоростей реакций.

Таблица 5

Экспериментальные плотности потока

Поток	$\varphi_{\text{exp}}, \text{нейтр.}/(\text{M}^2 \cdot \text{c})$
$\varphi_{\text{тепл}}$	$1,8 \cdot 10^{16}$
$\varphi_{\text{быстр}}$	$5,5 \cdot 10^{13}$

Измерения активности облученных образцов

Удельная активность $A_{\text{кон}}^m$ (Бк) обнаруженных радионуклидов в кандидатных материалах ТЯР на момент окончания облучения определялась по формуле

$$A_{\text{кон}}^m = \frac{S_{\text{фп}}}{\Delta t_m \cdot \text{eff} \cdot M} e^{\lambda(t_m - t_{\text{кон}})}, \quad (4)$$

M [г] – масса образца.

Результаты измерения активности радионуклидов в образцах представлены в табл. 6. Для каждого обнаруженного изотопа приведена активность для трех различных времен: момент 1-го измерения, спустя 1 месяц, спустя 3 месяца. Кроме того, в табл. 6 приведена минимальная значимая активность (МЗА) для каждого изотопа.

Поскольку облучение проводилось в поле преимущественно тепловых нейтронов (с энергией менее 0,025 МэВ), основной реакцией, в результате которой нарабатывались радионуклиды в образцах, была реакция (n, γ) . Соответственно, в сплавах на основе вольфрама в основном нарабатывались изотопы ^{185}W ($T_{1/2} = 75,1$ сут.) и ^{187}W ($T_{1/2} = 1$ сут.). Для сплавов на основе железа основным изотопом являлся ^{59}Fe с периодом полураспада 44 сут.

В то же время практически все материалы на основе вольфрама, за исключением $\text{W}_{\text{моно}}$, имеют в своем составе тантал. Наличие этого элемента приводит к наработке значительного количества гамма-активного изотопа ^{182}Ta по реакции $^{181}\text{Ta}(n, \gamma)^{182}\text{Ta}$ ($T_{1/2} = 115$ суток). Присутствие данного изотопа затрудняет проведение работ с исследуемыми материалами ввиду существенного увеличения активности образцов. Особенно это критично для сплавов, в которых содержание тантала более 1 %. По этой причине уже после предварительных экспериментов можно уверенно утверждать, что работать с такими сплавами после их длительного облучения в реакторе даже после года выдержки можно только в специализированной лаборатории с применением специальных радиационно-защитных камер или боксов.

В сплавах вольфрама, содержащих в составе рений, под облучением нарабатывается радионуклид ^{186}Re , однако ввиду относительно малого периода полураспада ($T_{1/2} = 3,7$ суток) его вклад в общую активность образцов в среднесрочной перспективе можно не учитывать.

В образцах, содержащих хром (V-4Ti-4Cr, Cu1Cr0,1Zr, EK181(Rusfer), Eurofer) наблюдается активное образование изотопа ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27$ сут.) по реакции $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$. Несмотря на существенное количество нарабатываемого изотопа ^{51}Cr , выдержка образца в течение 3 месяцев после облучения приводит примерно к 10-кратному снижению активности ^{51}Cr , а через 10 месяцев его активность снизится более чем в 1000 раз.

Наличие в образцах стали хрома и тантала выделяют их с точки зрения большей наведенной активности и, как следствие, сложности в работе по исследованию данных материалов после облучения.

Во всех сплавах на основе меди обнаружены следовые количества изотопа $^{110\text{m}}\text{Ag}$, нарабатываемого по реакции $^{109}\text{Ag}(n, \gamma)^{110\text{m}}\text{Ag}$ с периодом полураспада 249,7 дня, а учитывая существенное сечение данной реакции, равное ~90 барн, примесь серебра будет также вносить существенный вклад в наведенную активность этих образцов при увеличении длительности облучения. Для корректного прогноза наработки данного относительно долгоживущего изотопа требуется выполнение прецизионного химического анализа содержания серебра в изучаемых образцах.

Таблица 6

Результаты измерения удельной активности образцов

Образец	Изотоп	A_0 , Бк	+1 месяц	+3 месяца	МЗА	Образец	Изотоп	A_0 , Бк	+1 месяц	+3 месяца	МЗА
V-4Ti-4Cr	^{51}Cr	$2,33 \cdot 10^4$	$1,10 \cdot 10^4$	$2,45 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$	W _{моно}	^{187}W	$1,54 \cdot 10^7$	$1,44 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-47}$	$1 \cdot 10^6$
ЕК181 (Rusfer)	^{182}Ta	$9,57 \cdot 10^3$	$7,98 \cdot 10^3$	$5,56 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$		^{185}W	$3,08 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^4$	$5,86 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$
	^{59}Fe	$1,09 \cdot 10^4$	$6,85 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^6$	W1Re	^{186}Re	$1,34 \cdot 10^6$	$4,99 \cdot 10^3$	$3,58 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^6$
	^{51}Cr	$4,66 \cdot 10^5$	$2,20 \cdot 10^5$	$4,90 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^7$		^{187}W	$1,35 \cdot 10^7$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$8,79 \cdot 10^{-48}$	$1 \cdot 10^6$
Eurofer	^{182}Ta	$1,08 \cdot 10^4$	$8,99 \cdot 10^3$	$6,25 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^4$	W3Re	^{182}Ta	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^4$
	^{59}Fe	$1,05 \cdot 10^4$	$6,57 \cdot 10^3$	$2,58 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^6$		^{186}Re	$1,90 \cdot 10^6$	$7,10 \cdot 10^3$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^6$
	^{51}Cr	$3,51 \cdot 10^5$	$1,66 \cdot 10^5$	$3,69 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^7$		^{185}W	$3,53 \cdot 10^4$	$2,67 \cdot 10^4$	$6,70 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$
	^{60}Co	$9,19 \cdot 10^1$	$9,09 \cdot 10^1$	$8,90 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^5$		^{182}Ta	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^4$
Cu1Cr0,1Zr (НИИ- ЭФА)	^{51}Cr	$1,66 \cdot 10^4$	$7,81 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$	W5 % Re	^{182}Ta	$3,40 \cdot 10^1$	$2,83 \cdot 10^1$	$1,14 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^4$
	^{110m}Ag	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^6$		^{186}Re	$6,45 \cdot 10^6$	$2,40 \cdot 10^4$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^6$
Cu1Cr0,1Zr (МЕТА- ПРОМ)	^{51}Cr	$3,36 \cdot 10^4$	$1,59 \cdot 10^4$	$3,53 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$		W1 % Ta	^{185}W	$5,13 \cdot 10^5$	$3,89 \cdot 10^5$	$9,75 \cdot 10^4$
	^{110m}Ag	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^6$	^{182}Ta		$8,10 \cdot 10^4$	$6,76 \cdot 10^4$	$2,73 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Cu1Cr0,1Zr МКМ	^{51}Cr	$3,22 \cdot 10^4$	$1,52 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$	W3 % Ta	^{185}W	$5,3 \cdot 10^4$	$4,02 \cdot 10^4$	$1,01 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^7$
	^{110m}Ag	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^6$		^{186}Re	$1,90 \cdot 10^6$	$7,10 \cdot 10^3$	$5,10 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^6$
Cu1Cr0,1Zr TDM	^{51}Cr	$3,07 \cdot 10^4$	$1,45 \cdot 10^4$	$3,23 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$	W3 % Ta	^{185}W	$3,53 \cdot 10^4$	$2,67 \cdot 10^4$	$6,70 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^7$
	^{110m}Ag	4,18	3,85	3,26	$1 \cdot 10^6$		^{182}Ta	Следы	Следы	Следы	$1 \cdot 10^4$
W (Тула)	^{187}W	$2,71 \cdot 10^7$	$2,53 \cdot 10^{-7}$	–	$1 \cdot 10^6$	W5 % Ta	^{182}Ta	$4,09 \cdot 10^5$	$3,41 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$
	^{185}W	$3,32 \cdot 10^5$	$2,52 \cdot 10^5$	$1,45 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$	W0,5 % Mo	^{182}Ta	$2,80 \cdot 10^1$	$2,33 \cdot 10^1$	9,43	$1 \cdot 10^4$
W (Good- fellow)	^{187}W	$2,85 \cdot 10^7$	$2,65 \cdot 10^{-2}$	–	$1 \cdot 10^6$	W1,5 % Mo	^{185}W	$7,22 \cdot 10^4$	$5,48 \cdot 10^4$	$1,37 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^7$
	^{185}W	$2,30 \cdot 10^5$	$1,74 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^7$		^{182}Ta	$2,06 \cdot 10^1$	$1,72 \cdot 10^1$	6,94	$1 \cdot 10^4$

Увеличение длительности облучения исследуемых образцов будет накладывать ограничения на исследования в обычной лаборатории. Необходима лицензия на работу с ионизирующими источниками, а также наличие помещений, соответствующих типу работ согласно СанПиН.

В табл. 7 приведены скорости реакций на одно ядро химических элементов в исследуемых материалах, а также отобранные по критерию периода полураспада продукта реакции более 10 дней, приведенные на 1 МВт мощности.

Таблица 7

Скорости реакций на 1 ядро,
приведенные на 1 МВт

Реакция	RR, с ⁻¹
⁵⁰ Cr (n,p)	5,66·10 ⁻¹⁶
¹⁸¹ Ta (n,g)	2,2·10 ⁻¹¹
¹⁸⁶ W (n,g)	3,39·10 ⁻¹¹
¹⁸⁴ W (n,g)	1,48·10 ⁻¹²
¹⁸⁵ Re (n,g)	1,02·10 ⁻¹⁰
⁵⁸ Fe (n,g)	1,01·10 ⁻¹²

Следующим этапом работ будет проведение НАА кандидатных материалов ТЯР после облучения в каналах ТВС внутри активной зоны реактора ИР-8 или первом ряду отражателей в максимально возможном потоке быстрых нейтронов. Причем образцы сплавов вольфрама с легирующей добавкой тантала будут исключены из программы дальнейших исследований. Будут проведены расчеты скорости наработки дефектов структуры, исходя из которых и будет рассчитываться время облучения.

После наработки дефектов структуры и спада наведенной активности планируется проведение исследования взаимодействия дейтерия/трития как из газовой фазы, так и при плазменном облучении с этими дефектами.

Заключение

1. Выполнен предварительный НАА образцов в вертикальном канале ВЭЖ 9 реактора ИР-8.

2. Определены плотность потока и доза преимущественно тепловых и быстрых нейтронов.

3. Определены радионуклиды, образующиеся в исследуемых образцах при облучении в низкоэнергетичном спектре нейтронов с долей быстрых нейтронов менее 1 %.

4. Показано, что длительные облучения образцов вольфрама с легирующей добавкой тантала приведут к существенной наработке изотопа ¹⁸²Ta и невозможности их последующих исследований при взаимодействии с изотопами водорода в разумные сроки. В связи с этим такие материалы будут исключены из дальнейшей программы исследований.

5. В сталях Rusfer и Eurofer наработка изотопа ^{182}Ta также будет основным фактором, ограничивающим дальнейшие исследования.

6. Во всех сплавах с медью обнаружены следовые включения серебра, которые при длительных облучениях могут привести к наработке $^{110\text{m}}\text{Ag}$ с периодом полураспада 249,7 суток.

На следующем этапе планируется облучения материалов в каналах ТВС внутри активной зоны реактора ИР-8 или первом ряду отражателей в более жестком спектре нейтронов.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 18.11.2021 г. № 2948).

Список литературы

1. International Thermonuclear Experimental Reactor [Electronic resource]. – [https:// www.iter.org](https://www.iter.org).
2. Kuteev B. V. et al. Development of DEMO-FNS tokamak for fusion and hybrid technologies // Nuclear Fusion. 2015. Vol. 55, N. 7. P. 073035.
3. Hatano Y., Shimada M., Alimov V. Kh. et al. Trapping of hydrogen isotopes in radiation defects formed in tungsten by neutron and ion irradiations // JNM. 2013. Vol. 438. P. 114–119.
4. Muroga T., Hatano Y., Clark D., Katoh Y. Characterization and qualification of neutron radiation effects – summary of Japan-USA joint projects for 40 years // JNM. 2022. Vol. 560. P. 153494.
5. Möslang A., IFMIF: the intense neutron source to qualify materials for fusion reactors // Comptes Rendus Physique. 2008. Vol. 9, Issue. 3–4. P. 457–468.
6. Колотов В. П. Теоретические и экспериментальные подходы к решению задач активационного анализа, гамма-спектрометрии и создания малоактивируемых материалов. Автореферат дисс. ... д-ра хим. наук. – М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, 2007.
7. Блохин Д. А., Чернов В. М., Блохин А. И Ядерное образование водорода и гелия в конструкционных материалах энергетических реакторов деления и термоядерного синтеза // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2008. № 2(71). С. 112–122.
8. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. 2017. Вып. 3. С. 1–76.
9. Яковлев В. В., Ерак Д. Ю., Абрамов А. Н. и др. Техника и методы испытаний конструкционных материалов на исследовательском реакторе ИР-8 // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. 2017. Вып. 3. С. 58–64.
10. Насонов В. А., Алексеев Н. И., Ерак Д. Ю. и др. Разработка расчетно-экспериментальных методик определения параметров полей нейтронов в реакторе ИР-8 РНЦ КИ для фундаментальных и прикладных исследований : препринт ИАЭ-6579/4, 2009.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_177

Иммобилизация тритиевых органических жидких радиоактивных отходов в пористый материал

**М. Г. Токарев, Н. Т. Казаковский,
В. А. Королев, А. А. Юхимчук**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

postnikov@dep19.vniief.ru

Представлен способ иммобилизации тритиевых органических жидких радиоактивных отходов (ЖРО), который заключается в пропитке пористого формообразующего материала жидким компаундом, полученным путем смешивания органических ЖРО с углеводородным отвердителем. Разработана конструкционная схема установки для реализации данного способа иммобилизации ЖРО, которая позволит: проводить отверждение на месте образования ЖРО; упростить технологию и техническое оснащение процесса отверждения ЖРО; максимально наполнить формообразующий матричный материал отходами за один технологический цикл или несколькими мелкими партиями по мере образования; перевести ЖРО в твердое состояние, гарантирующее отсутствие свободной жидкости в контейнере при длительном хранении или захоронении; повысить экологическую безопасность процесса кондиционирования ЖРО за счет отсутствия условий для образования вторичных радиоактивных отходов.

Введение

Целью настоящей работы был поиск путей повышения безопасности при обращении с органическими жидкими радиоактивными отходами, содержащими тритий, и упрощение способа их иммобилизации.

Один из способов, который позволяет предотвратить распространение радионуклидов (трития) в окружающей среде, – создание многобарьерной системы локализации радиоактивных отходов (РАО), которая подразумевает применение двух или более барьеров для изоляции РАО от среды обитания человека. Барьерами являются: матричные материалы, контейнеры, буферные материалы, геологическая среда и т. д. [1]. Одним из таких барьеров, опреде-

ляющих безопасность при хранении и транспортировании отходов, являются сами отвержденные РАО в виде компаундов. Требования к компаундам с РАО: способность компаунда выдерживать тепловые и механические нагрузки, воздействие химических реагентов в течение длительного времени, а также противостоять рассеиванию радионуклида при нарушении целостности других защитных барьеров, в том числе и упаковочного контейнера.

Значительную часть органических ЖРО составляют различные отработавшие масла. В настоящее время наиболее широко применяемым методом переработки таких отходов является цементирование. Так, при включение отходов в цементную матрицу степень включения составляет 5–7 об. %, а при предварительной их сорбции терморасширенным графитом степень включения достигает 27 об. % [2, 3].

Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов

Ранее авторами был предложен способ отверждения ЖРО вакуумного масла, где в качестве отвердителя используется смесь предельных углеводородов (стеариновая кислота 90 %, парафин 5 %, стеарин 5 %), в итоге степень включения масла в конечном компаунде составляет до 50 масс. %. Компаунд надежно фиксирует тритий и его соединения в своей структуре, однако обладает невысокой прочностью при механическом воздействии и низкой температурной устойчивостью (63 ± 1 °С) [4].

С целью повышения данных характеристик для конечных блоков РАО в рамках настоящей работы было предложено проводить их дополнительную иммобилизацию в формообразующий матричный материал. Перспективным матричным материалом для выполнения данной задачи является открытопористый стеклоуглеродный материал (ОСМ). Этот материал получают путем смешивания связующего (жидкая резольная фенолоформальдегидная смола) и порообразователя (насыщенный раствор щавелевой кислоты в многоатомном спирте). После отверждения смеси порообразователь экстрагируют, полученную заготовку сушат и карбонизируют в электропечи без доступа воздуха при температуре 850–900 °С. В результате образуется химически и термически стойкий высокопористый углеродный материал, состоящий из углеродных нанопористых микросфер диаметром от 2 до 50 мкм с развитой удельной поверхностью [5]. Причем, изменяя соотношение исходных компонентов, можно получать материал с различной пористостью. В настоящей работе использовались образцы с пористостью от 30 до 60 %.

Иммобилизация органических ЖРО в твердый пористый материал заключается в сплавление ЖРО со смесью предельных углеводородов и последующим заполнение полученным расплавом ОСМ при температуре 90–100 °С.

Для оценки эффективности иммобилизации отходов были выбраны следующие критерии: простота технологии пропитки, достижение максимальной температуры, при которой отсутствует выделение расплава компаунда из об-

разца, химическая устойчивость и механическая прочность получаемых твердых радиоактивных отходов.

Для оптимизации процесса пропитки были проведены сравнительные эксперименты: в первом случае образцы ОСМ пропитывали расплавом компаунда методом контактного смачивания, во втором образцы ОСМ погружали в расплав, осуществляя иммерсионную пропитку. При контактном смачивании подача расплава происходила как через верхнюю плоскость матричного блока, так и через его основание. Средний показатель заполнения образца компаундом составил 92 % от объема порового пространства. Полученные результаты сопоставимы с данными, полученными при иммерсионной пропитке ОСМ погружением образцов в расплав, что указывает на равномерное распределение компаунда по поровому пространству образцов.

Для определения предела термической устойчивости иммобилизованного компаунда образцы ОСМ с различной пористостью (не менее трех каждого вида) были пропитаны имитатором компаунда. Далее образцы нагревали бесконтактным галогеновым нагревателем с контролем массы в интервале температур 90–130 °С с шагом 5 °С и выдержкой 30 мин на каждом шаге. Выделение свободной жидкости для всех образцов начиналось в температурном интервале 120–125 °С.

В рамках настоящей работы проведены исследования по выщелачиванию трития из образцов открытопористого стеклоглеродного материала, пропитанного компаундом с отвержденным отработанным вакуумным маслом удельной активностью $1,25 \cdot 10^5$ Бк/г.

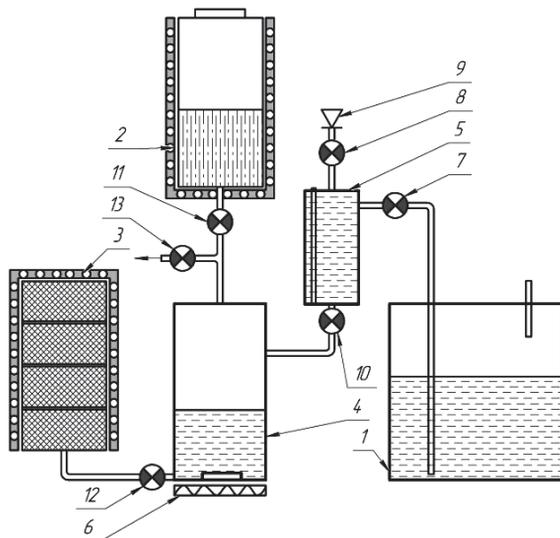
Практическое исследование выщелачиваемости трития из матричного материала было проведено на образце открытопористого стеклоглеродного материала, пропитанного отвержденным вакуумным маслом, с удельной активностью трития $1,25 \cdot 10^5$ Бк/г. Образец кубической формы объемом 4,5 см³ и контактной площадью открытой поверхности 24,0 см² поместили в емкость с дистиллированной водой объемом 50 мл. Выщелачивание проводили при температуре 23 ± 2 °С с периодическим отбором проб контактного раствора на сцинтилляционный анализ. Как показали результаты измерений, интенсивное выщелачивание трития происходило в первые трое суток, а затем процесс практически прекратился. В связи с прекращением роста удельной активности контактного раствора после 15 суток испытания были прекращены. Минимальная скорость выщелачивания трития на конечный период составила $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут.).

Механическую прочность твердых радиоактивных отходов определяли сжатием заранее подготовленных образцов ОСМ с иммобилизованным термопластичным компаундом. Исследования проводили на испытательной машине с погрешностью при воспроизведении силы ± 2 %. Прочность на сжатие исследованных образцов составила 4,94 МПа, что соответствует нормативным требованиям (не менее 4,9 МПа).

Проведенные эксперименты показали, что ОСМ равномерно пропитывается расплавленным компаундом во всех направлениях при контактном смачивании за счет действия капиллярных сил, а иммобилизация отвержден-

ного радиоактивного масла в ОСМ позволяет улучшить характеристики получаемых твердых радиоактивных отходов.

На основе проведенной работы была разработана конструкционная схема установки для реализации данного способа иммобилизации ЖРО (см. рисунок).



Принципиальная схема установки для иммобилизации органических ЖРО: 1 – сборник; 2 – бункер; 3 – контейнер; 4 – смешивательная емкость; 5 – дозатор; 6 – магнитная мешалка; 7, 8, 10 – 13 – вентили; 9 – обратный клапан

Иммобилизация отходов реализуется на данном устройстве следующим образом. Планируемые к переработке органические ЖРО через заливной штуцер помещают в сборник 1 (см. рисунок). После накопления достаточного количества отходов сборник 1 присоединяется к дозатору 5 с бесконтактным измерителем уровня жидкости. В бункер 2 с системой обогрева через люк загружается необходимое количество отвердителя. Через патрубков с вентилем 13 весь объем установки вакуумируется форвакуумным насосом, после чего вентиль 13 на патрубке перекрывается и по вакуумметру контролируется герметичность установки на натекание. После проверки герметичности установки открывается вентиль 7 для отбора ЖРО из сборника 1, и за счет разницы давлений перепускают необходимое количество ЖРО из сборника 1 в дозатор 5. Количество ЖРО контролируют по бесконтактному измерителю уровня жидкости. После перепускания необходимого количества ЖРО давление в дозаторе 5 выравнивают с атмосферным давлением открытием вентиля 8. Выход радионуклидов в атмосферу предотвращает обратный клапан 9. Отобранные в нужном количестве ЖРО открытием вентиля 10 перекачиваются из дозатора 5 в смешивательную емкость 4 с подогревом. Далее смешивательная емкость 4 с ЖРО, бункер 2 с загруженным отвердителем и контейнер 3, заполненный формообразующим пористым материалом и имеющий систему обогрева, нагреваются до температуры 90–100 °С с последующей выдержкой в течение

времени, необходимого для гарантированного прогрева всего объема формообразующего матричного материала и полного расплавления отвердителя. После прогрева открывают вентиль 11 и расплавленный отвердитель перепускают в смесительную емкость 4 с прогретыми ЖРО и перемешивают магнитной мешалкой 6. По окончании перемешивания вентилем 13 для вакуумирования установки соединяют смесительную емкость 4 с атмосферой. Затем открывают вентиль 12, полученный расплав компаунда за счет разницы давлений перетекает из смесительной емкости 4 в контейнер 3 и пропитывает находящийся в нем формообразующий пористый материал. По окончании пропитки блоков формообразующего материала и выравнивания давления избыток расплавленного термопластичного компаунда перетекает из контейнера 3 обратно в смесительную емкость 4. После охлаждения контейнера 3 до комнатной температуры его отсоединяют от установки и герметизируют заглушкой. Количество компаунда, иммобилизованного в контейнер 3, определяется сорбционной способностью формообразующего материала и контролируется взвешиванием контейнера.

Работоспособность предлагаемой технологической схемы была проверена на макетах отработанного вакуумного масла с использованием специальной собранной лабораторной установки.

Выводы

Полученный формообразующий матричный материал равномерно пропитывается расплавленным компаундом, что существенно упрощает технологию пропитки.

Гарантированный предел термической устойчивости формообразующего матричного материала с иммобилизованным компаундом составляет не менее 110 °С.

Иммобилизация отвержденного радиоактивного масла в ОСМ позволяет обеспечить принцип многобарьерности и существенно улучшить характеристики получаемых твердых радиоактивных отходов.

Использование предложенной установки позволяет перевести органические ЖРО в твердое состояние на месте их образования и гарантирует отсутствие свободной жидкости в контейнере при длительном хранении.

Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. НП-093-14. «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения». Утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 г. № 572.

2. Аунг Джо Тхун, Никитин А. В., Сазонов А. Б. Кинетика выщелачивания трития из композиций «третийсодержащее масло – пенографит – цемент» // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. XXIV, № 7(112).
3. Тюпина Е. А., Сазонов А. Б., Сергеечева Я. В., Шестаков И. А., Тучкова А. И., Никитин А. В. Использование терморасширенного графита для цементирования цезий и тритийсодержащих отработавших масел // Перспективные материалы. 2015. № 10.
4. Пат. 2654542 РФ, МПК G21F9/16. Способ отверждения органических жидких радиоактивных отходов / Н. Т. Казаковский, В. А. Королев // Изобретения. 2018. № 15.
5. Пат. 2291103 РФ, МПК G21F9/16. Способ получения открытопористого стеклоуглеродного материала / М. Н. Щучкин, В. И. Малинов, А. Ю. Возлеева, Е. В. Морозова // Изобретения. Полезные модели. 2004. № 7.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_183

Подход к совместному моделированию топливных потоков в плазме и в системах инжекции и откачки ТЯР/ГССД

**С. С. Ананьев¹, А. Ю. Днестровский, А. С. Кукушкин^{1,2},
Б. В. Иванов¹, В. И. Кошлань³, А. В. Спицын¹, Б. В. Кутеев^{1,2}**

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² НИЯУ «МИФИ», Москва

³ НИУ «Московский энергетический институт», Москва

Ananyev_SS@nrcki.ru

Топливные системы термоядерного источника нейтронов (ТИН), термоядерной (ТЯР) или гибридной установки (ГССД) на основе токамака должны обеспечить подачу DT-топлива для поддержания стационарного синтеза в плазме и удаления избыточных частиц из областей дивертора. Системы топливного цикла (ТЦ) должны обеспечивать откачку газов из вакуумной камеры, предварительную очистку и отделение водорода от примесных газов, дополнительную очистку химически связанных изотопов водорода, а также разделение изотопов водорода до необходимого уровня концентраций. Эти системы должны содержать запасы изотопов водорода и обеспечивать условия горения, нагрева плазмы и генерации тока (с помощью инжекции пучка быстрых атомов), а также остаточную детритизацию газов и переработку отходов. При этом потоки частиц в ТЦ определяются в первую очередь требованиями к обеспечению необходимых параметров основной плазмы (систем инжекции), а также потоками в систему откачки, поступающими из вакуумной камеры (области дивертора). Таким образом, расчет систем ТЦ и моделирование потоков частиц должно производиться согласованно с основной (и диверторной) плазмой.

В данной работе обобщаются сведения о принципах моделирования ТЦ ТЯР и ГССД, используемых для этого программных средствах и описывается модель, разработанная для согласованного моделирования потоков изотопов водорода и расчета их накопления для проектов ТЯР/ГССД в России. Приводятся расчеты потоков компонентов топлива в рабочем окне параметров основной плазмы для проекта ДЕМО-ТИН, в том числе с учетом влияния конвективных ЭЛМов.

Введение

В рамках реализации термоядерной программы в России ведутся работы по концептуальному проектированию опытно-промышленных реакторов, сочетающих в себе технологии как «чистого» термоядерного синтеза (ТЯР), так и синтеза/деления (ГССД) [1–4]. Гибридные системы синтеза/деления могут иметь ряд преимуществ перед реакторами синтеза (такими, как ДЕМО), поскольку смогут обеспечить воспроизводство топлива для своей работы при значительно меньших размерах реактора [3, 5, 6, 7]. Помимо этого ядерная часть такого реактора может решать различные задачи для интеграции гибридных систем в ядерный топливный цикл на основе атомных реакторов [3, 8]: трансмутация тяжелых металлов, производство ядерного топлива, дожигание минорных актинидов и др. На пути к опытно-промышленному реактору планируется создание термоядерного источника нейтронов (ТИН) [3, 6] – установки для демонстрации стационарных технологий удержания плазмы, ввода в нее дополнительной мощности, получения потока термоядерных нейтронов на уровне 10^{19} с^{-1} и интеграции ядерных технологий [3, 9, 10].

Одной из ключевых частей как для реактора синтеза, так и для термоядерного источника нейтронов является термоядерный топливный цикл (ТЦ) [11], включающий системы хранения топливных изотопов водорода, дополнительного нагрева плазмы [12] и топливной инжекции, извлечения газов, их разделения, обращения с тритием и его смесями, а также воспроизводства топливного изотопа трития [9, 10].

В мире довольно активно ведутся работы по моделированию накопления тяжелого изотопа водорода – трития для концептуальных проектов ДЕМО, а также расчеты систем топливного цикла для работающих и строящихся реакторов (ИТЭР [13], CFETR [14]). В России в рамках развития проектов ДЕМО-ТИН и ТИН-СТ в последние годы ведется проработка систем обращения с тритием, а также численное моделирование поведения изотопов водорода в них [15–17]. Выбор оптимальной архитектуры ТЦ направлен в первую очередь на сокращение запасов трития на установке, работающей в стационарном режиме, что принципиально отличает ее от действующих и проектируемых термоядерных установок. Было показано, что проведение таких расчетов невозможно без согласованного моделирования основной и диверторной плазмы, которые определяют работу токамака [18]. Прогресс в согласованном моделировании ТЦ и разработке установки в целом позволил перейти от концептуального проектирования к инженерной проработке ряда систем, в результате чего были проанализированы технологические решения, которые могут применяться для ключевых систем ТЦ, и проведена их интеграция. Вместе с тем согласованное моделирование ТЦ и плазмы токамака также имело определенный прогресс, направленный как на расширение диапазона параметров плазмы, так и на рассмотрение различных сценариев работы установки (в том числе с учетом ЭЛМов) и расширения параметров ее систем (например, использования газа различного состава в нагревных инжекторах).

В данной работе обобщаются сведения о принципах моделирования ТЦ, используемых для этого программных средствах и описывается модель, при-

меняемая для согласованного моделирования потоков изотопов водорода и расчета их накопления для проектов ГССД в России.

Структура топливного цикла ТЯР и ГССД

Работа установки ТЯР/ГССД, содержащей источник нейтронов, требует обеспечения удержания плазмы и поддержания ее термоядерных параметров. При этом для стационарной работы установки (в том числе ГССД) необходимо обеспечивать стационарное удержание плазмы и, следовательно, стационарную работу основных систем ТЦ. Непрерывная инжекция топлива и ввод дополнительной мощности для нагрева и создания тока в плазме позволяют добиться этого. Основным источником подпитки плазмы топливом является высокоскоростная инжекция пеллет со стороны сильного магнитного поля. Для подавления ЭЛМов эффективна инжекция пеллет со стороны слабого магнитного поля. Основной системой дополнительного нагрева плазмы, которая также решает задачу генерации тока в плазменном шнуре, является система инжекции пучков быстрых (нейтральных) атомов (NBI или СНИ). Изотопный состав (сорт) частиц, инжектируемых в плазму пучком, определяется газом в ионных источниках (системе газоснабжения), что делает эту систему частью ТЦ. Также для ТЯР/ГССД рассматриваются гиротронные системы нагрева плазмы. Для формирования требуемого давления в области нижнего и верхнего (в двухнулевой магнитной конфигурации) диверторов через вакуумную камеру установки должна осуществляться прокачка газа, который, однако, почти не влияет на подпитку основной плазмы [19, 20].

Для ТЯР и ГССД в составе ТЦ могут быть выделены следующие функциональные блоки:

- откачка и предварительное разделение газов из вакуумной камеры;
- выделение изотопов водорода из смеси газов;
- переработка тритийсодержащих радиоактивных отходов (исключая твердые РАО), в том числе удаление трития из смеси газов (детритизация);
- разделение изотопов водорода;
- воспроизводство трития;
- инжекции топлива в вакуумную камеру;
- хранение изотопов водорода и инвентаризация трития.

В состав ТЯР или ГССД входит термоядерная часть (источник термоядерных нейтронов – ТИН), при этом для ТИН величина Q , характеризующая отношение получаемой мощности синтеза к вложенной мощности дополнительного нагрева плазмы, близка к 1, т. е. сопоставима по параметрам с существующими или работавшими установками (TFTR [21], JET [19]). Ее для ГССД дополняет активная зона (гибридный бланкет) с делящимися веществами, позволяющая достигнуть общего нейтронного выхода, сопоставимого с крупными термоядерными установками (ИТЭР, ДЕМО) [20]. Наличие делящихся материалов в бланкете позволяет повысить нейтронный поток, достичь воспроизводства трития для обеспечения работы установки и даже преду-

считывает воспроизводство топлива для внешних потребителей (Tritium Breeding Ratio TBR > 1,1). Для ТЯР может быть также предусмотрен тритий-воспроизводящий бланкет, однако достижение расширенного производства (и даже выход на уровень самообеспечения установки тритием) для бланкетов текущих конструкций маловероятно.

Эти обстоятельства формируют характеристики ТЦ перспективных ТЯР и ГССД:

- системы ТЦ должны поддерживать стационарный режим переработки и подачи топливной смеси (так как предполагается стационарный режим удержания плазмы);

- для обеспечения $Q \sim 1$ (в случае ГССД) требуется сравнительно небольшое количество топлива (трития и дейтерия) для создания и поддержания плазменного разряда;

- в некоторых сценариях требуется использование только одного изотопа (чистый дейтерий в системе инъекции быстрых атомов NBI и чистый тритий в системе инъекции криогенных пеллет PIS).

В большинстве случаев ТЦ термоядерных установок проектируют двухконтурным:

- основной контур – для возврата топлива из «выхлопа» обратно в токамак и обращения с газами с высокой концентрацией трития;

- вспомогательный контур – для недопущения попадания отходов (прежде всего трития) в окружающую среду, а именно для работы с тритийсодержащими отходами первого контура и обеспечения безопасности работ с установками ТЦ и вакуумной камеры токамака.

Такая структура сталкивается с некоторыми трудностями при добавлении потока газа из бланкета, состав которого существенно отличается от газов первого контура. Для установок с импульсными плазменными разрядами, в которых полномасштабное воспроизводство трития не планируется, эта задача решается в тритиевом заводе, обеспечивающем обработку всех газов за время между импульсами. Для стационарных установок сокращение запасов трития в системах ТЦ требует новых подходов.

Для проектов ТЯР SFETR [22] и ДЕМО [20], предполагающих воспроизводство трития в бланкете для полного обеспечения установки топливом, характерен третий контур в ТЦ. В целом такая структура характерна для большинства концептуальных [23] и проектируемых [24–26] реакторов синтеза и ГССД. На рис. 1 показана схема основных систем ТЦ (для установки ДЕМО-ТИН), типичная как для ТЯР, так и ГССД. На рис. 1 в ТЦ можно условно выделить три характерных контура: первый контур предназначен для быстрой переработки газов «выхлопа» токамака; второй контур предназначен для переработки тритийсодержащих отходов, улавливания трития из технологических потоков (в том числе из воздуха рабочих помещений при возникновении аварии) и выделения технологических газов; третий контур предназначен для выделения трития из бланкета реактора.

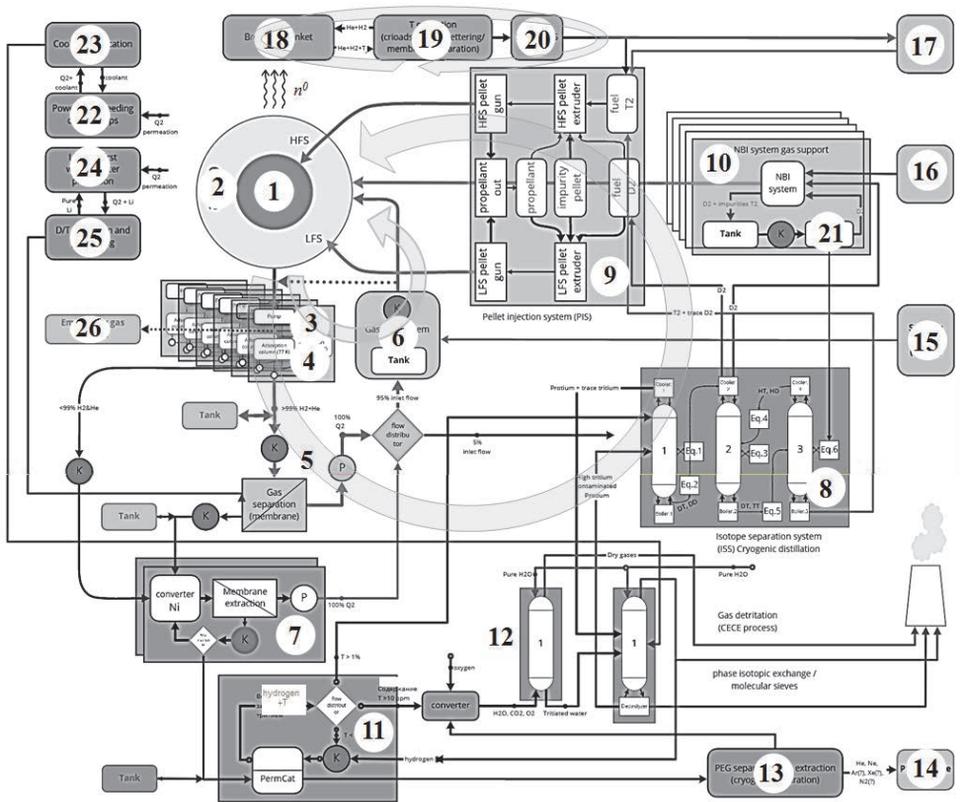


Рис. 1. Основные системы ТЦ установки ДЕМО-ТИН [27]. Условно показаны три контура топливного цикла. 1 – основная плазма; 2 – пристеночная/диверторная плазма; 3 – насосы; 4 – адсорбционная колонна; 5 – мембранная система разделения газов; 6 – система газовой инжекции; 7, 11 – мембранно-каталитическая система; 8, 20, 21 – система разделения изотопов; 9 – система инжекции пеллет; 10 – система инжекции нейтральных пучков (NBI); 12 – CECE система детритизации газа; 13 – система отделения/экстракции вспомогательных газов (PEG); 14 – система хранения вспомогательных газов; 15 – стартовый геттер; 16 – накопитель D₂; 17 – накопитель T₂; 18 – бланкет; 19, 23, 25 – система выделения T₂; 22 – контуры охлаждения первой стенки и дивертора; 24 – литиевый контур защиты первой стенки и дивертора; 26 – аварийное газовое хранилище

На схеме первый контур включает:

- криогенное разделение для предварительного удаления примесей из потока смеси изотопов водорода и гелия;
- выделение изотопов водорода в аппарате с металлической мембраной;
- выделение из примесей химически связанных изотопов водорода комбинированным мембранно-каталитическим методом;
- криогенную ректификацию для разделения изотопов водорода;
- систему хранения и ребаланса изотопов водорода;
- систему подачи дейтерия в нейтральные инжекторы;
- установку быстрой хроматографической очистки дейтерия от трития в нейтральном инжекторе;
- систему подачи трития в инжекторы пеллет;

– систему подачи топлива в газовые клапаны.

Второй контур включает:

– выделение изотопов водорода из смеси с гелием в аппарате с металлической мембраной/геттерирование водорода на металлических сорбентах/криогенную адсорбцию на молекулярных ситах;

– криогенную ректификацию для разделения изотопов водорода;

– систему подачи трития в установку хранения и ребаланса первого контура.

Третий контур включает:

– противоточное мембранно-каталитическое устройство для выделения следовых количеств трития (механизм действия идентичен PERMCAT ITER);

– каталитический конвертер для дожигания сверхнизких концентраций тритийсодержащих соединений в избытке кислорода;

– установку для детритизации паров воды и переработки тритийсодержащих отходов (СЕСЕ-процесс);

– криогенную установку для разделения технологических газов;

– лабораторный комплекс.

В настоящее время такая архитектура выбрана как наиболее оптимальная для ТЦ ДЕМО-ТИН [27] с учетом применения выбранных технологических решений.

Таблица 1

Обобщенные параметры ТЦ различных установок с DT-топливом

Установка	Кол-во трития на установке, г	Поток трития в вакуумную камеру	Воспроизводство трития (TBR)
TFTR	До 25	90 г/все время	–
JET DTE1	20	100 г/все время	–
JET DTE2	60	До 13,5 г/день	–
ДЕМО-ТИН	До 2000	~200 г/ч	Более 1,2
ITER	До 4000	~0,3–1,0 кг/ч	Тестовый бланкет
CFETR	До 4000	~300 г/ч	Менее 1,1
ДЕМО	До 10000	До 1 г/ч	~1,1

В табл. 1 представлены параметры топливных циклов различных установок. Следует отметить, что параметр «Поток трития в вакуумную камеру» является функцией термоядерной мощности установки и для ДЕМО-ТИН сопоставим с такими работавшими реакторами, как JET и TFTR с поправкой на режим плазменного разряда: импульсный (JET и TFTR) и стационарный (ДЕМО-ТИН). В то же время параметр «Количество трития в установке» зависит от применяемых в ТЦ технологий, а именно их технических ограничений, общей задержки трития в установках, трубопроводах и т. д. Этот параметр подвергается жесткому административному регулированию [28], так как является ключевым при обосновании безопасности всей установки [29]. Этот параметр может быть сильно занижен в случае установок, работающих в импульсном режиме (JET, TFTR, ITER), – для удовлетворения требованиям регулятора достаточно увеличить время между импульсами для уменьшения

накопления трития в системах топливного цикла. В случае установки, работающей в стационарном режиме, подобный подход не состоятелен. Поэтому при проектировании ТЯР/ГССД должен проводиться анализ технологий ТЦ для выбора решений, позволяющих повысить эффективность переработки топливной смеси и максимально снизить количество трития в ТЦ.

Примечательно, что общий масштаб топливного цикла ГССД (в том числе ДЕМО-ТИН) может быть сопоставлен с установками, работавшими с тритиево-дейтериевой смесью (TFTR и JET [30, 31]). В связи с тем, что отработка технологий (в том числе технологий ТЦ) занимает длительное время, при проектировании/строительстве установок целесообразно использовать технологии, достаточно отработанные к настоящему времени. Поэтому интерес представляет анализ отработанных технологий и конкретных систем ТЦ действующих термоядерных установок. Вместе с тем в последние десятилетия был достигнут существенный прогресс в разработке технологий ТЦ для значительно более мощных ТЯР (ITER, CFETR и ДЕМО) [13, 22, 32], поэтому также важно оценивать возможность применения данных технологий для систем значительно меньшего масштаба.

Подходы к моделированию топливного цикла ТЯР и ГССД

Одной из базовых задач системного моделирования ТЦ для ТЯР/ГССД является расчет распределения трития в системах ТЦ, включая оценку потоков топлива в плазму и вакуумную камеру, расчет темпа бридинга трития и производительности систем ТЦ.

Для анализа работы ТЦ установок TFTR и JET применялись модели, описывающие базовые физические процессы: выгорание в плазме, сорбция изотопов водорода в вакуумной камере и т. п. Такой подход был применен не только к установкам, работающим с импульсными плазменными разрядами, но и к стационарным системам. При данном подходе для описания процессов в системах ТЦ использовались аналитические модели (например, [23]). ТЦ в рассмотренных моделях формируется из условных функциональных блоков, имеющих входные/выходные потоки частиц (в большинстве случаев расчет производится только для трития) и потери за счет диффузии, радиоактивного распада, термоядерного выгорания и др. Для оценки содержания трития в каждом блоке при рассчитанном потоке частиц принимается характерное «время пребывания». Аналогичный подход применяется в системных кодах (например, [33]). В работе [4] была использована упрощенная модель [23] для оценки стартового количества трития для запуска концептуального гибридного реактора SABR (основанного на технологических решениях для ИТЭР). ТЦ концептуальных ТЯР/ГССД в большинстве своем не проработаны в достаточной степени, поэтому использование аналитических моделей оправдано и позволяет получить необходимые оценки для продолжения работы над проектом или его приостановки.

Наряду с этим для ТЯР были разработаны коды для численного моделирования процессов в системе разделения изотопов (ISS), поскольку там будет содержаться наибольшее количество водорода и скорости процессов минимальные (в рамках ТЦ). Усложнение структуры ТЦ (начиная с JET) и необходимость интеграции ISS с другими системами привело к появлению кодов, моделирующих помимо ISS другие ключевые системы ТЦ. До недавнего времени для ТЦ ИТЭР использовалась модель CFTRIM [34], опирающаяся именно на моделирование процессов в ISS. Развитие проекта ИТЭР и появление других проектов (в том числе CFETR) привело к созданию новых пакетов кодов для моделирования ТЦ. Один из наиболее свежих продуктов – TAS [35], разработанный командой Frontier Development of Science (FDS) из Института технологий безопасности ядерной энергии (NEST). Он основывается на аналитической модели, аналогичной описанной в работе [23].

Для точного численного моделирования процессов в системах ТЦ ТЯР в настоящее время также используются коммерческие коды EcosimPro, AspenPlus и др. Для EcosimPro была разработана специализированная «тритиевая» библиотека. Код является наиболее удобным инструментом для динамического моделирования систем ТЦ ТЯР и оптимизации ТЦ ИТЭР [36], а также применялся к нескольким концепциям бланкетов для DEMO [37]. AspenPlus [38] является менее специализированным инструментом, однако обладает определенным набором функций для моделирования сложных газовых схем. Он также применяется для расчетов компонентов ТЦ в ИТЭР [39] и используется Европейской командой из KIT при расчетах ТЦ DEMO EU [40].

Для учета транспорта трития в компонентах (материалах) ТЦ ТЯР/ГССД могут применяться специализированные коды, например TMAP, FUS-TPC, HITTCP и др. Программа анализа миграции трития (TMAP) была разработана программой безопасности термоядерного синтеза в INL (США) в 1980-х гг. для анализа безопасности систем, работающих с тритием [41]. Код TMAP моделирует проникновение через материалы с различными состояниями поверхности, параметрами диффузии и растворимости, различными типами ловушек и др. [42, 43]. Код FUS-TPC, разработанный F. Franza и др. в ENEA (Италия) в 2011 г., представляет собой термоядерную версию кода для моделирования проницаемости трития в быстрых реакторах с натриевым теплоносителем (SFR-TPC) [44]. Код HITTCP (Hydrogen Isotopes Transport and Trapping Calculation Program) был создан в НИЦ «Курчатовский институт» для расчета транспортных характеристик изотопов водорода и их накопления в вакансиях в конструкционных и функциональных материалах гибридных и термоядерных реакторов при непрерывном повреждении нейтронным облучением [45, 46]. Эти коды используются преимущественно для самостоятельного моделирования таких явлений, как удержание трития в материалах, обращенных к плазме компонентов ТЯР/ГССД [47, 48] или компонентов бланкета [49–52]. Однако они могут быть интегрированы в системные или расчетные коды для моделирования отдельных систем или ТЦ ТЯР/ГССД в целом.

Для моделирования ТЦ установки ТЯР/ГССД должны приниматься во внимание элементы, которые предусматриваются текущим состоянием проекта. Расчеты потоков и накопления запасов газов должны производиться для

элементов, содержащих изотопы водорода. Количество элементов, учитываемых при расчетах, может быть минимальным (например, 3 в [4]) либо превосходить количество условных блоков на рис. 1 (например, для [36]), однако подробное обсуждение данного вопроса не является предметом этой работы. Следует отметить, что зачастую системы инъекции и обработки примесных газов при моделировании не учитываются, так как в них отсутствуют изотопы водорода.

Согласованное моделирование топливных потоков в плазме и системах ТЦ ТЯР/ГССД

Величина потоков в системах ТЦ имеет сильную зависимость от параметров основной плазмы токамака и режима работы дивертора, поскольку именно эти процессы задают газовые потоки, которые требуется инжектировать в плазму для ее подпитки компонентами топлива, нагнетать в вакуумную камеру, а также откачивать в виде продуктов термоядерного горения [16, 17, 53]. Все эти процессы обеспечивают рабочие условия токамака (и, следовательно, нейтронного источника) и являются «внешними» параметрами для ТЦ. Между тем инструменты для согласованного расчета потоков частиц в вакуумной камере, т. е. «условия задачи», и потоков частиц в системах ТЦ на сегодняшний день авторам неизвестны (или они позволяют производить расчеты фрагментарно и не позволяют решать поставленную задачу). В связи с этим был разработан подход к согласованному моделированию компонентов топлива.

Для расчета потоков компонентов топлива и накопления трития в топливном цикле ТИН (ГССД) в российских проектах в НИЦ «Курчатовский институт» был разработан и развивается системный код FC-FNS [12, 17, 18]. Для согласованного моделирования основной и диверторной плазмы в FC-FNS используется опосредованная связь кодов SOLPS4.3 [54] и ASTRA [55, 56] – подход, разработанный ранее для проекта ITER [57, 58]. В этом подходе одномерное моделирование основной плазмы с помощью кода ASTRA дополняется граничными условиями и ограничениями, представленными в виде скейлингов, полученных из двумерного моделирования краевой плазмы с использованием кода SOLPS4.3. Пакет программ SOLPS4.3 реализует двумерную модель краевой плазмы (SOL и дивертора) в предположении тороидальной симметрии, включая жидкостное описание электронов и ионов и моделирование атомов и молекул методом Монте-Карло. В коде ASTRA используется приближение 1.5D, т. е. одномерный (радиальный) перенос энергии, частиц и тока моделируется с использованием метрических коэффициентов, рассчитанных из двумерного равновесия плазмы, согласованного с профилями давления и тока плазмы. В результате строится эффективный алгоритм, обеспечивающий одновременное описание областей плазмы с сильно различающимися временными масштабами и позволяющий рассчитывать параметры плазменного ядра, согласующиеся с ограничениями на дивертор (тепловые нагрузки, потоки газа) [55].

При расчетах по программам ASTRA и SOLPS изотопы водорода не различаются – расчеты проводятся для топливных частиц с атомной массой 2,5 (ASTRA) или 2 (SOLPS). Поэтому для оценки потоков дейтерия и трития используется дополнительное предположение: коэффициенты переноса D- и T-частиц в плазме равны. В принципе возможно ввести разные коэффициенты переноса для разных изотопов, однако достоверных данных об изотопном эффекте в переносе частиц, в частности при смешении изотопов, нет. Имеющиеся теоретические оценки и экспериментальные данные (см., например, [59]) показывают, что зависимость удержания частиц от массы довольно слабая, $\sim m^{1/2}$, поэтому, учитывая массовую скорость T/D, равную 1,5, такое предположение выглядит разумным. Относительная концентрация трития в основной плазме определяется соотношением интенсивности источников D и T и распределением источника по поперечному сечению ядра плазмы. В наших оценках мы предполагаем, что вклады различных источников в плотность соответствующей компоненты плазмы аддитивны.

В модели плазмы, принятой в коде FC-FNS, предполагается, что основная плазма будет снабжаться частицами изотопов водорода из трех источников (в виде пучков – NBI, в виде криогенных топливных пеллет – PIS и в виде потока нейтралов из области – SOL), сравнимых по вкладу в плотность плазмы [53, 55]. Тогда глобальный баланс частиц в плазменном ядре можно записать в виде

$$N_{\text{core}} = N_{\text{sep}} + S_{\text{NB}} \cdot \tau_{\text{NB}} + S_{\text{pel}} \cdot \tau_{\text{pel}} + S_{\text{sep}} \tau_{\text{sep}} - S_{\text{fus}} \cdot \tau_{\text{tot}}, \quad (1)$$

где $N_{\text{core}} = n_{\text{core}} V_{\text{pl}}$ – общее количество D- и T-частиц в плазме; $N_{\text{sep}} = n_{\text{sep}} V_{\text{pl}}$ (мы предполагаем отсутствие пинча для водородных компонентов); n_{sep} – плотность плазмы на сепаратрисе, полученная из скейлингов по данным SOLPS; V_{pl} – объем плазмы внутри сепаратрисы. Здесь S_{NB} , S_{pel} , S_{sep} , и S_{fus} – интенсивности источников ионов D и T, связанные с инжекцией нейтралов, инжекцией гранул, подачей газа с периферии (определяется из скейлингов SOLPS) и реакциями синтеза, тогда как τ_{NB} , τ_{pel} , τ_{sep} – эффективное время удержания этих ионов. Все эти значения N и S вычисляются в коде ASTRA, а значения τ определяются численным дифференцированием уравнения (1) относительно соответствующей переменной S . Профили источников и плотности, полученные в результате моделирования [53, 55], показаны на рис. 2.

В уравнении (1) τ_{NB} , τ_{pel} , τ_{sep} характеризуют скорость диффузионного ухода ионов из соответствующего источника в сепаратрису. Обычно их порядок $\tau_{\text{NB}} > \tau_{\text{pel}} > \tau_{\text{sep}}$, поскольку пучок быстрых атомов доставляет частицы наиболее глубоко в ядро, а газ из сепаратрисы имеет меньшую глубину проникновения. Типичные значения для проекта ГССД ДЕМО-ТИН $\tau_{\text{NB}} \sim 2$ с, $\tau_{\text{pel}} \sim 1,8$ с, $\tau_{\text{sep}} \sim 0,5$ с. Эффективное замедление спада плотности в плазме из-за рециклинга описывается ненулевой плотностью плазмы на сепаратрисе n_{sep} и потоком нейтралов в плазму S_{sep} , которые рассчитываются в программе SOLPS и аппроксимируются скейлингами.

Изменение изотопного состава плазмы влияет на системы откачки и обработки газов, поскольку величина и состав газовых потоков зависят от доли трития в основной плазме и диверторе ($f_{\text{core}}^{\text{T}}$ и $f_{\text{div}}^{\text{T}}$ соответственно), а также

в системах подпитки топливом, которые должны обеспечивать заданные значения f_{core}^T .

Для установки ДЕМО-ТИН было выполнено совместное моделирование газовых, твердотельных и плазменных потоков топливных смесей в областях основной и диверторной плазмы с дополнительной инжекцией примеси неона в диверторы [55]. Неон вводится в моделирование SOLPS и ASTRA для управления тепловой нагрузкой на панелях дивертора и n_{sep} . Однако он не является топливным компонентом и не включен в модель FC-FNS, как было отмечено выше.

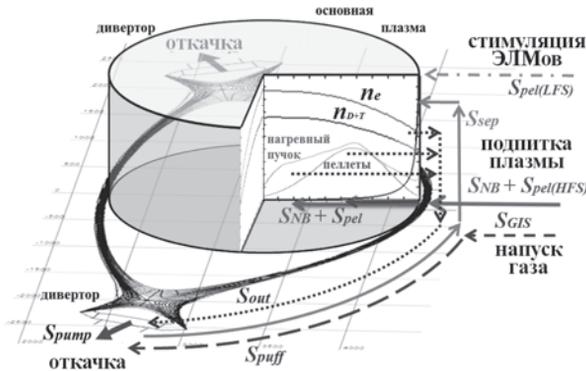


Рис. 2. Условная схема потоков компонентов топлива [53] в виде напуска газа в вакуумную камеру и откачки. Профили плотности электронов (n_e) и компонентов топлива (n_{D+T}) для основной плазмы построены ASTRA. Показаны профили источников ионов в плазме различной природы: инжекция пучка быстрых атомов (NB), инжекция пеллет (pel) и инжекция газа (sep). Показаны потоки S_{NB} , S_{pel} , S_{sep} , достигающие плазменного шнура, и потоки S_{GIS} , S_{puff} , используемые для формирования рабочих условий в диверторе. Потери частиц из плазмы S_{out} складываются из потоков, генерируемых всеми источниками. S_{pump} – поток газа в систему откачки. Также показана расчетная сетка SOLPS, покрывающая область краевой плазмы и диверторов

Расчеты плазменного сценария кодами ASTRA + SOLPS4.3 были выполнены для $f_{\text{core}}^T = 0,5$ и условий в диверторе, как в работах [53, 55]. Рабочий диапазон f_{div}^T различается для разных сценариев подачи газа в NBI. Для случая $D^0 + T^0$ пучка, может быть реализован вариант $f_{\text{core}}^T = f_{\text{div}}^T$, но для D^0 пучка эти условия не могут быть достигнуты. Таким образом, было показано, что при значительном влиянии потока нейтралов из дивертора на подпитку плазмы состав плазмы дивертора ограничивает изотопный состав основной плазмы [53].

Был рассчитан изотопный состав f^T в ключевых системах ТЦ ДЕМО-ТИН в зависимости от f_{div}^T . Показано, что при $f_{\text{div}}^T = 0,5$ величины f_i^T для систем очистки, распределения потока и напуска газа различаются по абсолютным значениям в пределах 5 %. Изменение f_{div}^T в ту или иную сторону приводит к изменению f_i^T в том же направлении. Наибольшее отклонение f_i^T от f_{core}^T наблюдается для системы газонапуска и $f_{\text{puff}}^T < f_{\text{div}}^T < f_{\text{core}}^T$ или $f_{\text{core}}^T < f_{\text{div}}^T < f_{\text{puff}}^T$, что позволяет обеспечить требуемое значение f_{div}^T . Подробные расчеты потоков в системах инжекции и откачки ДЕМО-ТИН необ-

ходимы для уточнения параметров/производительности систем ТЦ, которые должны обеспечить обработку поступающих газовых потоков.

Выбранные режимы топливной инжекции для сценариев использования $D^0 + T^0$ и D^0 пучков позволили сформулировать требования к характеристикам ключевых систем ТЦ, которые содержат наибольшее количество трития из-за режима работы (табл. 2). Ожидается интегральный поток частиц через системы ТЦ на уровне $6-8 \cdot 10^{21}$ атомов/с (для «естественных» ЭЛМов). Однако система откачки должна быть рассчитана на потоки на порядок большие, чтобы обеспечить эффективную откачку в случае выхода газа из элементов вакуумной камеры и поддержание давления в диверторе p_n на уровне 2–4 Па [53, 55] для всех рассмотренных сценариев работы, что суммарно дает $\sim 2 \cdot 10^{22}$ атомов/с для ДЕМО-ТИН. Для этого требуется скорость откачки $c_p \sim 10-20 \text{ м}^3/\text{с}$, что достижимо для двухдиверторной конфигурации.

Таблица 2

Основные параметры систем ТЦ ДЕМО-ТИН

Параметры	Значение
Расход топлива через вакуумную камеру (газонапуск), моль/с	$0,8-1,6 \cdot 10^{-2}$
Расход топлива в систему заправки (пеллет-инъекции), моль/с	$0,06-1,6 \cdot 10^{-2}$
Расход топлива через систему инжекции пучков, моль/с	0,04
Расход топлива через бланкет (Т-воспроизводящий), моль/с	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Криосорбционная система/входной поток, моль/с	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Мембранно-каталитическая система/расход на входе, моль/с	До $4 \cdot 10^{-4}$
Система мембранного разделения/входной поток, моль/с	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Установка СЕСЕ-процесса/вход Т-воды, кг/ч	До 5
Установка разделения изотопов водорода/расход на входе, моль/с	$1,2-8,5 \cdot 10^{-3}$
Препаративная газовая хроматография/скорость потока, л/мин	3–5 (до 5 масс. % T_2 ; остальное D_2)

Моделирование с помощью FC-FNS учитывает размножение (бридинг) трития в бланкете и общий запас трития на площадке установки, включая бланкет, стартовый геттер (который содержит тритий для работы с отключенными системами размножения) и долговременное хранилище (содержащее тритий, наработанный в бланкете для внешних потребителей) с учетом компенсации выгорания и распада трития в плазме.

Запасы трития в ТЦ, а также количество произведенного в гибридном бланкете трития при различных его долях в основной плазме ранее были рассчитаны для сценариев использования $D^0 + T^0$ и D^0 пучков дополнительного нагрева в зависимости от $f^{T_{\text{core}}}$. Было показано, что при использовании $D^0 + T^0$ пучка целесообразно поддерживать $f^{T_{\text{core}}} = 0,5$. В то время как запас трития в элементах ТЦ увеличивается с увеличением $f^{T_{\text{core}}}$, количество трития, выделенное из бланкета, уменьшается вместе с уменьшением потока нейтронов. При использовании D^0 пучка более подходящей является доля трития $f^{T_{\text{core}}} = 0,6-0,7$, поскольку в этом случае увеличивается поток нейтронов

и, следовательно, скорость воспроизводства трития, тогда как его запас в системах ТЦ незначительно зависит от f^T_{core} [18].

Новый подход, примененный в коде FC-FNS для моделирования потоков топлива в ТЦ ДЕМО-ТИН, показал уменьшение расхода топлива в системах инжекции из-за значительного вклада нейтрального потока от дивертора в подпитку основной плазмы. Для сценария с D^0 пучком и $f^T = 0,7$ это практически означает, что достаточно только одного инжектора пеллет T_2 , поскольку потребность в D_2 полностью обеспечивается пучками NBI [16, 18]. Как показано в данной работе, это верно не для всех рабочих точек, характеризующих плотностью основной плазмы и отношением τ_p/τ_E времени удержания частиц в плазме к времени удержания энергии.

Сценарий $D^0 + T^0$ пучка с разомкнутым циклом подачи газа NBI [10, 63] соответствует наибольшему количеству трития во всех системах. С технологической точки зрения замкнутый топливный цикл более привлекателен. При этом многие системы ТЦ смогут иметь более низкую производительность, хотя для $D^0 + T^0$ пучка она имеет небольшое преимущество в содержании трития (снижение $<10\%$). Для D^0 пучка запас трития в ТЦ уменьшается более чем в 1,5 раза. Расчеты запасов изотопов водорода в системах ТЦ показали, что исходный запас T_2 (включая резервные запасы) должен составлять от 500 г (для D^0 пучка) до 800 г (для $D^0 + T^0$ пучка) и до 850 г D_2 . Запасы трития в ТЦ (без учета долговременного хранилища) в зависимости от времени удержания частиц τ_p/τ_E для различных значений плотности плазмы $\langle n_e \rangle$ (10^{19} м^{-3}) показаны на рис. 3 для двух типов пучков.

При этом резервные запасы, необходимые для временной остановки систем воспроизводства трития (для ремонта или обслуживания), составляют 80–120 г T_2 . При длительном хранении должно храниться до 350 г T_2 (при коэффициенте воспроизводства трития $TBR = 1,2$, извлечение накопленного трития один раз в год). Таким образом, на площадке установки будет находиться от 900 до 1200 г T_2 с учетом распада накопленного трития, в том числе трития в долговременном хранилище.

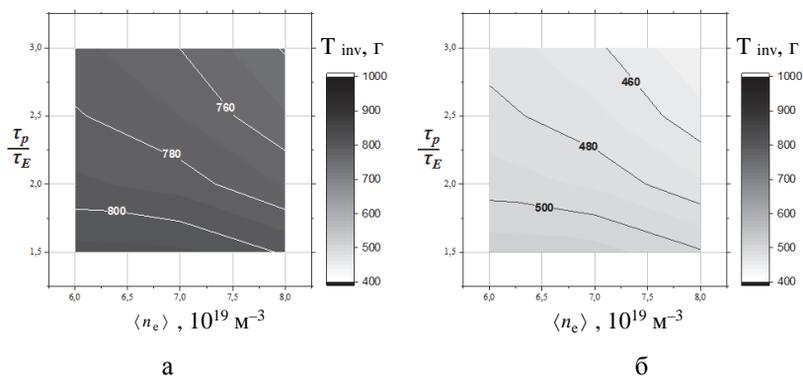


Рис. 3. Запасы трития (T_{inv}) в ТЦ (без долговременного хранилища) в зависимости от времени удержания частиц τ_p/τ_E и плотности плазмы $\langle n_e \rangle$ для $D^0 + T^0$ (а) и D^0 (б) пучков.

Шкалы справа показывают соответствие между цветом на графиках и накоплением трития

Оценка потоков компонентов топлива в рабочем окне параметров основной плазмы с учетом конвективных ЭЛМов

Для оценки величины потоков компонентов топлива в окне параметров основной плазмы ДЕМО-ТИН с использованием разработанной модели были проведены расчеты потоков частиц в основной и диверторной плазме, а также согласованных потоков в системах откачки, инжекции и других системах ТЦ при различных значениях плотности плазмы $n_e = 6,0\text{--}8,0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ и времени удержания частиц $\tau_p/\tau_E = 1\text{--}4,5$ [60].

До сих пор мы не рассматривали влияние режимов, локализованных по краю (ЭЛМ), на работу систем ТЦ. Потери, связанные с «естественными» ЭЛМ, были включены в общие диффузионные потери. Однако если ЭЛМы становятся более частыми и меньшими («конвективные» ЭЛМ), то потери из плазмы могут значительно возрасти, что потребует интенсификации ее подпитки. Для изучения влияния конвективных ЭЛМов на потоки топлива в ТЦ было проведено дополнительное моделирование.

Инжекция пеллет со стороны слабого магнитного поля на текущий момент рассматривается как эффективный способ стимуляции неустойчивостей, локализованных на краю плазмы (ЭЛМ) [14, 61, 62], а также для снижения нагрузки на элементы первой стенки и дивертора. Частая инжекция небольших пеллет в область сепаратрисы приводит к запуску ЭЛМ с контролируруемыми параметрами и меньшим энергосодержанием, чем в случае спонтанных «естественных» ЭЛМ, в которых $\delta W_{\text{ELM}}/W_{\text{ped}} \gg \delta N_{\text{ELM}}/N_{\text{ped}}$. Частота инжекции таких пеллет должна быть существенно выше, чем частота топливных пеллет, а их размер меньше [14, 61].

Когда ЭЛМы становятся конвективными ($\delta W_{\text{ELM}}/W_{\text{ped}} \cong \delta N_{\text{ELM}}/N_{\text{ped}}$), требуется дополнительная инжекция топливных пеллет для поддержания плотности плазмы в основной плазме, т. е. для компенсации увеличенных потерь частиц требуется выполнение равенства

$$\left(S_{\text{pel(LFS)}} + S_{\text{pel(HFS)}} \right) - S_{\text{pel(HFS)}}^* = S_{\text{ELM}} - S_{\text{ELM}}^*, \quad (2)$$

где S_{ELM} и S_{ELM}^* – потери частиц из основной плазмы из-за контролируемых (конвективных) и естественных (неконвективных) ЭЛМов соответственно. При этом

$$\begin{aligned} S_{\text{ELM}}^* &= f_{\text{ELM}} \delta N_{\text{ELM}} = \\ &= \gamma \cdot \alpha_{\text{ELM}} \cdot P_{\text{SOL}} \cdot N_{\text{ped}} / W_{\text{ped}} = \gamma \cdot \alpha_{\text{ELM}} \cdot P_{\text{SOL}} / (3T_{\text{ped}}), \quad \gamma \ll 1, \end{aligned} \quad (3)$$

поскольку $N_{\text{ped}}/W_{\text{ped}} = n_{\text{ped}} \cdot V_{\text{ped}} / (3n_{\text{ped}} \cdot T_{\text{ped}} \cdot V_{\text{ped}})$.

Если пренебречь изменением профилей при интенсивной инжекции пеллет и предположить, что параметры пьедестала (зона на периферии плазмы с большими градиентами давления) не меняются, то плотность основной

плазмы (1) можно оценить как

$$N_{\text{core}} = N_{\text{sep}} + S_{\text{NB}} \cdot \tau_{\text{NB}} + \left(S_{\text{pel(LFS)}} + S_{\text{pel(HFS)}} - \left(S_{\text{ELM}} - S_{\text{ELM}}^* \right) \right) \tau_{\text{pel}} + S_{\text{sep}} \cdot \tau_{\text{sep}} - S_{\text{fus}} \cdot \tau_{\text{tot}}. \quad (4)$$

Тогда

$$\left(S_{\text{ELM}} - S_{\text{ELM}}^* \right) = \alpha_{\text{ELM}} (1 - \gamma) P_{\text{SOL}} / (3T_{\text{ped}}). \quad (5)$$

Из уравнений (4) и (5) находим уравнения для $N_{\text{core}}^{\text{T,D}}$:

$$N_{\text{core}}^{\text{T}} = N_{\text{sep}}^{\text{T}} + S_{\text{NB}}^{\text{T}} \tau_{\text{NB}} + \left(\left(S_{\text{pel(HFS)}}^{\text{T}} - \alpha_{\text{ELM}} (1 - \gamma) \right) P_{\text{SOL}} / 3T_{\text{ped}} f_{\text{ped}}^{\text{T}} \right) \tau_{\text{pel}} + S_{\text{sep}}^{\text{T}} \tau_{\text{sep}} - S_{\text{fus}}^{\text{T}} \tau_{\text{tot}}, \quad (6)$$

$$N_{\text{core}}^{\text{D}} = N_{\text{sep}}^{\text{D}} + S_{\text{NB}}^{\text{D}} \tau_{\text{NB}} + \left(S_{\text{pel(HFS)}}^{\text{D}} + S_{\text{pel(LFS)}}^{\text{D}} - \alpha_{\text{ELM}} (1 - \gamma) P_{\text{SOL}} / 3T_{\text{ped}} \left(1 - f_{\text{ped}}^{\text{D}} \right) \right) \tau_{\text{pel}} + S_{\text{sep}}^{\text{D}} \tau_{\text{sep}} - S_{\text{fus}}^{\text{D}} \tau_{\text{tot}}, \quad (6')$$

где верхние индексы D или T обозначают принадлежность дейтерию или тритию. Здесь $f_{\text{ped}}^{\text{T}}$ – доля трития в плазме в области пьедестала, на которую влияют интересующие нас конвективные ЭЛМы.

Значение $f_{\text{ped}}^{\text{T}}$ удовлетворяет уравнению

$$N_{\text{core}}^{\text{T}} / N_{\text{core}} = f_{\text{core}}^{\text{T}}. \quad (7)$$

Из уравнения (4) можно оценить величину $(S_{\text{pel(LFS)}} + S_{\text{pel(HFS)}})$, необходимую для поддержания плотности N_{core} . При этом удержание в центральной части шнура, описываемое параметром τ_p , не меняется для случаев конвективных ЭЛМ, так как все дополнительные потоки и источники для их компенсации локализуются на периферии:

$$\tau_p \ll \tau_p^* = \left(N_{\text{core}}^{\text{T}} + N_{\text{core}}^{\text{D}} \right) / \left(S_{\text{sep}} + S_{\text{pel}}^{\text{T}} + S_{\text{pel(HFS)}}^{\text{D}} + S_{\text{pel(LFS)}}^{\text{D}} + S_{\text{NB}}^{\text{D}} - 2S_{\text{fus}} \right). \quad (8)$$

Баланс источников частиц в диверторе:

$$S_{\text{out}}^{\text{T}} + S_{\text{out}}^{\text{D}} + S_{\text{puff}}^{\text{T}} + S_{\text{puff}}^{\text{D}} = c_p P_n + S_{\text{sep}}^{\text{D}} + S_{\text{sep}}^{\text{T}}. \quad (9)$$

Здесь потери частиц из основной плазмы $S_{\text{out}} = S_{\text{sep}} + S_{\text{pel(HFS)}} + S_{\text{pel(LFS)}} + S_{\text{NB}} - S_{\text{fus}}$ и $S_{\text{puff}}^{\text{T,D}}$ – потоки газа T/D в вакуумную камеру:

$$S_{\text{puff}}^{\text{T}} = S_{\text{HFS}}^{\text{T}} (1/k_{\text{eff_HFS}} - 1) + S_{\text{GIS}}^{\text{T}}, \quad (10)$$

$$S_{\text{puff}}^D = S_{\text{NB}}^D (1/k_{\text{eff_NBI}} - 1) + S_{\text{pel(HFS)}}^D (1/k_{\text{eff_HFS}} - 1) + \\ + S_{\text{pel(LFS)}}^D (1/k_{\text{eff_LFS}} - 1) + S_{\text{GIS}}^D, \quad (10')$$

где $k_{\text{eff_HFS}}$ и $k_{\text{eff_LFS}}$ – доли неповрежденных пеллет, попадающих в плазму; аналогично $k_{\text{eff_NBI}}$ – эффективность инжекции частиц пучком; $S_{\text{GIS}}^{\text{T,D}}$ – поток газа в вакуумную камеру, необходимый для обеспечения необходимого давления в диверторе p_n при скорости откачки c_p .

При уменьшении времени удержания или увеличении плотности плазмы потоки топлива в плазму, обеспечиваемые инжекцией пеллет, должны увеличиваться. В результате требуемая производительность систем инжекции и разделения изотопов водорода (а также некоторых других систем ТЦ) возрастет до 12 раз по сравнению со случаем «естественных» ЭЛМов. При моделировании было показано, что в большей части диапазона $n_e = 6,0-8,0 \cdot 10^{19} \text{ м}^3$ частоты впрыска топливных пеллет (со стороны сильного поля – HFS) будут ниже, чем оценка, полученная для частоты, которая необходима для поддержания контролируемых потерь энергии $\delta W_{\text{ELM}} \leq 0,5 \text{ МДж}$ в ЭЛМ, $\nu_{\text{pel}} \geq 15 \text{ Гц}$. Следовательно, для рассматриваемого диапазона параметров может потребоваться дополнительная стимуляция ЭЛМов (со стороны слабого поля – LFS).

Удовлетворить условие необходимой частоты стимуляции ЭЛМ ν_{pel} можно, не прибегая к LFS инжекции, за счет уменьшения размеров топливных пеллет. Пеллеты меньшего размера могут иметь недостаточную механическую прочность, однако определение минимального размера LFS пеллет, достаточного для инициирования ЭЛМ, выходит за рамки данной работы.

Исследована чувствительность модели к дополнительной инжекции LFS пеллет. Считалось, что частоты ν_{LFS} обеспечивают полную частоту, необходимую для поддержания контролируемых потерь энергии $\delta W_{\text{ELM}} \leq 0,5 \text{ МДж}$ в ЭЛМ, $\nu_{\text{pel}} \geq 15 \text{ Гц}$ [61]. Хотя LFS пеллеты напрямую не подпитывают основную плазму, они могут влиять на распределение изотопов в плазме и приводить к изменению частоты топливной инжекции. Между тем, для рассмотренных здесь случаев (в рассмотренном окне параметров плазмы) эффект довольно слабый – менее 10 % по $f_{\text{core}}^{\text{T}}$.

Проведенное моделирование показывает, что при выбранных параметрах дивертора, скорости откачки и размерах пеллет, далеких от технических и физических ограничений, может быть достигнута рабочая точка, соответствующая требованиям по тепловой мощности в диверторе и производительности систем ТЦ.

Запасы трития в ТЦ (без учета долговременного хранилища) с учетом потерь частиц в ЭЛМах в зависимости от времени удержания частиц τ_p/τ_E и плотности плазмы $\langle n_e \rangle$ показаны на рис. 4 для двух типов нагретого пучка.

Отметим, что увеличение потоков топлива через системы инжекции, разделения изотопов водорода и некоторые другие системы в случае учета конвективных ЭЛМов не вызывает заметного увеличения запасов трития

в топливном цикле. Однако, сравнивая рис. 4 и рис. 3, можно увидеть, что зависимость этого запаса от τ_p/τ_E и $\langle n_e \rangle$ в этом случае заметно меняется.

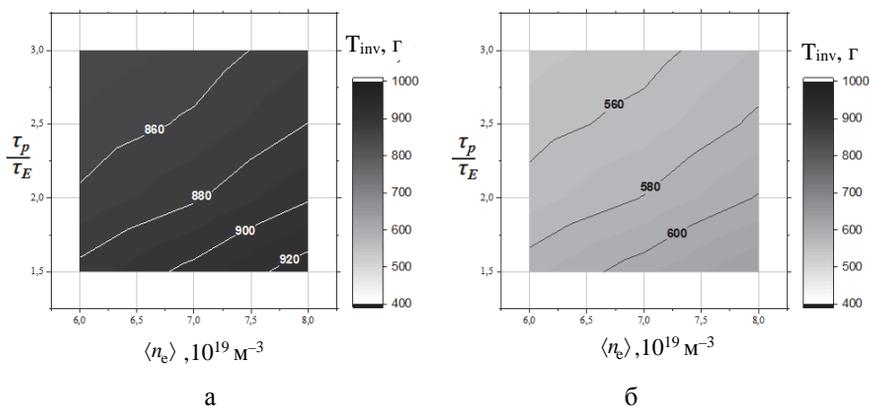


Рис. 4. Запасы трития (T_{inv}) в ТЦ (без учета долговременного хранилища) с учетом потерь частиц в ЭЛМах в зависимости от времени удержания частиц τ_p/τ_E и плотности плазмы $\langle n_e \rangle$, 10^{19} м^{-3} для $D^0 + T^0$ (а) и D^0 (б) пучков. Шкалы справа показывают соответствие между цветом на графиках и накоплением трития

Заключение

В работе обобщены сведения о структуре термоядерного топливного цикла для термоядерных и гибридных реакторов синтеза/деления. Обосновано отличие структуры ТЦ для действующих, строящихся и проектируемых установок. Показаны характерные изменения в ТЦ, связанные с системами для наработки/бридинга трития. Выделены общие черты и особенности архитектуры ТЦ для ТЯР и ГССД. На примере ТЦ для стационарного источника термоядерных нейтронов (ГССД) ДЕМО-ТИН показана структура систем обращения с тритием и перечислены кандидатные технологии, наилучшим образом удовлетворяющие требованиям проекта. Обозначены пути снижения количества трития на площадке установки.

В работе приведены сведения о принципах моделирования ТЦ и используемых для этого программных средствах. Обоснована целесообразность комплексного подхода к моделированию потоков компонентов топлива в системах ТЦ совместно с моделированием основной и диверторной плазмы. Также описана модель, разработанная в НИЦ «Курчатовский институт» для кода FC-FNS и используемая для согласованного моделирования потоков изотопов водорода и расчета их накопления для проектов ГССД в России.

Для проекта стационарного источника термоядерных нейтронов (ГССД) ДЕМО-ТИН описано моделирование процессов в ТЦ совместно с потоками частиц в основной и диверторной плазме в окне параметров – времени удержания частиц τ_p/τ_E и плотности плазмы $\langle n_e \rangle$. Описано влияние источников частиц, имеющих разное время удержания, и влияние ЭЛМов на топливные

потоки, в том числе HFS и LFS пеллет-инжекцию. Показана взаимозависимость изотопного состава дивертора и основной плазмы при значительной подпитке основной плазмы нейтралами в соответствующих рабочих точках. Работа установки в режимах с большими значениями плотности плазмы и при меньших временах удержания частиц потребует увеличения потоков топлива для подпитки плазмы. Расчеты показали, что это повлечет увеличение на порядок необходимой производительности для ряда ключевых систем ТЦ, в том числе системы разделения изотопов водорода и инъекции топлива. В работе приведена требуемая производительность ряда систем ТЦ с учетом выбранных технологических решений. Показано влияние конвективных ЭЛМов (в предположении $\delta W_{\text{ELM}} \sim 0,5$ МДж, $\alpha_{\text{ELM}} = 0,2$ на потери частиц из плазмы, параметры инъекции пеллет (HFS для подпитки основной плазмы и LFS для инициирования ЭЛМов) и потоки компонентов топлива в системах ТЦ (ДЕМО-ТИН).

Запасы трития в ТЦ установки были рассчитаны для широкого диапазона параметров плазмы, в том числе с учетом управляемых ЭЛМов. Показано, что дополнительная инъекция компонентов топлива для компенсации потерь частиц в конвективных ЭЛМах приводит к увеличению запаса трития в ТЦ не более чем на 20 %, но изменяет зависимости от параметров плазмы в рабочем окне.

При проведении анализа использовались некоторые предположения, которые могут повлиять на границы полученного рабочего окна. В частности, мы не определяем минимальный размер пеллеты, достаточный для инициирования ЭЛМ, для фиксированных параметров пьедестала и минимально возможный размер топливных пеллет. Это представляется нам перспективной задачей.

Проведенное моделирование для проекта ДЕМО-ТИН показывает, что при выбранных параметрах дивертора, скорости откачки и размерах пеллет, далеких от технических и физических ограничений, может быть достигнута рабочая точка, соответствующая требованиям по тепловой мощности в диверторе и производительности систем ТЦ.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 18.11.2021 № 2948). Результаты моделирования кодом SOLPS4.3 получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.nrcki.ru>).

Список литературы

1. Kuteev B. V., Goncharov P. R., Fusion-fission hybrid systems: yesterday, today, and tomorrow // Fusion Sci. Technol. 2020 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1817701>.
2. Kuteev B.V., Goncharov P. R., Sergeev V. Y., Khripunov V.I. Intense fusion neutron sources // Plasma Phys. Reports. 2010. Vol. 36 (4). P. 281–317 [doi: 10.1134/S1063780X1004001X].

3. Kuteev B. V., Azizov E. A., Alexeev P. N., Ignatiev V. V., Subbotin S. A., Tsibulskiy V. F. Development of DEMO-FNS tokamak for fusion and hybrid technologies // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. P. 073035 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2017-41-1-5-17>.
4. Stacey W. M., Stewart C. L., Floyd J. P., Moore A. P., Bopp A. T., Hill M. D., Tandon S., Erickson A. S. Resolution of fission and fusion technology integration issues: an upgraded design concept for the subcritical advanced burner reactor // Nucl. Technol. 2014. Vol. 187. P. 15–43 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.13182/NT13-96>.
5. Floyd J. P., Jones S. M., Kato M. et al. Tokamak fusion neutron source for a fast transmutation reactor // Fusion Sci. Technol. 2007. Vol. 52. P. 727–730 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.13182/FST07-1>.
6. Kuteev B. V. et al. Steady-state operation in compact tokamaks with copper coils // Nucl. Fusion. 2011. Vol. 51(7) [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/0029-5515/51/7/073013>.
7. Kuteev B. V. et al. Conceptual design requirements and solutions for MW-range fusion neutron source FNS-ST // 25th IAEA Fusion Energy Conf. (FEC-2014) [Electronic resource]. – <https://www.researchgate.net/publication/266479836>.
8. Kuteev B. V. et al. Status of DEMO-FNS development // Nucl. Fusion. 2017. Vol. 57. P. 076039 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/1741-4326/a66dcb>.
9. Shpanskiy Y. S. et al. Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility // Nucl. Fusion. 2019. Vol. 59. P. 076014 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab14a8>.
10. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Concept of DT fuel cycle for a fusion neutron source DEMO-FNS // Fusion Eng. Des. 2016. Vol. 109–111. P. 57–60 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.053>.
11. Ananyev S. S., Dlougach E. D., Krylov A. I., Kuteev B. V., Panasenkov A. A. Concept of plasma heating and current drive neutral beam system for Fusion Neutron Source DEMO-TIN // Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion. 2018. Vol. 41(1). P. 5–17 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2018-41-1-5-17>.
12. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Electronic model FC-FNS of the fusion neutron source DEMO-FNS fuel cycle and modeling hydrogen isotopes flows and inventories in fueling systems // Fusion Eng. Des. 2019. Vol. 138. P. 289–293 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.12.003>.
13. Bonnett I. et al. Progress on the ITER tritium plant // 12th Int. Conf. Tritium Science & Technology (Tritium-2019) [Electronic resource]. – <https://www.ans.org/meetings/view-296>.

14. Wang H., Peng S., Wang X. R&D progresses of D-T fuel cycling for CFETR // 12th Int. Conf. Tritium Science & Technology (Tritium-2019) [Electronic resource]. – <https://www.ans.org/meetings/view-296>.
15. Ananyev S. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Hydrogen isotopes distribution modeling by FC-FNS code in fuel systems of fusion neutron source DEMO-FNS // Fusion Eng. Des. 2019. Vol. 146. P 582–585 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.01.028>.
16. Ananyev S. S., Dnestrovskij A. Y., Kukushkin A. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Integration of coupled modeling of the core and divertor plasmas into FC-FNS code and application to DEMO-FNS project // Fusion Eng. Des. 2020. Vol. 155 P. 111562 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111562>.
17. Ananyev S. S., Dnestrovskij A. Y., Kukushkin A. S., Spitsyn A. V., Kuteev B. V. Architecture of fuel systems of hybrid facility DEMO-FNS and algorithms for calculation of fuel flows in the FC-FNS model // Fusion Sci. Technol. 2020. Vol. 76. P. 503–512 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1080/15361055.2020.1718855>.
18. Ананьев С. С., Днестровский А. Ю. Моделирование топливных потоков в системах инжекции гибридной установки ДЕМО-ТИН с учетом согласованного моделирования основной и диверторной плазмы // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. Вып. 2 [Электронный ресурс]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2019-42-2-5-21>.
19. Keilhacker M. et al. High fusion performance from deuterium-tritium plasmas in JET // Nucl. Fusion. 1999. Vol. 39(2). P. 209–234 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/0029-5515/39/2/306>.
20. Abdou M., Morley N. B., Smolentsev S. et al. Blanket/first wall challenges and required R&D on the pathway to DEMO // Fusion Eng. Des. 2015. Vol. 100. P. 2–43 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.07.021>.
21. Bell M. G. The tokamak fusion test reactor // Magnetic Fusion Energy: From Experiments to Power Plants. – Woodhead Publishing, 2016. P. 119–166 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100315-2.00006-4>.
22. Peng S. Progress of tritium science and technology for fusion energy in China // 12th Int. Conf. on Tritium Science & Technology (Tritium 2019) [Electronic resource]. – <https://www.ans.org/meetings/view-296>.
23. Abdou M. A., Vold E. L., Gung C. Y., Youssef M. Z., Shin K. Deuterium-tritium fuel self-sufficiency in fusion reactors // Fusion Technol. 1986. Vol. 9. P. 250–285 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.13182/FST86-A24715>.
24. Ni M., Song Y., Jin M., Jiang J., Huang Q. Design and analysis on tritium system of multi-functional experimental fusion–fission hybrid reactor (FDS-MFX) // Fusion Eng. Des. 2012. Vol. 87. P. 1004–1008 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.02.073>.

25. Pace L. Di, Rizzello C., Natalizio A., Kalyanam K., Matsugu R., Caporali R., Analysis of the SEAFP reactor fuel cycle // *J. Fusion Energy*. 1997. Vol. 16(1–2). P. 55–65 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1023/A:1022560928849>.
26. Kuan W., Abdou M. A., Willms R. S. Time-dependent tritium inventories and flow rates in fuel cycle components of a tokamak fusion reactor // *Fusion Eng. Des.* 1995. Vol. 28(C). P. 329–335 [Electronic resource]. – <https://www.fusion.ucla.edu/abdou/abdou%20publications/1995/kuan-time%20dependent%20tritium.pdf>.
27. Ananyev S. S., Ivanov B. V., Kuteev B. V. Analysis of promising technologies of DEMO-FNS fuel cycle // *Fusion Eng. Des.* 2020. Vol. 161. P. 111940 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111940>.
28. Valentin J. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection // ICRP publication 103, April 2007 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.icrp.2007.10.003>.
29. Norms of Radiation Safety. Sanitary Rules and Regulations (NRB-99/2009), 2010.
30. Gentile C. A. et al. The operation of the TFTR tritium system // 17th IEEE/NPSS Symp. *Fusion Eng.* 1997. Vol. 2. P. 283–285 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1109/FUSION.1997.687038>.
31. Lässer R. et al. Overview of the performance of the JET active gas handling system during and after DTE1 // *Fusion Eng. Des.* 1999. Vol. 47(2–3). P. 173–203 [Electronic resource]. – [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(99\)00082-4](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(99)00082-4).
32. Butler B. et al. Latest design developments for the fuel cycle and tritium plant for the European DEMO fusion reactor // 12th Int. Conf. on Tritium Science & Technology (Tritium-2019) [Electronic resource]. – <https://www.ans.org/meetings/view-296>.
33. Reux C. et al. DEMO design using the SYCOMORE system code: influence of technological constraints on the reactor performances // *Fusion Eng. Des.* 2018. Vol. 136. P. 1572–1576 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.059>.
34. Busigin A., Gierszewski P., CFTSIM-ITER dynamic fuel cycle model // *Fusion Eng. Des.* 1998. Vol. 39–40. P. 909–914 [Electronic resource]. – [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(98\)00222-1](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(98)00222-1).
35. Ni M. et al. Development of tritium analysis system TAS 1.0 // *Chin. J. Nucl. Sci. Eng.* 2009. Vol. 29. P. 355–361 [Electronic resource]. – <https://inis.iaea.org/search/searchsinglerecord.aspx?recordsFor=Single Record & RN = 41120452>.
36. Ovcharov A. et al. Rigorous dynamic simulation of cryogenic distillation of hydrogen isotopologues in the fuel cycle of a thermonuclear reactor based on UV flash // *Fusion Sci. Technol.* 2020. Vol. 76 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1080/15361055.2019.1689891>
37. Urgorri F. R. et al. Tritium transport modeling at system level for the EUROfusion dual coolant lithium-lead breeding blanket // *Nucl. Fusion* 2017. Vol. 57. P. 116045 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/1741-4326/aa7f9d>.

38. Программное обеспечение AspenPlus [Электронный ресурс]. – <https://www.aspentech.com>.
39. Jaehyun N., Fulgueras A. M., Sebastian L. J., Lee H. G., Kim D. S. Estimation of thermodynamic properties of hydrogen isotopes and 2 modeling of hydrogen isotope systems using Aspen Plus simulator // J. of Industrial and Engin. Chem. 2016. Vol. 46 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.053>.
40. Day C., Butler B., Giegerich T., Lang P. T., Lawless R., Meszaros B. Consequences of the technology survey and gap analysis on the EU DEMO R&D programme in tritium, matter injection and vacuum // Fusion Eng. Des. 2016. Vol. 299. P. 109–111 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.008>.
41. Merrill B. J., Jones J. L., Holland D. F. TMAP/Mod1: tritium migration analysis program code description and user's manual EG and G Idaho Inc. Idaho Falls, USA, 1986.
42. Longhurst G. R. TMAP7 user manual Idaho National Laboratory (INL), 2008.
43. Longhurst G. R., Ambrosek J. Verification and validation of the tritium transport code TMAP7 // Fusion Sci. Technol. 2005. Vol. 48. P. 468–71 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.13182/FST05-A967>.
44. Franza F. et al. A model for tritium transport in fusion reactor components: the FUS-TPC code // Fusion Eng. Des. 2011. Vol. 87. P. 299–302 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.01.002>.
45. Ананьев С. С., Демидов Д. Н., Суслин С. В. Транспорт водорода и его накопление в вакансиях в процессе повреждающего нейтронного облучения в ОЦК-металлах Fe и W // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2020. Т. 43. Вып. 2 [Электронный ресурс]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2020-43-2-13-24>.
46. Ананьев С. С. и др. Диффузия и удержание водорода в многослойных металлических мембранах типа {W, Cu, Fe} в условиях повреждающего нейтронного облучения // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2022. Т. 45. Вып. 1 (в печати).
47. Shimada M. et al. First result of deuterium retention in neutron-irradiated tungsten exposed to high flux plasma in TPE // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 415. P. 667–671 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.050>.
48. Zhang S.-Y., Jin Sh., Zou D.-R., Cheng L., Shu X.-L., Hou Q., Hong L. The effect of inert gas pre-irradiation on the retention of deuterium in tungsten: a TMAP investigation combined with first-principles method // Fusion Eng. Des. 2017. Vol. 121. P. 342–347 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.120>.
49. Franza F., Boccaccini L. V., Ciampichetti A., Zucchetti M. Tritium transport analysis in HCPB DEMO blanket with the FUS-TPC code // Fusion Eng. Des. 2013. Vol. 88. P. 2444–2447 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2013.05.045>.

50. Merrill B. J., Sawan M. E., Wong C., Nygren R. E., Cadwallader L. C., Malang S., Sxe D.-K. Safety assessment of two advanced ferritic steel molten salt blanket design concepts // *Fusion Eng. Des.* 2004. Vol. 72. P. 277–306 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2004.07.010>.
51. Aiello A., Ciampichetti A., Benamati G. An overview on tritium permeation barrier development for WCLL blanket concept // *J. Nucl. Mater.* 2004. Vol. 329–333. P. 1398–1402 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.205>.
52. Song Y., Huang Q., Ni M. Analysis on tritium controlling of the dual-cooled lithium lead blanket for fusion power reactor FDS-II // *Fusion Eng. Des.* 2009. Vol. 84. P. 1779–1783 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2009.01.001>.
53. Ananyev S. S., Dnestrovskij A. Yu., Kukushkin A. S. Integrated modeling of fuel flows in the plasma and the injection and pumping systems for the DEMO-FNS Fusion Neutron Source // *Probl. At. Sci. Technol. Ser. Thermonucl. Fusion* 2020. Vol. 43. P. 96–109 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2021-44-2-65-77>.
54. Kukushkin A. S., Pacher H. D., Kotov V., Pacher G. W., Reiter D. Finalizing the ITER divertor design: the key role of SOLPS modeling // *Fusion Eng. Des.* 2011. Vol. 86. P. 2865–2873 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.06.009>.
55. Dnestrovskiy A. Yu., Kukushkin A. S., Kuteev B. V., Sergeev V. Y. // *Nucl. Fusion* 2019. Vol. 59. P. 096053 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/1741-4326/ab3075>.
56. Pereverzev G. V., Yushmanov P. N. Report ID 282186, Max-Planck-Institut fuer Plasmaphysik, 2002.
57. Pacher H. D., Kukushkin A. S., Pacher G. W., Kotov V., Pitts R. A., Reiter D. Impurity seeding in ITER DT plasmas in a carbon-free environment // *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 463. P. 591 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.104>.
58. Pacher H. D., Kukushkin A. S., Pacher G. W., Janeschitz G. Scaling of ITER divertor parameters – interpolation from 2D modelling and extrapolation // *J. Nucl. Mater.* 2003. Vol. 313–316. P. 657–663 [Electronic resource]. – [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01374-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01374-0).
59. Schneider P. A. et al. Overview of the isotope effects in the ASDEX Upgrade tokamak // *Plasma Phys. Control. Fusion* 2021. Vol. 63. P. 064006 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1088/1361-6587/abf540>.
60. Ananyev S. S., Dnestrovskij A. Yu., Kukushkin A. S. // XLVIII Int. Zvenigorod conf. on Plasma Physics and Controlled Fusion (Zvenigorod, Russia, March 2020) [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.34854/ICPAF.2021.48.1.018>.

61. Combs S. K., Baylor L. R., Meitner S. J., Caughman J. B. O., Rasmussen D. A., Maruyama S. Overview of recent developments in pellet injection for ITER // *Fusion Eng. Des.* 2012. Vol. 87. P. 634–640 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2012.01.039>.
62. Kukushkin A. S., Polevoi A. R., Pacher H. D., Pacher G. W., Pitts R. A. Physics requirements on fuel throughput in ITER // *J. Nucl. Mater.* 2011. Vol. 415. P. 497–500 [Electronic resource]. – <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.08.050>.
63. Ананьев С. С., Спицын А. В. Расчетный код FC-FNS для моделирования распределения изотопов водорода в системах топливного цикла термоядерного реактора // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез.* 2017. Т. 40. Вып. 1 [Электронный ресурс]. – <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2017-40-1-68-82>.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_207

Тритиевая инфраструктура для установки лазерного термоядерного синтеза

**Р. К. Мусяев, В. В. Балугев, А. А. Кирдяшкин,
О. А. Тивикова, А. В. Рыжухина, В. М. Першина,
Е. В. Буряк, Ал. А. Юхимчук, И. П. Максимкин,
А. В. Вертей, А. И. Гуркин, А. П. Пепеляев,
А. Г. Голубинский, В. М. Изгородин, Е. Ю. Соломатина,
С. П. Баринев, И. А. Чугров, А. В. Курякин,
О. П. Вихлянцев, А. Д. Тумкин, Н. Е. Гуринов,
С. В. Фильчагин**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

arkad@triton.vniief.ru

В РФЯЦ-ВНИИЭФ разработана тритиевая инфраструктура для «Фабрики мишеней» установки лазерного термоядерного синтеза. Она включает исследовательский комплекс для отработки технологии заполнения микромишеней дейтерий-тритиевым топливом и системы тритиевой очистки, сбора и утилизации (ТОСУ). Система ТОСУ-1, входящая в состав комплекса «Фабрика мишеней», предназначена для безопасного функционирования, обслуживания и постоянного снабжения газообразной смесью изотопов водорода, включая тритий, специализированных стендов для насыщения термоядерных мишеней, проведения радиометрического контроля и утилизации радиоактивных отходов. Система ТОСУ-2, входящая в состав инфраструктуры установки лазерного термоядерного синтеза, должна обеспечивать эффективную очистку от трития газовой среды газовакуумных коммуникаций и камеры взаимодействия.

В «Фабрике мишеней» обеспечивается функционирование двух стендов (систем наполнения): системы наполнения стеклянных микрооболочек смесью изотопов водорода методом диффузии с рабочими давлениями до 100 атм и температурой до 300 °С и системы наполнения полимерных оболочек методом низкотемпературной перегонки водородной смеси через капилляр. Каждая из систем ТОСУ включает блоки газоочистки, работающие на принципе конверсии изотопов водорода на катализаторах в воду

с дальнейшим поглощением паров воды на молекулярных ситах (адсорберах на основе цеолита). Составные части тритиевой инфраструктуры располагаются в специальных помещениях, предназначенных для работы с тритием по II классу работ с открытыми источниками излучений.

Введение

В рамках научно-исследовательских и экспериментальных работ по управляемому термоядерному синтезу с инерциальным удержанием плазмы в РФЯЦ-ВНИИЭФ создается импульсная многоканальная лазерная установка (ИМЛУ) нового поколения, в камере взаимодействия которой планируется применение различных микромишеней с оболочками, заполненными тяжелыми изотопами водорода. Для обеспечения безопасной эксплуатации ИМЛУ была создана специализированная инфраструктура, которая позволяет на текущий момент работать с тритием в количестве до 270 Ки.

Тритиевая инфраструктура включает комплекс «Фабрика мишеней» для отработки технологии наполнения микромишеней топливом в виде дейтерий-тритиевой смеси различными методами и две системы тритиевой очистки, сбора и утилизации (ТОСУ), которые входят как в состав комплекса, так и непосредственно в инфраструктуру ИМЛУ.

Система ТОСУ-1, входящая непосредственно в состав комплекса «Фабрика мишеней», предназначена для безопасного функционирования, обслуживания и постоянного снабжения газообразной смесью изотопов водорода, включая тритий, специализированных стендов для насыщения (наполнения оболочек) термоядерных мишеней и мишенных сборок, используемых для экспериментов на ИМЛУ, а также для проведения радиометрического контроля и утилизации радиоактивных отходов.

Система ТОСУ-2, входящая в инфраструктуру ИМЛУ, должна будет обеспечивать эффективную очистку от трития газовой среды боксов для монтажа мишеней, накопительных ресиверов, газовакуумных коммуникаций и камеры взаимодействия (при условии повышенного фона объемной активности трития).

Система ТОСУ-1

Система ТОСУ-1 как инфраструктурная часть «Фабрики мишеней» обеспечивает прежде всего безопасность выполнения процедур наполнения микромишеней смесью из изотопов водорода на двух специализированных стендах (системах наполнения). На рис. 1 показана структурная схема системы ТОСУ-1. В эту систему, как видно из схемы, входят перчаточные боксы, в двух из которых установлены системы наполнения оболочек мишеней:

НСОМД – наполнение стеклянных оболочек методом диффузии; НОМНТП – наполнение оболочек методом низкотемпературной перегонки.

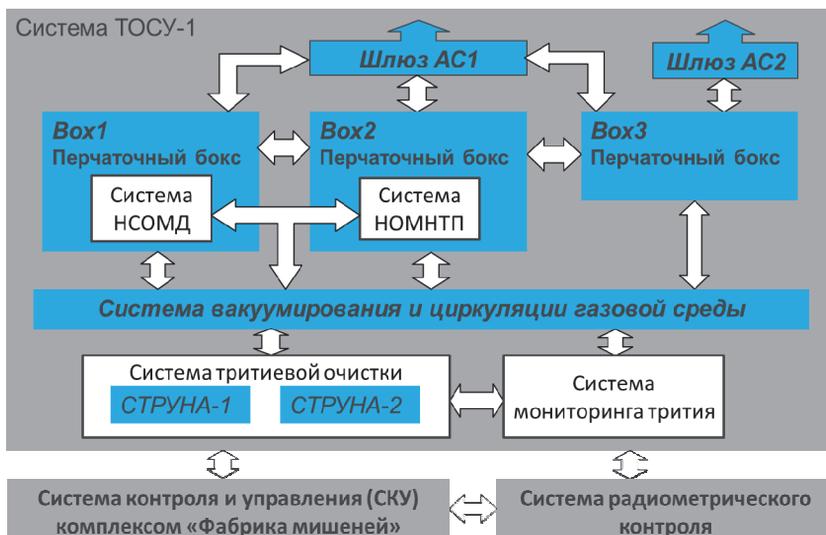


Рис. 1. Структурная схема системы ТОСУ-1

С помощью разветвленной системы вакуумирования и циркуляции газовой среды, включающей, кроме коммуникаций, два ресивера и вакуумные посты, ТОСУ-1 позволяет проводить очистку газовой среды от влаги и трития через блоки тритиевой очистки СТРУНА-1 и СТРУНА-2, действующие по принципу молекулярных сит. На выходе из блоков газоочистки и во внутренних циркуляционных контурах боксов проводится (с помощью замкнутой байпасной «петли» в коммуникациях) контроль объемной активности (ОА) трития в газовой среде.

Система ТОСУ-1 размещена в смежных комнатах и разделена фактически на две части: систему сбора и аттестации, в которую входят боксы со шлюзами, и систему очистки комплекса с блоками газоочистки. Внешний вид системы сбора и аттестации на базе перчаточных боксов со шлюзами, изготовленных на фирме «MBraun» (Германия), показан на рис. 2, а вид системы очистки комплекса с двумя накопительными ресиверами и двумя блоками газоочистки – на рис. 3. Изготовление системы сбора и аттестации, а также ее приемосдаточные испытания проводилось на производственной площадке фирмы «MBraun» в 2013–2014 гг.

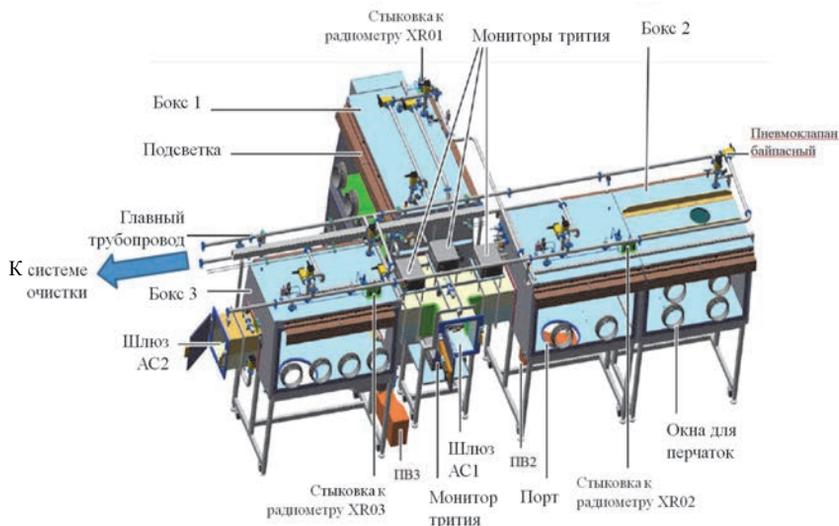


Рис. 2. Вид ТОСУ-1 (система сбора и аттестации)



Рис. 3. Вид ТОСУ-1 (система очистки комплекса «Фабрика мишеней»)

Система сбора и аттестации включает в себя три перчаточных бокса (Boкс1, Boкс2 и Boкс3) и два шлюза (крестообразный и межкомнатный, см. рис. 2). Перчаточный бокс Boкс1 предназначен для размещения и функционирования внутри него стенда системы НСОМД и обеспечивает дополнительный рубеж защиты при работе с тритийсодержащими смесями. Перчаточный бокс Boкс2 предназначен для размещения и функционирования внутри него стенда системы НОМНТП с портами ввода криоголовки и переносного контейнера и обеспечивает дополнительный рубеж защиты при работе с тритийсодержащими смесями. Перчаточный бокс Boкс3 предназначен для монтажа/демонтажа сборок с мишенями и утилизации твердых тритийсодержащих отходов в контейнер через порт ввода или шлюзы. Крестообразный шлюз AC1, соединяю-

щий все перчаточные боксы, и межкомнатный шлюз АС2, соединенный с боксом Vox3 и выходящий в помещение с системой очистки комплекса, позволяют вводить/извлекать, перемещать между боксами различные элементы мишенных сборок и необходимые материалы в/из объем(а) боксов для функционирования стендов систем наполнения мишеней.

Основными элементами системы очистки комплекса «Фабрика мишеней» являются накопительные ресиверы CV1 (объемом 0,5 м³) и CV2 (объемом 1 м³) и два блока газоочистки: СТРУНА-1 – для очистки боксов, СТРУНА-2 – для очистки ресивера CV2 и, при необходимости, дублирования очистки боксов.

Контроль над режимами работы системы ТОСУ-1, управление работой всех датчиков и автоматизированных клапанов осуществляет система контроля и управления (СКУ) комплексом «Фабрика мишеней» (см. раздел 1.3), сопряженная с системой радиометрического контроля (включая дозиметрический контроль помещения), которая базируется на мониторах трития с радиометрами на основе ионизационных камер (ИК) [1]. Система ТОСУ-1 оснащена семью мониторами трития: по одному в коммуникациях внутренней циркуляции каждого перчаточного бокса, по одному на выходе из блоков газоочистки в главных трубопроводах и на выхлопах насосов двух вакуумных постов.

Порядок очистки газовой среды перчаточного бокса состоит из следующих этапов:

1) в штатном режиме при работе с тритийсодержащими изделиями в изолированном боксе непрерывно проводится внутренняя циркуляция газовой среды (азота), а также измерение влажности и ОА трития в газовом потоке с помощью радиометров;

2) при возникновении утечки трития появляется сигнал от ИК, который посредством СКУ соединяет бокс через главные трубопроводы с блоком газоочистки, образуя замкнутый контур очистки;

3) циркулирующий по замкнутому контуру газ проходит в блоке газоочистки через конвертер с реагентом (или катализатором) и адсорбер на основе цеолита и очищается от влаги и трития до тех пор, пока ОА среды в боксе и на выходе из газоочистки не снизится до требуемого безопасного уровня;

4) после очистки газовой среды система с помощью СКУ автоматически переключается на штатный режим с внутренней циркуляцией среды в боксе.

Разработанная для комплекса «Фабрика мишеней» инфраструктура ТОСУ-1 обеспечивает следующие режимы и функции газообеспечения и тритиевой очистки:

1) режим циркуляции потока газовой среды из бокса через газоочистку;

2) циркуляцию газа через газоочистку в байпасном режиме, который используется при запуске установки или в случае, когда очистка среды боксов не требуется;

3) режим продувки бокса чистым газом, которая производится при начальном запуске боксов в эксплуатацию, после их ремонта или с целью осушки;

4) режим циркуляции газа из ресивера через газоочистку, который проводится при последовательном заполнении ресиверов в ходе очистки боксов и при сбросе остатков газовой смеси из экспериментальных стендов наполнения;

5) функционирование шлюзов и портов для переносных контейнеров. В данном процессе используются блокировки при открытии/закрытии люков шлюзов и портов для переносных контейнеров, откачка их объемов и заполнение шлюзов средой бокса;

6) циркуляцию газа из шлюза и переносных контейнеров через газоочистку. Используется при введении использованных мишенных сборок через шлюз или порт контейнера во внутренний объем боксов.

Давление газовой среды в боксах и основных коммуникациях ТОСУ-1 (главные трубопроводы) во всех режимах работы всегда автоматически поддерживается немного ниже атмосферного ($-200 \dots -600$ Па). Это делается для того, чтобы исключить выход трития в лабораторное помещение. При этом сброс газа из боксов и коммуникаций происходит в ресивер CV1, после заполнения которого газ перекачивается в ресивер CV2 большего объема для последующей его очистки через блок СТРУНА-2.

Система ТОСУ-1 при работе с тритием обеспечивает три рубежа защиты при штатной эксплуатации стендов наполнения мишеней: два рубежа обеспечиваются конструкцией функциональных элементов стендов наполнения, а третий рубеж – это объем перчаточных боксов, соединяемый с блоками газоочистки в случае аварийной ситуации (выход трития в объем бокса с ОА, превышающей допустимый уровень).

Система очистки газовой среды

Одним из основных элементов системы ТОСУ-1 является блок газоочистки, газовакуумная схема которого представлена на рис. 4. Блок газоочистки типа СТРУНА предназначен для поддержания следующих параметров газовой среды в перчаточных боксах и ресиверах: ОА по тритию в газовой среде – не более $5 \cdot 10^5$ Бк/м³, по водяному пару – не более 10 ppm.

Газовая среда с входа газоочистки, пройдя через каталитический конвертер, где происходит окисление трития до формы НТО на реагенте CuO при температуре 250–300 °С, выходит нагретой; затем поток газа охлаждается в теплообменнике и поступает на адсорберы (молекулярное сито), где происходит поглощение влаги цеолитом. После этого очищенная от трития газовая среда прокачивается воздуходувкой и дополнительно охлаждается вторым конденсатором (теплообменником).

Конструкция газоочистки позволяет запустить в работу сразу две типичные линии очистки с молекулярным сито в каждой. Эти линии очистки могут быть соединены последовательно или параллельно. Вторая (резервная) линия очистки обычно используется в том случае, если эффективность первой линии недостаточна из-за заполнения адсорбера влагой и НТО. Кроме того, вторая линия может использоваться в качестве основной, если первая линия выведена из эксплуатации для проведения ее технического обслуживания.

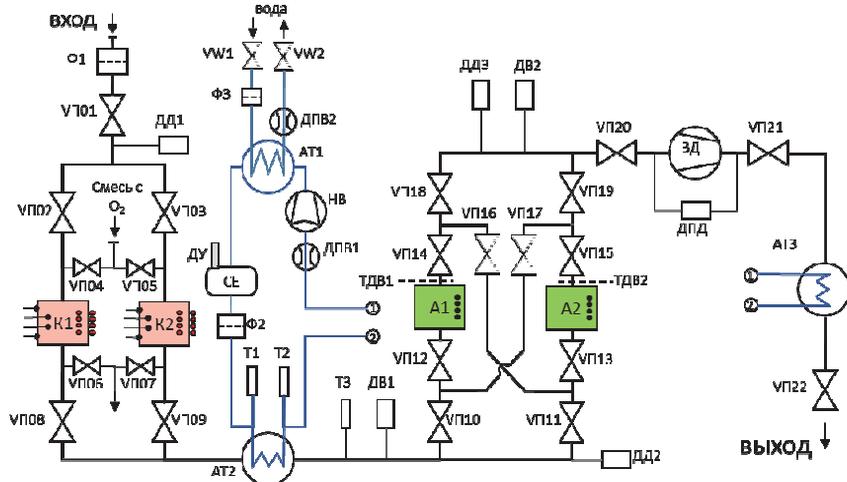


Рис. 4. Принципиальная газовакуумная схема блока газоочистки СТРУНА: ВП01–ВП22 – ручной вентиль; VW1–VW2 – вентиль для воды; АТ1 – водно-водяной теплообменник; АТ2–АТ3 – газовойодяной теплообменник; А1–А2 – адсорбер с цеолитом; ВД – воздуходувка; ДВ1–ДВ2 – датчик влажности газа; ДД1–ДД3 – датчик давления; ДПД – дифференциальный датчик давления; ДПВ1–ДПВ2 – датчик потока воды; ДУ – датчик уровня воды; К1–К2 – конвертер с нагревателем; НВ – насос водяной; СЕ – резервуар; Т1–Т3 – температурные датчики; ТДВ1–ТДВ2 – тензодатчики веса; Ф1 – газовый фильтр; Ф2–Ф3 – водяной фильтр грубой очистки

При обеспечении стационарной концентрации трития в газовой среде на выходе из газоочистки не более $4,4 \cdot 10^5$ Бк/м³ (допустимый уровень ОА для лабораторных помещений) и влажности среды ~ 1 ppm один адсорбер с массой фильтрующего цеолита 15 кг может поглотить до 36 Ки трития в виде НТО. В случае аварийной ситуации при повышенной влажности среды можно использовать двустадийный режим очистки с переключением линий очистки. В ходе первой стадии адсорбер поглотит практически весь тритий (в виде НТО) при повышенном уровне ОА трития в газовой среде (например, при ОА до $4,4 \cdot 10^7$ Бк/м³ и влажности 10 ppm на адсорбер можно посадить до 800 Ки трития). Во второй стадии при переходе на вторую линию очистки уровень ОА в газовой среде быстро упадет до уровня фона. В дальнейшем заполненный адсорбер (либо по массе влаги в цеолите, либо по предельному уровню ОА трития) запечатывается и перевозится на переработку или утилизируется как контейнер с твердыми радиоактивными отходами.

Реальные испытания данного блока газоочистки в составе инфраструктуры «Фабрики мишеней» на смеси с тритием из ресивера вместимостью 1 м³ показали уменьшение ОА среды с $5 \cdot 10^8$ Бк/м³ до $1 \cdot 10^6$ Бк/м³ за один час работы. Последующая продолжительная работа газоочистки в течение 2 часов снижает ОА рабочей газовой смеси до уровня менее $4 \cdot 10^5$ Бк/м³.

Системы наполнения мишеней

В первых двух боксах ТОСУ-1 располагаются стенды по наполнению оболочек мишеней. На рис. 5,а представлена газовакуумная схема системы наполнения стеклянных оболочек методом диффузии (система НСОМД).

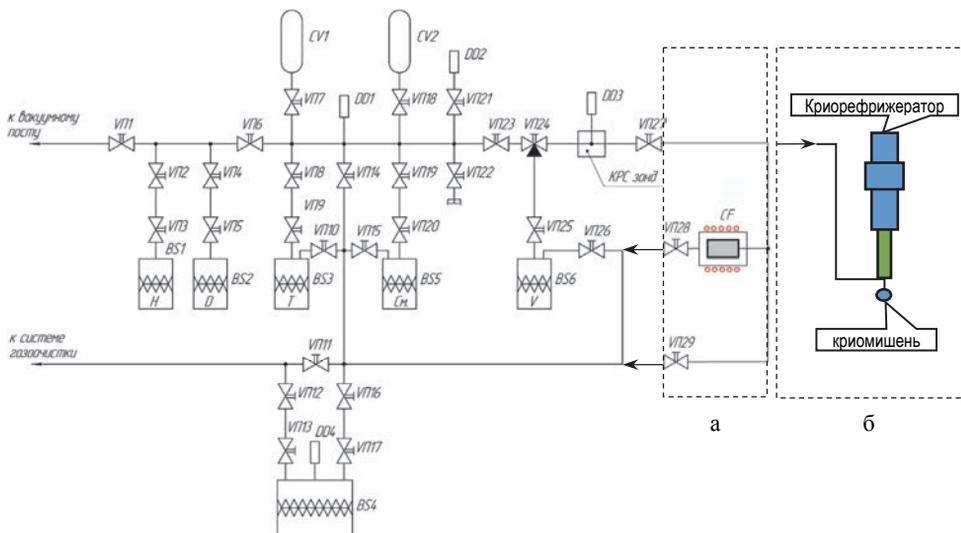


Рис. 5. Принципиальная газовакуумная схема систем НСОМД (а) и НОМТП (б): BS1–BS6 – металлгидридные генераторы и ловушки изотопов водорода; VP1–VP29 – ручные вентили; CV1–CV2 – калиброванные емкости; DD1–DD4 – датчики давления; CF – камера заполнения с нагревателем

Основными элементами стенда, кроме камеры заполнения CF, являются: генераторы изотопов водорода BS1–BS3, генератор газовой смеси BS5 для получения необходимой смеси изотопов водорода, генератор высокого давления BS6 на основе ванадия, который «заправляется» от генератора газовой смеси, ловушка изотопов водорода BS4 на базе интерметаллида для поглощения остатков смеси изотопов водорода.

Процесс наполнения стеклянных мишеней смесью изотопов водорода происходит в специализированной камере заполнения CF, конструкция которой показана на рис. 6. Образцы стеклянных оболочек мишеней устанавливаются в кассету 8, которая крепится на винтах 6 и 7 к крышке 2. Крышка вместе с кассетой помещается внутрь кожуха камеры 1 и герметично уплотняется гайкой 5 через медную прокладку 4. На корпус камеры устанавливается нагреватель 9, газовая смесь изотопов водорода подается через штуцер 10. С целью безопасной работы корпус камеры оснащен дополнительной герметичной оболочкой (рубежом защиты), а зазор между стенками, в который выходит продиффундировавшийся через первую стенку водород (третий), откачивается на интерметаллидную ловушку через трубопровод 11.

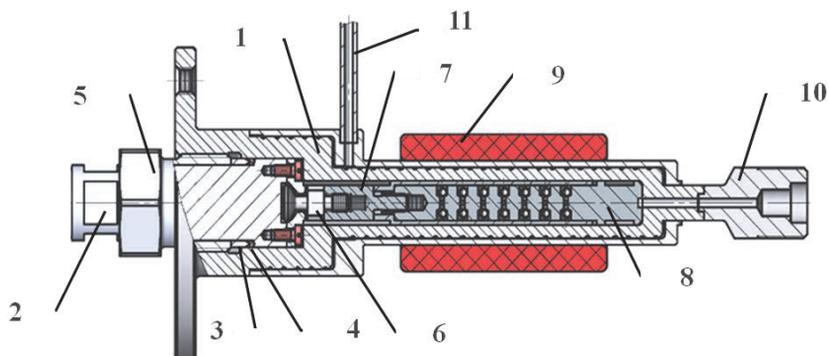


Рис. 6. Конструкция камеры заполнения системы НСОМД: 1 – кожух камеры в сборе; 2 – крышка; 3 – кольцо упорное; 4 – прокладка; 5 – гайка; 6, 7 – винт; 8 – кассета в сборе; 9 – нагреватель; 10 – штуцер для подачи газа; 11 – трубопровод для откачки продифундировавшего газа

Испытания камеры заполнения показали, что температура разогрева камеры может достигать $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом давление газа может варьироваться до 100 атм. Типичное время непрерывной экспозиции мишеней под заданными давлением и температурой для наполнения внутренних полостей стеклянных сфер обычно составляет от 2 до 4 недель.

Вторым стендом, установленным в боксах ТОСУ-1, является система наполнения оболочек методом низкотемпературной перегонки (система НОМНТП, см. рис. 5,б), которая по конструкции аналогична системе первого стенда, но заполнение полимерных оболочек мишеней происходит под небольшим давлением при криогенных температурах.

Оболочка мишени крепится к капилляру и охлаждается определенным способом с помощью криорефрижератора до температур, при которых на внутренней стенке оболочки мишени при поступлении газовой смеси через капилляр появляется слой «льда» из изотопов водорода с монокристаллической структурой. Криорефрижератор стенда устанавливается во второй бокс системы ТОСУ-1, как показано на рис. 7, сверху через специальный фланец. На криоголовку закрепляется медный хладопровод, к которому прикрепляется сменная часть с переходниками для капилляров, термодатчиков, нагревателем и аблятором с расположенной внутри него криогенной мишенью [2].

Сборки мишеней после проверки и аттестации на стендах систем наполнений мишеней загружаются в переносной контейнер через порт на дне второго бокса и переносятся из «Фабрики мишеней» на площадку системы ТОСУ-2 лазерной установки.

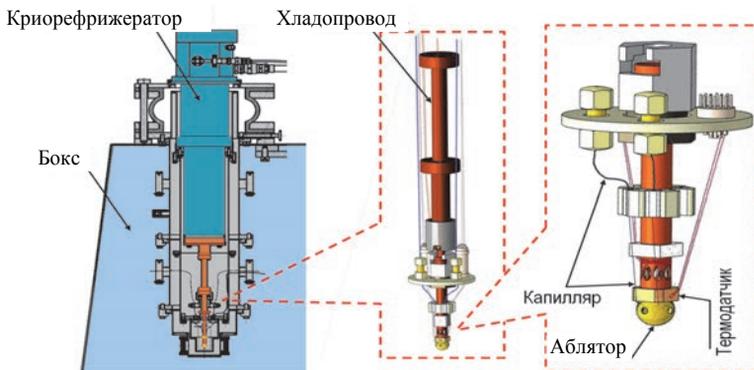


Рис. 7. Место установки и вид сборки с криогенной мишенью

При нормальных условиях эксплуатации стенов наполнения мишеней источниками поступления трития в объем перчаточных боксов могут являться:

- остаточный газ из коммуникаций стенов систем НСОМД или НОМНТП при их вскрытии в ходе монтажа/демонтажа (для снижения выхода трития в бокс предусмотрена возможность промывки коммуникаций систем водородом (протием) перед вскрытием);
- десорбция трития с внутренних стенок коммуникаций стенов НСОМД или НОМНТП при их вскрытии в ходе монтажа/демонтажа;
- диффузия трития через корпус урановых и ванадиевых источников трития и камеры заполнения CF (в системе НСОМД) при их нагреве (источники и камера оснащены дополнительной металлической оболочкой (второй рубеж защиты), откачиваемой в ходе нагрева источника).

Автоматизация системы ТОСУ-1 и СТРУНА

Контроль работы всех датчиков, управление функциональными элементами комплекса, а также контроль над автоматическими режимами работы системы ТОСУ-1 осуществляет СКУ комплексом «Фабрика мишеней». Автоматизированная система построена на основе модулей аналогового и дискретного ввода/вывода серии I-7000. Использование данных модулей позволяет строить распределенную систему по стандарту RS-485, объединяя расположенные на удаленном расстоянии функциональные узлы (насосы, клапаны, измерительные датчики и пр.).

Для управления СКУ создано рабочее программное обеспечение (РПО). Разработка РПО проведена с использованием инструментального программного пакета CRW-DAQ [3, 4], предназначенного для автоматизации экспериментальных установок и физических измерений. Разработанное РПО является сложной многопоточной системой, в терминологии пакета CRW-DAQ – «Daq-системой», работает в среде пакета CRW-DAQ и включает в себя несколько десятков файлов описания конфигураций и программ управления.

Структурно Daq-система разделена на подсистемы, каждая из которых отвечает за определенные задачи (рис. 8) и работает параллельно в отдельном потоке и изолированно в адресном пространстве, а взаимодействие между ни-

ми происходит через базу данных реального времени и обмен сообщениями. Иерархическая распределенная структура управления обеспечивает надежность и отказоустойчивость работы системы.

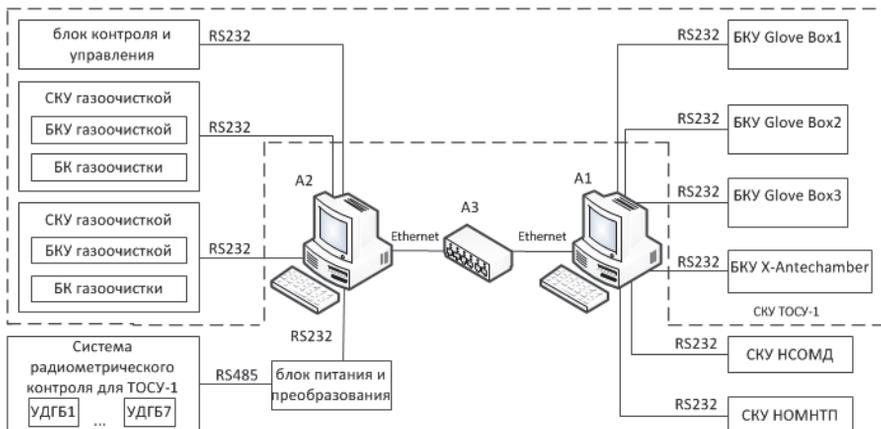


Рис. 8. Структура СКУ «Фабрика мишеней»: А1 – сервер производительный промышленный; А2 – компьютер встраиваемый; А3 – коммутатор сетевой; Ethernet – стандарт сетевого обмена данными; RS232, RS485 – стандарт обмена данными через последовательный порт; БК – блок контроля; БКУ – блок контроля и управления; СКУ – система контроля и управления; УДГБ – радиометр

ПО разработано в виде распределенной сетевой системы на основе протокола DIM [5, 6]. DIM (Distributed Information Management System) – это коммуникационная программная технология для создания систем управления в неоднородных (смешанных) средах, работающих на разных аппаратных и программных платформах. Таким образом, обеспечена возможность контроля и управления установкой с удаленного рабочего места (компьютера). Использование данной технологии позволяет разнести компьютер с основной системой, подключенной к аппаратуре (сервер), и пульт управления оператора (клиент) на разные компьютеры, расположенные в разных помещениях, а также запускать большое число клиентов с разными правами доступа к СКУ.

Графический интерфейс для управления системой реализован в виде активных мнемосхем. Основная мнемосхема на рис. 9 соответствует газовой схеме установки и содержит элементы для отображения состояния узлов системы и управления ими. В отдельные графические окна (рис. 10), доступ к которым возможен с главной мнемосхемы, вынесены кнопки включения алгоритмов автоматического управления системой, а также кнопки включения и контроля аварийных блокировок и системы уведомлений для предупреждения оператора при срабатывании блокировок.

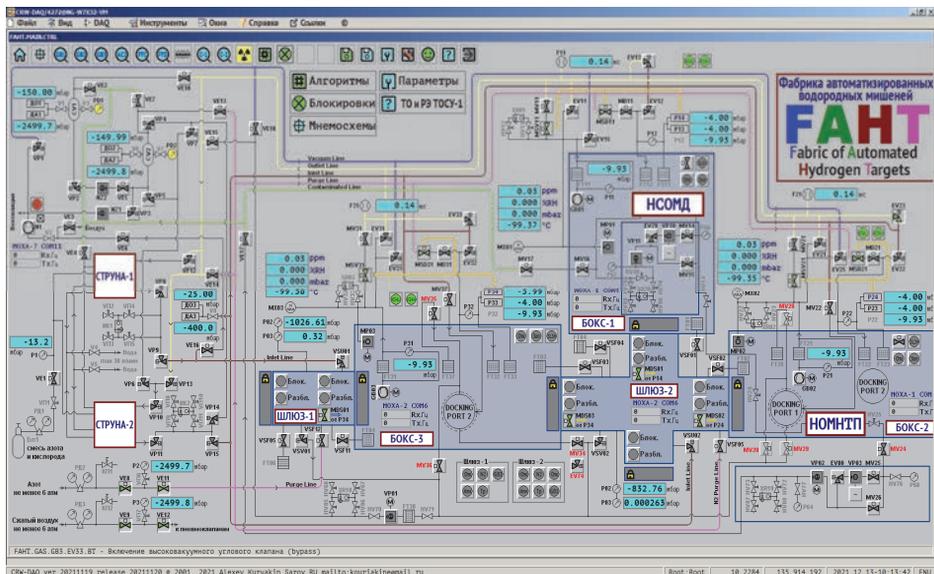


Рис. 9. Основной графический интерфейс системы управления

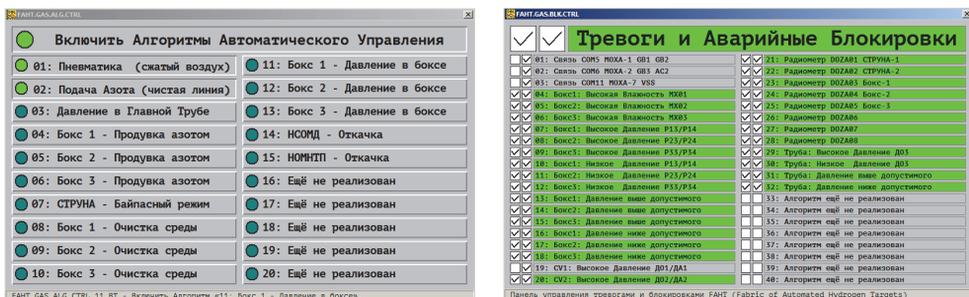


Рис. 10. Окна включения алгоритмов автоматического управления (слева), контроля и включения аварийных блокировок (справа)

Система ТОСУ-2

Тритиевая инфраструктура ТОСУ-2, подобная инфраструктуре «Фабрики мишеней», разработана непосредственно для безопасной работы с материалами, содержащими тритий, на рабочих площадках ИМЛУ. На рис. 11 показана структурная схема системы ТОСУ-2, которая состоит из системы тритиевой очистки с мониторингом трития, системы вакуумирования, сбора и циркуляции газовой среды и двух перчаточных боксов. Через первый бокс проходит шлюзовая камера, соединенная с камерой взаимодействия ИМЛУ. Внутри данного бокса через люк шлюзовой камеры должен осуществляться монтаж сборки микромишени, полученной из «Фабрики мишеней», к блоку с криостатом и системой наполнения оболочек через капилляр (НОЧК). Вторым бокс,

соединенный с первым боксом через герметичную дверцу, имеет шлюз и порт для переносного контейнера и предназначен в основном для процедур демонтажа мишеней сборок и утилизации остатков мишеней после их использования.

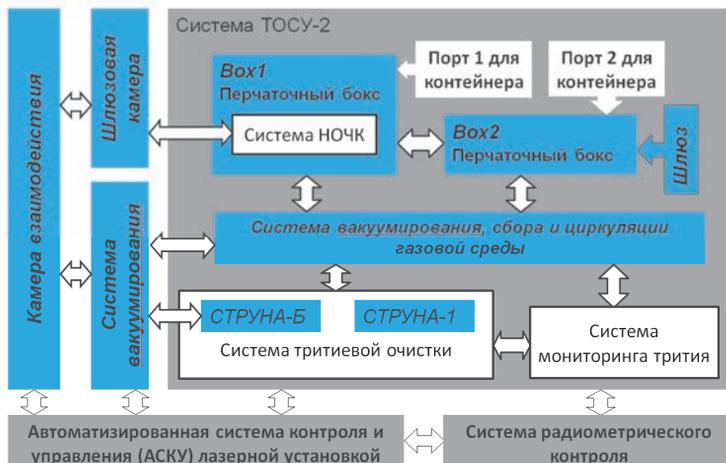


Рис. 11. Структурная схема системы ТОСУ-2

На рис. 12 показаны принципиальная газовакуумная схема и внешний вид системы НОЧК, которая служит для подачи требуемого количества дейтерий-тритиевой смеси (DT-смеси) в мишенную сборку, соединяемую с системой через клапан с дистанционным управлением. Система состоит из генератора (источника А1) DT-смеси на основе гидрида урана, датчика давления ВР1, одного технологического вентиля VP1 и трех электромагнитных клапанов VE1–VE3, управляемых дистанционно. Источник А1, как и все генераторы, предназначенные для работы с тритием, имеет дополнительный рубеж защиты, внутренняя полость которого соединена с титановым геттером ГТ для поглощения трития, продиффузировавшего через первую стенку ампулы с гидридом урана. Емкость источника А1 рассчитана на 5–10 заполнений мишеней.

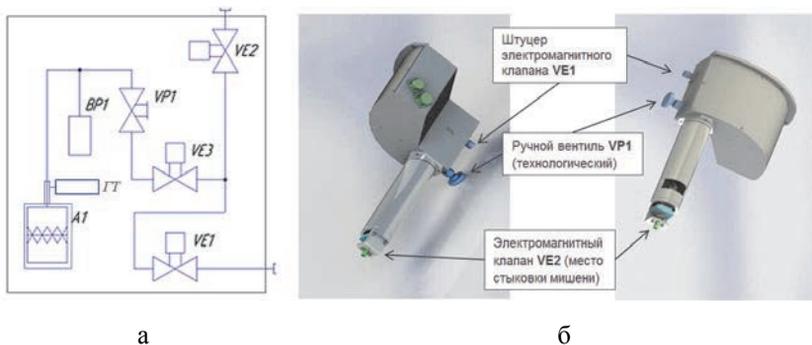


Рис. 12. Принципиальная газовакуумная схема (а) и вид (б) системы НОЧК: А1 – источник ($m(^{238}\text{U}) = 0,8 \text{ г}$); VP1 – угловой ручной вентиль; ВР1 – датчик давления (до 0,25 МПа); ГТ – титановый геттер; VE1–VE3 – электромагнитный клапан

Устройство НОЧК в первом боксе системы ТОСУ-2 закрепляется в единый блок с криостатом узла ввода криогенной мишени, который в дальнейшем посредством системы транспортировки и точного позиционирования мишени по каналу шлюзовой камеры через шиберный затвор перемещается в камеру взаимодействия установки лазерного термоядерного синтеза.

Предполагается следующая последовательность работы с системой НОЧК.

1) Из переносного контейнера, подсоединенного к первому боксу ТОСУ-2, мишенная сборка, предварительно подготовленная и проверенная на «Фабрике мишеней», переносится и монтируется к криостату и системе НОЧК через люк в шлюзовой камере.

2) После установки мишени проводится ее охлаждение криостатом и наполнение DT-смесью с постоянным мониторингом данных процессов с помощью диагностического оборудования.

3) При полной готовности криомишени открывается шиберный затвор, соединяющий узел ввода (шлюзовую камеру) с камерой взаимодействия, и мишенный блок опускается на позицию для последующего импульсного воздействия лазерными пучками.

4) После лазерного воздействия и проведения измерений в камере взаимодействия остатки мишенной сборки вновь поднимаются в шлюзовую камеру, где через люк в боксе происходит монтаж новой мишени или демонтаж системы НОЧК для последующей «заправки» DT-смесью на комплексе «Фабрика мишеней».

Разветвленная система вакуумирования, сбора и циркуляции газовой среды включает в состав инфраструктуры ТОСУ-2, кроме коммуникаций, еще четыре накопительных ресивера (суммарный объем до 15 м^3) и вакуумные посты. При этом система тритиевой очистки состоит из стандартного блока газоочистки (СТРУНА-1), который предназначен для очистки боксов, шлюзовой камеры с узлом ввода криомишени и одного из ресиверов (связанного с боксами), а также блока газоочистки с повышенной производительностью (СТРУНА-Б), который должен очищать газовую среду, накопленную в трех ресиверах, от системы вакуумирования ИМЛУ, и непосредственно камеру взаимодействия (объемом около 650 м^3) после проведения экспериментов в случае превышения в ней контрольных уровней ОА по тритию.

На рис. 13 показана принципиальная газовакуумная схема газоочистки большой производительности (СТРУНА-Б), состоящая из двух блоков: блока конвертации (БК) с четырьмя конвертерами на основе палладиевого катализатора (тип АПН) и дополнительного блока адсорбции (ДБА) с одиннадцатью адсорберами, три из которых могут насыщаться в замкнутом контуре до значений ОА, превышающих контрольные уровни для лабораторных помещений, и утилизироваться впоследствии. Ожидается, что данная газоочистка позволит очищать газовую среду в коммуникациях до уровня ОА не выше $5 \cdot 10^6 \text{ Бк/м}^3$.

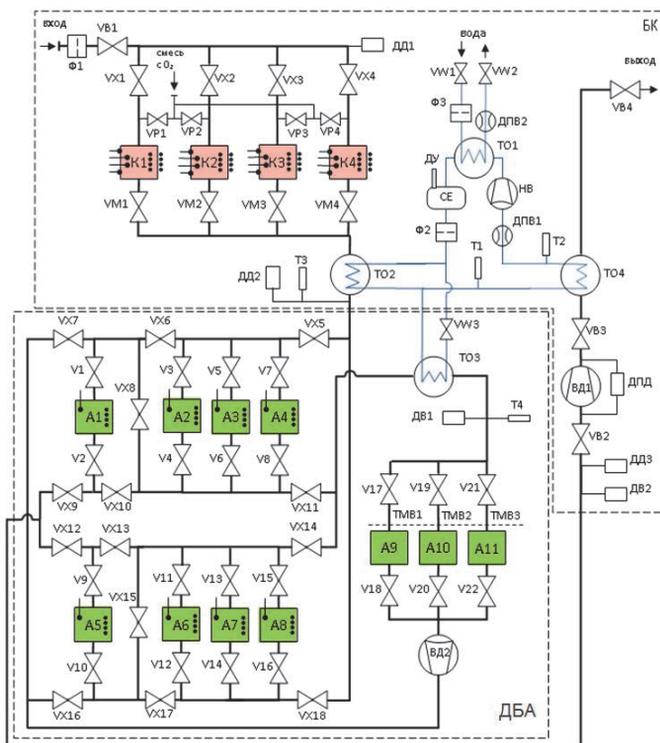


Рис. 13. Принципиальная газовакуумная схема газоочистки большой производительности СТРУНА-Б: Ф1 – воздушный фильтр; VB1–VB4 – вентиль с фланцем DN63; VX1–VX18 – вентиль с фланцем DN50; V1–V22 – вентиль с фланцем DN40; VW1–VW3 – вентиль водопроводный; VP1–VP4 – вентиль с цанговым соединением; ДД1–ДД3 – датчик давления; K1–K4 – конвертер с нагревателем; VM1–VM4 – вентиль с фланцем DN40; Ф2–Ф3 – водяной фильтр грубой очистки; ТО1–ТО4 – водяной теплообменник; T1–T4 – температурные датчики; ДПВ1–ДПВ2 – датчик потока воды; СЕ – резервуар для воды; НВ – насос водяной; ДУ – датчик уровня воды; ДВ1–ДВ2 – датчик влажности газа; А1–А8 – адсорбер с цеолитом и нагревателем; А9–А11 – адсорбер с цеолитом без нагревателя; ВД1–ВД2 – воздуходувка; ДПД – дифференциальный датчик давления; ТМВ1–ТМВ3 – тензометрический датчик веса

Основная часть инфраструктуры ТОСУ-2, кроме газоочистки большой производительности СТРУНА-Б, была изготовлена и испытана на производственной базе ООО «Дзержинскиммаш» (Россия) и в настоящее время монтируется в состав инфраструктуры ИМЛУ.

Следует отметить, что составные части тритиевой инфраструктуры располагаются в специальных помещениях, предназначенных для работы с тритием по II классу работ с открытыми источниками излучений, и все работы проводятся в соответствии с требованиями ОСПОРБ 99/2010 [7].

Заключение

Тритиевая инфраструктура для установки лазерного термоядерного синтеза, состоящая из двух отдельных систем ТОСУ-1 (на комплексе «Фабрика мишеней») и ТОСУ-2, разработана для обеспечения безопасного функционирования, обслуживания и постоянного снабжения тритиевой газообразной смесью специализированных стендов для наполнения оболочек мишеней, а также проведения радиометрического контроля газовой среды и утилизации радиоактивных отходов.

Система ТОСУ-1 на комплексе «Фабрика мишеней», как показали тестовые испытания, обеспечивает под автоматизированным управлением СКУ различные режимы очистки газовой среды от трития до уровня ОА не более $5 \cdot 10^5$ Бк/м³. При этом система мониторинга трития в боксах и технологических линиях работает в режиме реального времени и позволяет проводить учет баланса трития.

Система ТОСУ-2, совмещенная с коммуникациями лазерной установки термоядерного синтеза, должна обеспечивать очистку газовой среды боксов и ресиверов от тритийсодержащих примесей, а также отдельную очистку камеры взаимодействия, по предварительным расчетам, до безопасного уровня ОА не более $5 \cdot 10^6$ Бк/м³.

Список литературы

1. Установка радиометрическая УДГБ-01. Руководство по эксплуатации ФВКМ.412123.003РЭ // НПП «Доза».
2. Изгородин В. М., Соломатина Е. Ю., Пепеляев А. П., Рогожина М. А., Осетров Е. И. Наполнение полистирольной микросферы изотопами водорода с последующим замораживанием // Сб. докл. 14-й науч.-техн. конф. IHISM-2015. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2015. С. 416.
3. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2006612848 от 10.08.2006 г. «Программа для автоматизации физических измерений и экспериментальных установок» (CRW-DAQ) / А. В. Курякин, Ю. И. Виноградов.
4. Курякин А. В., Виноградов Ю. И. Программное обеспечение автоматизированных измерительных систем в области тритиевых технологий // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 80–90.
5. Distributed Information Management System [Electronic resource]. – <https://dim.web.cern.ch/dim>.
6. Gaspar C., Dönszelmann M., Charpentier Ph. DIM, a portable, light weight package for information publishing, data transfer and inter-process communication // Computer Phys. Commun. 2001. Vol. 140, Issues 1–2. P. 102–109.
7. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности. ОСПОРБ 99/2010.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_223

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси методами хроматографии и гиперсорбции. Обзор

М. Б. Розенкевич¹, А. Н. Перевезенцев²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва

²Центр передовых тритиевых технологий, Научный центр Калхам,
Великобритания

rozenkev@mail.ru

Проведен анализ различных методов разделения газовой смеси изотопов водорода при высокой концентрации трития в ней. На основе анализа делается заключение о круге задач, решение которых целесообразно проводить с использованием разделительных установок, использующих изотопные эффекты в рабочих системах «водород – твердая фаза». Рассматриваются термодинамические характеристики для двух типов сорбентов, взаимодействие водорода с которыми проходит по физическому или химическому механизму. Приводятся экспериментальные данные по эффективности разделения тритийсодержащих изотопных смесей водорода методами вытеснительной хроматографии, короткоциклового адсорбции, противоточным гиперсорбционным методом, в том числе в секционированной колонне.

Введение

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси предъявляет особые требования к участвующим в процессе разделения веществам с точки зрения их радиационной устойчивости. С учетом этого наиболее подходящими являются технологии, использующие в процессе разделения в качестве рабочего вещества водород или его комбинацию с устойчивой к радиационному воздействию трития твердой фазой. К числу первых относятся низкотемпературная ректификация и термодиффузия водорода,

вторые основаны на адсорбционном взаимодействии водорода с материалами, поглощающими водород.

В табл. 1 приведены значения однократных разделительных эффектов, характерные для этих трех методов. Заметим, однако, что масштабы потоков водорода, которые могут быть переработаны по этим технологиям, отличаются на несколько порядков величины.

Таблица 1

Значения коэффициентов разделения α для изотопных смесей протий-тритий при ректификации водорода, в процессе его термодиффузии и изотопном обмене с твердой фазой

Метод разделения	Диапазон рабочих температур, К	α
Ректификация водорода	21–23	2,19–1,95 [1]
Термодиффузия водорода	278–973	1,15 [2]
Обмен с твердой фазой	77–298	1,10–2,50 [1]

Первая в мире крупномасштабная установка ректификации водорода была пущена в эксплуатацию в 1954 г. в Советском Союзе в г. Чирчике [3]. Установка была предназначена для получения дейтерия с последующим его превращением в тяжелую воду. При создании установки был решен целый ряд сложнейших технических проблем. Одной из главных была задача глубокой очистки водорода прежде всего от кислорода (до остаточной концентрации 10^{-9} – 10^{-10} об. доли). Впоследствии эта технология стала основной при производстве тяжелой воды для нужд СССР (г. Днепродзержинск). Позднее (1972 г.) во Франции (г. Гренобль) начала свою работу построенная компанией «Зульцер» (Швейцария) установка ректификации водорода, предназначенная для детритизации тяжеловодного замедлителя исследовательского ядерного реактора [4]. Установка позволяла извлекать из тяжелой воды около 20 г трития в год, поддерживая его концентрацию в воде реактора около 2 Ки/кг. Для этого поток водорода в разделительной колонне составлял более 40 $\text{нм}^3/\text{ч}$. Наконец, в 1987 г. в Канаде (г. Дарлингтон) была пущена в эксплуатацию значительно более крупная установка ректификации, которая при потоке перерабатываемого водорода в несколько сотен $\text{нм}^3/\text{ч}$ позволяла извлекать из тяжелой воды энергетических тяжеловодных реакторов CANDU около 2,5 кг трития ежегодно [5]. В последующие годы менее масштабных установки ректификации водорода для обращения с тритийсодержащим водородом были созданы и эксплуатировались в разных странах мира [6–9]. То есть эта технология достаточно хорошо освоена. Однако ее применение возможно при условии относительно больших потоков водорода, так как даже при небольшом диаметре разделительной колонны (1,5–2,0 см) необходимо использовать поток водорода в несколько сотен литров в час.

Напротив, метод термодиффузии может быть использован для решения задач переработки небольшого (несколько литров в год) количества высокоактивных отходов трития, образующихся, например, при синтезе меченых тритием соединений или при изучении поведения трития в конструкционных материалах. Например, в [10] проведен расчет термодиффузионной колонны

диаметром 13 мм и высотой 2 м, которая при потоке питания 250 см³/ч с концентрацией трития 50 ат. % позволяет получать около 100 см³/ч продукта с концентрацией трития 98 ат. %.

Процессы разделения на основе равновесного взаимодействия водорода с твердой фазой, которые в многоступенчатом варианте реализуются с использованием хроматографических или гипертесорбционных установок, по своей производительности занимают промежуточное положение между ректификацией и термодиффузией, но именно такой масштаб разделительных установок требуется в большинстве лабораторий, имеющих дело с изотопными смесями водорода с большой концентрацией трития. Поэтому основное внимание в этом обзоре будет уделено именно таким системам.

Термодинамические характеристики процессов разделения изотопов водорода в системах с твердой фазой

Твердая фаза, участвующая в процессах разделения, бывает двух типов:

– сорбенты с развитой поверхностью, на которых процесс адсорбции проходит по физическому механизму. К ним относятся оксиды алюминия и кремния, а также различные молекулярные сита. Поскольку химическая связь в молекуле водорода не рвется, изотопный обмен представляет собой процесс фазового изотопного обмена (ФИО) в системе «водород в газовой фазе – водород, сорбированный на поверхности»;

– специфические сорбенты на основе палладия, его сплавов и других интерметаллических соединений (ИМС) в виде мелкодисперсных порошков или композитов, на которых происходит процесс хемосорбции. Поскольку в процессе хемосорбции химическая связь в молекуле водорода разрывается, этот обмен относится к процессам химического изотопного обмена (ХИО).

Следует обратить внимание на одно принципиальное различие процессов разделения на этих сорбентах. На сорбентах первого типа реакция гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) молекул водорода, записанная, например, для смеси протия и трития как



не протекает, следовательно, в ходе разделительного процесса не изменяется молекулярный состав газовой смеси. Вследствие отсутствия диссоциации молекул водорода при физической адсорбции на поверхности сорбента из бинарной смеси протия и трития в зависимости от ее состава может происходить сорбция трех видов пар молекул: H₂ и HT, HT и T₂, H₂ и T₂. Следовательно, изотопное равновесие будут характеризовать три коэффициента разделения $\alpha_{\text{H}_2\text{-HT}}$, $\alpha_{\text{HT-T}_2}$, $\alpha_{\text{H}_2\text{-T}_2}$, связь между которыми может быть записана следующим образом:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{-T}_2} = \alpha_{\text{H}_2\text{-HT}} \cdot \alpha_{\text{HT-T}_2} \quad (2)$$

Еще одна особенность изотопного обмена при физической сорбции водорода заключается в том, что, в отличие от металлов и ИМС, в таких системах на поверхности сорбента, как правило, не протекает процесс орто-пара-конверсии водорода и поэтому наблюдается селективность сорбента по отношению к спиновым изомерам водорода. При этом следует отметить, что для трития и дейтерия разница между нормальным при комнатной температуре и равновесным при данной температуре орто-пара-составом становится заметной при температуре ниже 50 К, а у протия равновесное содержание орто-формы уменьшается примерно на 50 % (от 75 %) уже при азотной температуре. Для примера приведем значение коэффициента разделения для пары пара-орто-протий, полученного на цеолите NaX при температуре 77 К–1,28 [11], причем пара-протий концентрируется в газовой фазе. Это является причиной того, что однократные разделительные эффекты в изотопных смесях с пара-водородом больше, чем с орто-водородом. Например, для смеси H₂–T₂ коэффициенты разделения при адсорбции на оксиде алюминия при температуре 77 К и давлении около 0,03 МПа для орто-формы $\alpha = 2,81$, а для пара-формы $\alpha = 3,86$ [12].

Отечественные синтетические цеолиты, как правило, содержат добавки оксида железа, на котором может протекать орто-пара-конверсия. Поэтому при изотопном обмене молекул протия с любыми другими молекулярными формами молекул водорода, которые всегда являются более тяжелыми и лучше сорбируются, использование таких сорбентов приводит к увеличению α , особенно при температуре ниже 77 К. Наоборот, при обмене несимметричных молекул с молекулой трития орто-пара-конверсия будет снижать α , особенно при температуре ниже 50 К. Наиболее отчетливо это показано в обзоре работ по определению коэффициентов разделения изотопов водорода на цеолитах [13]: при определении коэффициента разделения при адсорбции на цеолите NaA при температуре 48 К для смесей H₂–HT и D₂–DT определены коэффициенты разделения 4,7 и 1,9, а при температуре 22–25 К – 69 и 4,3 соответственно.

Следует отметить, что значения коэффициентов разделения изотопов водорода при адсорбции на цеолитах при сопоставимых температурах значительно превышают значения, характерные для адсорбции на Al₂O₃, SiO₂, активированном угле (табл. 2 [12]). Отметим, что при указанном в таблице давлении достигается такое заполнение сорбента, при котором дальнейшее увеличение давления не оказывает влияния на коэффициент разделения.

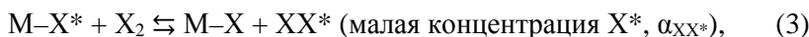
Таблица 2

Значения коэффициентов разделения для изотопной смеси H₂–D₂ (в скобках для H₂–T₂) нормального орто-пара-состава на разных адсорбентах при температуре 77 К

Сорбент	Давление, МПа	Коэффициент разделения
Цеолит NaX	0,1	2,07(2,57)
Al ₂ O ₃	0,026	1,54
SiO ₂	0,040	1,36
Активированный уголь	0,1	1,20

Из сравнения значения коэффициента разделения для системы протий – тритий для цеолита NaX с аналогичной величиной для низкотемпературной ректификации водорода (см. табл. 1) следует, что с термодинамической точки зрения даже при более высокой температуре цеолиты имеют преимущество по сравнению с ректификацией. При этом, разумеется, следует иметь в виду, что процесс разделения с использованием сорбентов, как правило, периодический, а емкость сорбентов по отношению к водороду не превышает сотен см³/г.

Для адсорбентов второго типа, у которых сорбция водорода сопровождается разрывом химической связи в молекуле и образованием гидридов, этот процесс можно представить уравнениями химических реакций



В этих уравнениях M – гидридообразующий металл или ИМС; XX* – пара отличающихся изотопов водорода (в отличие от других металлов и ИМС, для палладия и титана X* – более тяжелый изотоп водорода, так как при равновесии гидридообразования тяжелый изотоп водорода концентрируется в газовой фазе).

В ряде работ [11, 14–16] показано, что значения коэффициентов разделения изотопов водорода при использовании металлов и ИМС в широком диапазоне температур удовлетворительно согласуются с результатами расчета квантово-статистическим методом с использованием для гидрида модели гармонического осциллятора. Для этого расчета необходимо иметь значения частот колебания связи M–X в гидридной фазе хотя бы для одного из изотопов водорода. Тогда значение коэффициента разделения, например, для реакции (3) можно рассчитать по уравнению

$$\alpha_i = \frac{\left\{ \frac{U_{XX^*}}{U_{XX}} \cdot \frac{(1 - \exp - U_{XX})}{(1 - \exp - U_{XX^*})} \exp \left[-1/2 \cdot (U_{XX^*} - U_{XX}) \right] \right\}}{\left[\frac{(1 - \exp - U_{M-X})}{(1 - \exp - U_{M-X^*})} \right]^3 \exp \left[-1/2 \cdot (U_{M-X} - U_{M-X^*}) \right]^3}, \quad (5)$$

в котором U_i – приведенная температура, определяемая по уравнению $U_i = \frac{hc\omega_i}{kT}$, где h и k – постоянные Планка и Больцмана, c и T – скорость света и температура, ω_i [см⁻¹] – собственная частота колебания соответствующих молекул.

Из уравнения (5) следует, что для оценки коэффициента разделения необходимо знать только частоты колебания молекул. В табл. 3 приведены коэффициенты разделения для изотопной смеси протий – тритий в области малых концентраций трития (α_{HT}) для ряда металлов и ИМС.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов разделения α_{HT} для разных гидридообразующих сорбентов

Гидрид металла или ИМС	ω_{M-H} , см^{-1}	α_{HT} расчетное		α_{HT} экспериментальное	
		$T = 173\text{K}$	$T = 273\text{K}$	T	α_{HT}
$\text{PdH}_{0,4}^*$	476	6,67	–	273	2,93
TiH_2^*	828	1,32	1,67	623	1,49
VH_2	1217	5,64	–	273	1,91
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,6}$	1070	2,62	1,21	195	2,04
ZrNiH_3	1056	2,43	1,16	300	1,05
NiMnH_2	1172	4,48	1,66	313	1,37
$\text{TiVH}_{4,5}$	1115	3,31	1,39	313	1,18

* Выше уже указано, что в этих системах тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что использование в качестве адсорбентов металлов и ИМС уже при температуре 173 К обеспечивает гораздо более высокие значения коэффициентов разделения по сравнению с сорбентами первого типа. Вследствие того, что образование гидридов сопровождается протеканием реакции ГМИО водорода, это обуславливает концентрационную зависимость коэффициента разделения. При этом предельные значения коэффициентов разделения, например, изотопной смеси протий – тритий для областей малого (α_{HT}) и высокого (α_{TH}) содержания трития в соответствии с уравнениями реакций (3), (4) связаны между собой простым выражением

$$\alpha_{TH} = \alpha_{HT} \cdot \frac{4}{K_{HT}}, \quad (6)$$

в котором K_{HT} – константа равновесия реакции гомолекулярного изотопного обмена. При температуре 300 К константа равновесия этой реакции равна 2,579*. Это означает, что при 300 К коэффициент разделения для области высокой концентрации трития в 1,55 раза будет выше коэффициента разделения в области малой его концентрации. Таким образом, для системы водород – палладий в многоступенчатом процессе разделения изотопной смеси протий – тритий коэффициент разделения будет увеличиваться по мере увеличения концентрации трития в смеси. Значение коэффициента разделения при любой концентрации трития α_{HT} можно определить по уравнению

* Температурную зависимость константы равновесия реакции ГМИО для тритийсодержащей

смеси изотопов водорода можно рассчитать по уравнению $\ln K_{XX^*} = \sum_{n=0}^4 a_n \left(\frac{300}{T} \right)^n$ [16, с. 35]

со следующими коэффициентами a_n :

Изотопная смесь	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4
$\text{H}_2\text{-T}_2, K_{HT}$	1,47751	–0,36356	–0,33119	0,20811	–0,04410

$$\alpha_{\text{HT}} = \frac{\frac{4}{K_{\text{HT}}} + 2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]}}{1 + 2 \frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]}} \alpha_{\text{HT}}, \quad (7)$$

рассчитывая отношение концентраций H_2 и HT с использованием уравнения

$$[\text{T}] \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]} \right)^2 - (0,5 - [\text{T}]) \cdot \left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{HT}]} \right) - \frac{1 - [\text{T}]}{K_{\text{HT}}} = 0, \quad (8)$$

в котором $[\text{T}]$ [ат. доля] – концентрация трития в газовой фазе.

Разделение изотопных смесей водорода методом хроматографии

Изотермы адсорбции протия и дейтерия на палладии были измерены уже в конце 1930-х гг., а в 1950-х гг. Е. Глюкауф, очевидно, впервые применил метод газовой хроматографии для разделения протия и дейтерия, используя гидрид палладия, характеризующийся большим термодинамическим изотопным эффектом сорбции водорода [17]. В колонке диаметром 8 мм и высотой 44 см, заполненной асбестом с нанесенным на него палладиевой чернью, при использовании в качестве вытеснителя протия из смеси примерно 50 об. % протия с дейтерием был получен практически чистый (99,5 %) дейтерий. С этого момента хроматографический метод начали использовать для разделения изотопных смесей водорода в различных вариантах его проведения (фронтальном, проявительном, вытеснительном) как для получения изотопно обогащенных продуктов, так и для аналитических целей. Наибольшее распространение для разделения изотопных смесей водорода получил вытеснительный метод, суть которого поясняет рис. 1.

В этом методе разделение компонентов бинарной газовой смеси $A + B$ осуществляется за счет движения компонентов смеси вдоль колонки в условиях их многоступенчатого вытеснения из адсорбента веществом с большей сорбционной способностью (компонентом C , см. рис. 1). В ходе этого процесса компонент с меньшей сорбционной способностью опережает партнера смеси и первым выходит из колонки.

Систематическое исследование хроматографического разделения изотопной смеси протия и дейтерия с целью сравнения эффективности процесса разделения при использовании двух методов – вытеснительной (в том числе и самовытеснительной, т. е. без использования дополнительного вытеснителя) и фронтальной хроматографии – проведено в работе [18]. В составе экспериментальной установки четыре хроматографические колонки. Внутренний диаметр каждой из них 3,0 мм, длина 70 см, в качестве адсорбента использован порошок палладия со средним размером гранулы 350 мкм в количестве

10 г. Максимальная адсорбционная емкость каждой колонки по водороду 720 нсм^3 . Перед началом экспериментов сорбент в колонках активировали путем выдерживания при температуре $220 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в токе аргона и затем при той же температуре в течение 1 ч в вакууме. Затем исходная смесь изотопов водорода подается в первую колонку. В работе использовали четыре исходные смеси протия с дейтерием с разной концентрацией дейтерия – от природной до 50 ат. %.

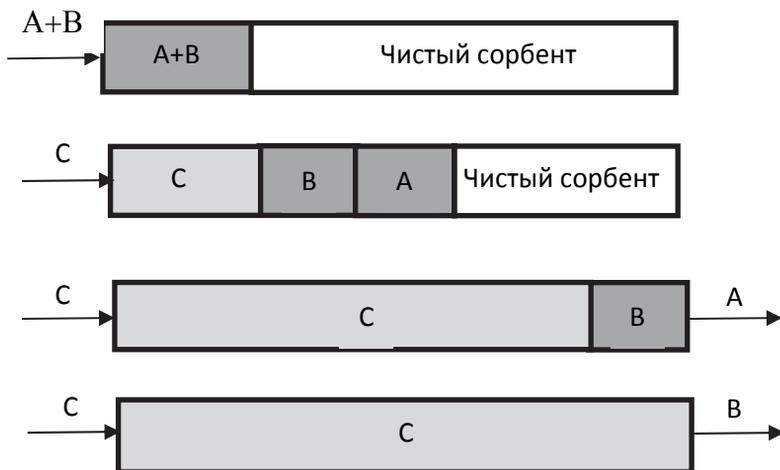


Рис. 1. Принципиальная схема процесса вытеснительной хроматографии

Для пояснения принципа работы установки на рис. 2 приведена упрощенная схема, в состав которой включены две последовательно работающие колонки.

В режиме самовытеснительной хроматографии методика работы была следующей. Нужно количество исходной изотопной смеси из емкости 1 при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ вводили в первую колонку при закрытом кране на выходе из нее. При этом из-за предпочтительной адсорбции на Pd протия на выходе из колонки образуется зона, обогащенная дейтерием (затемненная зона на рис. 2,а). После полного заполнения колонки водородом ее нагревали до температуры $220 \text{ }^\circ\text{C}$, краны на выходе колонки устанавливали в положение, позволяющее направить десорбирующийся газ в находящуюся при температуре $30 \text{ }^\circ\text{C}$ соседнюю колонку. При этом степень разделения исходной смеси увеличивается (рис. 2,б).

Эту процедуру повторяли до тех пор, пока концентрация дейтерия в головной фракции десорбирующегося газа не достигнет заданной величины (рис. 2,в). После достижения заданной степени разделения смеси обогащенный продукт перепускают в емкость 2 (рис. 2,г), а колонку готовят к повторной процедуре разделения изотопной смеси. Полученные экспериментальные данные показали, что при исходной концентрации дейтерия 5 ат. % концентрация дейтерия в максимуме десорбционного пика достигает 50 ат. % при шестикратном цикле сорбция/десорбция и не изменяется, если число циклов увеличивается до 12.

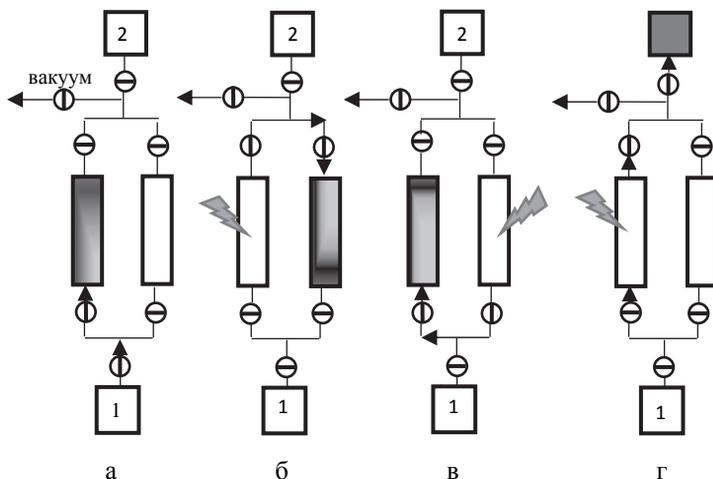


Рис. 2. Принципиальная схема установки для разделения смеси изотопов водорода в системе протий–дейтерий вытеснительным и фронтальным методами хроматографии

В варианте вытеснительной хроматографии в качестве газа-вытеснителя использовали водород. Нужное количество изотопной смеси вводили в колонку с чистым подготовленным сорбентом при температуре 30 °С. Затем в колонку начинали подачу природного водорода, а выход колонки соединяли с продуктовой линией. Головная фракция выходящего из колонки газа, обогащенная дейтерием, поступает на анализ. В этом режиме при исходном содержании дейтерия в смеси 5 ат. % на выходе колонки удается получить изотопную смесь с концентрацией дейтерия около 65 ат. %, а при исходной концентрации дейтерия 55 ат. % – практически чистый дейтерий.

При исследовании эффективности разделения методом фронтальной хроматографии в первую колонку при температуре 30 °С непрерывно подают газовую смесь с известным изотопным составом. Когда давление в колонке начинает расти, поток выходящего газа направляется по циркуляционной линии в следующую колонку. Обогащенный дейтерием продукт отбирают на выходе после всех четырех колонок. Выходные концентрационные зависимости для этого метода хроматографического разделения качественно повторяют данные, полученные в варианте вытеснительной хроматографии.

Учитывая, что на палладии как сорбенте эффективно проходит реакция ГМИО, во всех исследованных вариантах разделения в выходящей после колонок газовой смеси распределение изотопологов водорода было равновесным. Для сравнения методов использовали степень разделения K :

$$K = \frac{(x_D/x_H)_{\text{Вых}}}{(x_D/x_H)_{\text{Вх}}} \quad (9)$$

и степени извлечения R , рассчитанную как отношение количества дейтерия во фракции, собранной как продукт, к его количеству в первоначально введенной смеси. При этом продуктом считали изотопную смесь при условии

$$\frac{x_{\text{ДВЫХ}} - x_{\text{ДВХ}}}{x_{\text{ДВЫХ}}} \geq 0,05. \quad (10)$$

В табл. 4 сравниваются параметры процесса разделения при использовании одной хроматографической колонки и $x_{\text{ДВХ}} = 5$ ат. % .

Таблица 4

Сравнение значений К и R при разделении смеси протий – дейтерий $x_{\text{ДВХ}} = 5$ ат. % в одной колонке при температуре сорбции 30 °С

Метод разделения	[D] _{max} в продукте, ат. доля	Степень разделения К	Степень извлечения R, %
Самовытеснительный	0,227	5,6	14,0
Вытеснительный	0,652	35,6	83,7
Фронтальный	0,683	40,9	41,7

Из табл. 4 видны преимущества метода вытеснительной хроматографии для выделения небольших количеств дейтерия (с точки зрения авторов, и трития) из газовой смеси изотопов водорода.

Наиболее масштабное практическое применение для разделения тритий-содержащих газовых смесей вытеснительная хроматография нашла в тритиевом заводе реактора JET (JET Active Gas Handling System, AGHS) [19]. Основными элементами установки являются четыре хроматографические колонки, каждая из которых состоит из двух термостатируемых трубок длиной 2,7 м с внутренним диаметром 3,4 см. В колонки в качестве сорбента загружен порошок палладия, нанесенный на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (18–20 масс. % Pd). Емкость всех четырех колонок по протию составляет около 14 кПа·м³, а по дейтерию – около 13 кПа·м³ (при температуре 50 °С и давлении 0,1 МПа). Для сорбции и хранения изотопов водорода, включая протий как газ-вытеснитель, используются четыре урановых контейнера. Контроль за получаемыми продуктами процесса разделения проводится с использованием комбинации в качестве детекторов катарометра и ионизационной камеры. Подготовка колонок для проведения разделения смеси изотопов водорода проводится за счет их продувки потоком гелия при температуре 320 К. Присутствие водорода в потоке гелия контролируется с использованием термопар, которые фиксируют повышенные температуры, возникающие за счет теплоты сорбции водорода на палладию.

После заполнения подготовленной колонки разделяемой изотопной смесью (объем сорбируемой порции составляет 20–25 ндм³) проводят цикл ее разделения путем подачи в колонку с сорбированной смесью потока протия в качестве газа-вытеснителя. Разделение продолжается до тех пор, пока промежуточные фракции и продукты не выйдут из колонны в следующей последовательности:

- «чистый гелий»,
- промежуточная фракция He + T₂,
- «чистый тритий» (T₂),
- промежуточная фракция T₂ + DT + D₂,

- «чистый дейтерий» (D_2),
- промежуточная фракция $D_2 + DN + H_2$,
- «чистый тритий».

Полный цикл разделения, включающий последующую регенерацию колонки, занимает около 8 ч. Четыре хроматографические колонки системы разделения позволяют за 24 ч переработать около 250 л изотопной смеси.

Описанная хроматографическая система разделения тритийсодержащих изотопных смесей водорода в ходе проведения на реакторе JET экспериментов DTE1 с дейтерий-трیتیевой плазмой и последующей детритизации плазменной камеры была использована более 160 раз, при этом тритий, пригодный для повторного использования в реакторе, был получен не менее 40 раз. В ходе этих экспериментов качество полученных трития и дейтерия значительно превышало установленные требования (табл. 5).

Таблица 5

Качество продуктов хроматографического разделения на установке тритиевого завода реактора JET

Изотоп как продукт	Тритий	Дейтерий	Тритий
Концентрации примесей: норматив/достигнуто			
Дейтерий	<1*/0,17	>98/99,7	<0,25/0,13
Тритий	<0,5/0,03	<1/0,01	>98/99,96

* Первая цифра – требования к продукту, вторая – качество полученного продукта.

Подводя итог данного раздела, отметим, что приведенные данные свидетельствуют о том, что метод вытеснительной хроматографии с использованием сорбентов на основе палладия, с одной стороны, является эффективным методом разделения изотопных смесей водорода, в том числе и при высокой концентрации трития в них, однако, с другой стороны, обладает недостатком, связанным с периодичностью процесса разделения, ограничивающей его производительность.

Разделение изотопных смесей водорода методами короткоциклового адсорбции

В качестве возможного варианта увеличения производительности методов разделения изотопов водорода в системе *газ – твердое тело* заслуживают внимания работы, направленные на использование для этого методов короткоциклового адсорбции [20–23]. Эти методы уже достаточно давно используются для разделения газовых смесей, в частности для выделения азота или кислорода из воздуха. Работы по использованию этого метода для разделения изотопов водорода наиболее активно проводятся в Национальной лаборатории в Саванна-Ривер [21]. Рассматриваются возможности использования для этого двух разновидностей метода: адсорбции при переменном давлении (Pressure

Swing Adsorption – PSA) и адсорбции при циклировании температуры (Thermal Cycling Adsorption Process – TCAP). Принципиальная схема установки с использованием этих методов на примере разделения смеси азот – кислород приведена на рис. 3.

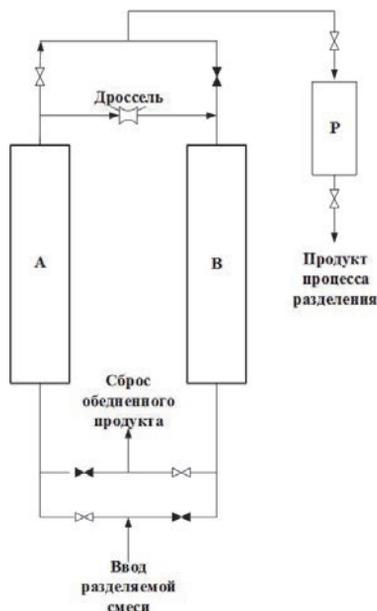


Рис. 3. Принципиальная схема разделительной установки, работающей по методу циклической адсорбции

В состав установки входят два адсорбера А и В, заполненные селективным для одного из компонентов сорбентом, ресивер Р, дроссель, соединяющий адсорберы, и система запорной арматуры. PSA процесс проводится следующим образом. На первой стадии в адсорбер А напускают при повышенном давлении воздух. Газ, покидающий этот адсорбер и обогащенный плохо сорбируемым компонентом, собирается в ресивере. В это же время давление в адсорбере В понижается, и газ, обедненный целевым компонентом, сбрасывается. При этом одновременно в него через дроссель частично перепускается газ из адсорбера А и дополнительно вытесняет сорбированный компонент. На второй стадии разделяемая газовая смесь напускается при повышенном давлении в адсорбер В, а в адсорбере А давление понижается, обедненный газ десорбируется и сбрасывается. Операционный цикл занимает от 5–10 секунд до нескольких минут и многократно повторяется.

Разделение газовой смеси методом TCAP проводится аналогичным образом, но переключение режимов сорбция/десорбция осуществляется за счет изменения температуры, а не давления. При этом, однако, длительность разделительного цикла значительно увеличивается вследствие тепловой инерционности колонн. С этой точки зрения метод PSA имеет преимущество. Тем не менее, при разделении изотопных смесей водорода, содержащих тритий, необходимость дополнительной очистки газа из регенерируемого адсорбера

накладывает ограничения на применение метода PSA. Поэтому чаще для решения таких задач применяется метод ТСАР. При этом большое внимание уделяется механической прочности адсорбента при многократных циклах сорбции и десорбции водорода и резких изменениях температуры [22, 23].

Принципиальная схема, приведенная на рис. 3, пригодна только для разделения бинарной изотопной смеси водорода. Разделение смесей, содержащих все три изотопа, требует использования каскадной схемы, состоящей из двух или нескольких разделительных ступеней. Различные варианты реализации таких процессов приведены в [24, 25]. Заметим, однако, что использование метода короткоциклового адсорбции в практике разделения тритийсодержащих изотопных смесей водорода в настоящее время все еще находятся на стадии разработки, а не широкого применения.

Разделение изотопных смесей водорода гиперсорбционным методом

Недостатком рассмотренных выше хроматографических методов является периодический режим процесса разделения. Непрерывный противоточный процесс разделения в системе *твердое тело – водород* можно реализовать при использовании противоточных установок, в которых противоток обменивающихся фаз осуществляется за счет перемещения твердой фазы под действием силы тяжести вниз по колонне навстречу потоку водорода. В качестве узлов обращения потоков в таких установках используются: внизу – обогреваемый десорбер водорода, вверху – охлаждаемый адсорбер. Такой противоточный процесс разделения в литературе называют *гиперсорбционным*. Основные трудности в его реализации заключаются, во-первых, в организации равномерного перемещения твердой фазы в колонне и, во-вторых, возврате твердого сорбента из десорбера в адсорбер. При этом при длительной непрерывной работе установки неизбежно возникают проблемы, связанные с истиранием движущегося в колонне сорбента.

В литературе имеется информация о практической реализации такого процесса при разделении изотопной смеси протий – дейтерий с использованием в качестве сорбентов активированного угля [26], силикагеля [27] и гранулированного палладиевого сорбента [28]. Сравнение эффективности процесса разделения, достигнутой в этих работах, проведено в табл. 6. Из таблицы видно, что наиболее эффективно разделение изотопной смеси в противоточной колонне проходит при использовании в качестве сорбента гранулированного палладия: процесс протекает при комнатной температуре и характеризуется достижением максимальной степени разделения.

Таблица 6

Разделение изотопов водорода в гиперсорбционных колоннах [15]

Адсорбент	Изотопная смесь	T, °C	Поток H ₂ кмоль/м ² ·ч	Размеры колонны, м		Степень разделения
				высота	диаметр	
Pd	H ₂ -HD	21	1,8	0,2	0,015	>122
SiO ₂	H ₂ -D ₂	-196	3,0	2,0	0,02	56
C	H ₂ -D ₂	-187	2,5–12,6	0,46	0,038	42

Тем не менее, проблемы в организации противоточного движения твердого тела и газа в условиях гиперсорбционного процесса ограничивают возможные перспективы использования этого метода. Поэтому в качестве альтернативы было предложено оригинальное техническое решение, в соответствии с которым разделительная колонна разбивается на секции определенной высоты, сорбент в секциях неподвижен, а для имитации противоточного движения газа и твердой фазы узлы обращения потоков последовательно перемещаются относительно разделительных секций колонны [29, 30]. Схема одной из реализованных установок, работающей с использованием этого принципа организации противотока, представлена на рис. 4. Установка может работать как в непрерывном, так и периодическом режимах. В разных вариантах такой установки число разделительных секций, заполненных таблетированной палладиевой чернью с размером элемента 0,5–1 мм, изменялось от 5 до 12.

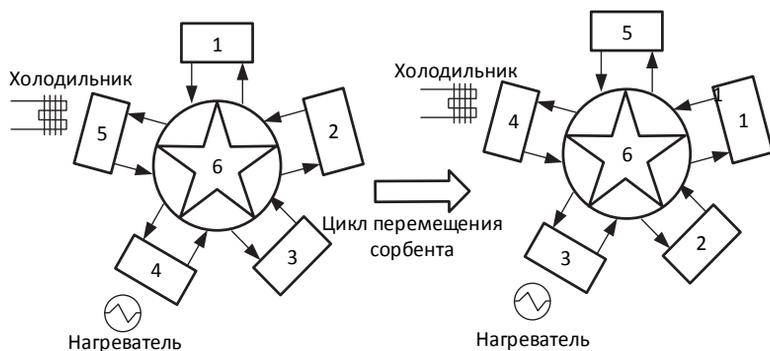


Рис. 4. Принципиальная схема секционированной разделительной установки: 1–5 – секции колонки с сорбентом, 6 – распределительное устройство

В табл. 7 приведены данные по эффективности разделения различных изотопных смесей водорода с использованием секционированных колонн, заполненных палладиевым сорбентом [31]. Емкость каждой секции установки по водороду составляла 0,87 л. Установка работала в периодическом режиме. На богатом и бедном ее концах были установлены накопительные емкости, объем которых изменялся в соответствии с поставленной задачей разделения (концентрации трития в продукте и степени его извлечения из исходного сырья).

Таблица 7

Характеристики установок с секционированной колонной для разделения изотопов в системах *газ – твердая фаза*

Число секций	Размер секции, см		Общая высота разделительной части, см	Изотопная смесь	Степень разделения	Поток газа, л/ч
	диаметр	высота				
8	0,4	3	18	HD	1050	6
5	1,1	1–10,6	3–31,8	HD	>15600	До 20
			3	HT	1660	4
			3	DT*	10	6
12	1,5	6	54	DT	774**	16,4
					112**	1,0
					41,7**	5,2

* Эксперименты проводились в области микроконцентраций трития.

** В установке не было достигнуто стационарное состояние.

Следует обратить внимание на эксперименты с 12 разделительными секциями в разделительной установке, которые были проведены на изотопной смеси дейтерий–тритий. Эта установка длительное время эксплуатировалась в РФЯЦ ВНИИЭФ (г. Саров) для разделения дейтерий–тритиевых смесей [32, 33]. Для опыта со степенью разделения 112 стационарная ее величина не была достигнута даже после 50 ч работы, но при этом из 130 л исходной смеси с концентрацией трития 23 ат. % было получено 40 л обогащенного продукта с концентрацией трития 80 ат. %, а в емкости с обедненным газом концентрация трития составила 3,45 ат. %.

Заключение

Итак, адсорбционные методы разделения изотопных смесей водорода достаточно хорошо разработаны и используются, в том числе для выделения из газовой смеси трития. Каждый из рассмотренных методов имеет свои преимущества и недостатки, а также области применения. При этом весьма перспективным представляется опыт использования комбинации методов разделения, реализованный на тритиевом заводе реактора JET [8]. Созданная здесь система разделения изотопов (Isotopic Separation System – ISS) состоит из двух связанных между собой подсистем: газовой хроматографии (GC) и криогенной дистилляции водорода (CD). Система GC выполняет задачу получения дейтерия и трития высокой чистоты в периодическом режиме работы установки при начальной концентрации трития в несколько процентов. Система CD, напротив, предназначена для работы в непрерывном режиме с относительно большими потоками водорода с низкой концентрацией трития в нем с целью предварительного концентрирования трития и передачи полученного концентрата на установку GC. Таким образом, системы GC и CD удачно дополняют друг друга.

Список литературы

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003.
2. Рабинович Г. Д. Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. – М.: Атомиздат, 1982.
3. Буянов Р. А. Три жизни в одной. Я и среда обитания. – Новосибирск, 2005.
4. Pautrot G. P. The tritium extraction facility at the Institute Laue-Langevin experience of operation with tritium // *Fusion Sci. and Technology*. 1988. Vol. 14, N 2P2A. P. 480–483.
5. Davidson R. B., Von Hatten P., Schaub M., Ulrich D. Commissioning and first operating experience at Darlington tritium removal facility // *Ibid.* P. 472–479.
6. Ana G., Cristescu I., Draghia M. et al. Construction and commissioning of a hydrogen cryogenic distillationsystem for tritium recovery at ICIT Rm.Valcea // *Fusion Engin. and Design*. 2016. Vol. 106. P. 51–55.
7. Embury M. C., Watkins R. A., Hinkley R. et al. A low temperature distillation system for separating mixtures of protium, deuterium, and tritium isotopes // *Fusion Sci. and Technology*. 1985. Vol. 8. P. 2168–2174.
8. Bainbridge N., Bell A. C., Brennan P. D. et al. Operational experience with the JET AGHS cryodistillation system during and after DTE1 // *Fusion Engin. and Design*. 1999. Vol. 47. P. 321–332.
9. Busigin A., Robins J. R., Fong C. et al. Installation and early operation of a complex low inventory cryogenic distillation system for Princeton TFTR // *Fusion Technology*. 1995. Vol. 28. P. 1312–1316.
10. Пьи Пью Аунг. Разделение изотопов легких элементов методом газовой термодиффузии. Дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011.
11. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С. Изотопные эффекты водорода в системе «газ – твердое тело» // *Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева*. 1984. Вып. 130. С. 45–69.
12. Андреев Б. М., Кательников С. Г., Зельвенский Я. Д. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. – М.: ИздАТ, 2000. С. 143–144.
13. Алексеев И. А. Использование синтетических цеолитов для криоадсорбции и разделения изотопов водорода. Дисс. ...канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001.
14. Andreev B. M., Sicking G. H. Hydrogen equilibrium separation factors in metal/hydrogen systems, a synopsis on the basis of the localized harmonic oscillator model // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1987. Vol. 91(3). P. 177–84.
15. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds. – Springer-Verlag, 1996.

16. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. – М.: Эдиториал УРСС, 1999.
17. Gluekauf E., Kitt A. Hydrogen isotope separation by chromatograph // Proc. of the Int. Symposium on Isotope Separation. North-Holland Amsterdam, 1957. – New York: Wiley-Interscience, 1958. P. 210–226.
18. Satoshi Fukada, Hiroshi Fujiwara. Comparison of chromatographic methods for hydrogen isotope separation by Pd beds // J. of Chromatography A. 2000. Vol. 898. P. 125–131.
19. Lässer R., Bell A.C., Bainbridge N. et al. The Preparative gas chromatographic system for jet active gas handling system – tritium commissioning and use during and after DTE1 // Fusion Engin. and Design. 1999. Vol. 47. P. 301–309.
20. Wong Y. W., Hill F. B. Separation of hydrogen isotopes via single column pressure swing adsorption // 2nd World Congress on Chemical Engineering. Montreal, Canada, 1981.
21. Lee M. W. Metal hydrides for hydrogen isotope separation // Metal-hydrogen system Symposium. Stuttgart, Germany, 1988.
22. Yang Lei, Xiaopeng Liu and Shuo Li. High stability of palladium/kieselguhr composites during absorption/desorption cycling for hydrogen isotope separation // Fusion Engin. and Design. 2016. Vol. 113. P. 260–264.
23. Laquerbe C., Contreras S., Baudouin O. Modelling aging effects on a thermal cycling absorption process column // Fusion Sci. and Technology. 2008. Vol. 54. P. 403–406.
24. Horen A. S., Lee M. W. Metal hydride based isotope separation-large-scale operations // Fusion Technology. 1992. Vol. 21. P. 282–286.
25. Scogin J. H., Poore A. S. Startup and operation of a metal hydride based isotope separation process // Fusion Technology 1995. Vol. 28. P. 736–741.
26. Basmadjian D. The separation of H₂ and D₂ by moving bed adsorption: corroboration of adsorber design equations // Can. J. Chem. Eng. 1963. Vol. 41, N 6. P. 269–272.
27. Clayer A., Agneray L., Vandebussche G., Petel P. Preparation des isotopes l'hydrogene par chromatographie en lit mobile // Z. Anal. Chem. 1968. Vol. 236. P. 240–249.
28. Андреев Б. М., Полевой А. С. Непрерывное противоточное разделение изотопов водорода в системе «водород – палладий» // Журнал физ. химии. 1982. Т. 56. С. 349–352.
29. Andreev B. M., Perevezentsev A. N., Selivanenko I. L. et al. Hydrogen isotope separation installation for tritium facility // Fusion Sci. and Technology. 1995. Vol. 28, N 3P1. P. 505–510.

30. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Селиваненко Э. П. Разделение бинарной смеси изотопов в противоточной разделительной колонне // Атомная энергия. 1998. Т. 84. С. 242–246.
31. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. Технология трития для термоядерного реактора. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2019. С. 147.
32. Андреев Б. М., Селиваненко И. Л., Голубков А. Н. и др. Исследование разделения изотопов водорода на установке противоточного типа // Сб. докл. международ. семинара «Потенциал российских ядерных центров и МНТЦ в тритиевых технологиях». – Саров: РФЯЦ ВНИИЭФ, 1999. С. 52–57.
33. Андреев Б. М., Селиваненко И. Л., Голубков А. Н. и др. Исследование процесса разделения изотопов водорода противоточным методом в системе «водород – палладий» // Там же. С. 58–62.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_241

Экспериментальная установка для исследования изотопного обмена водорода на гидрофобном платиновом катализаторе

**Д. А. Кузьмин, О. А. Федорченко,
А. А. Брык, И. А. Алексеев**

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Гатчина

Kuzmin_da@npi.nrcki.ru

При разделении изотопов водорода методом электролиза воды и химического изотопного обмена (ХИО) водорода с жидкой водой, ключевую роль играет катализатор активации молекулярного водорода. Для оптимизации технологического процесса изучение катализатора является важным. В лаборатории разделения изотопов водорода была создана экспериментальная установка по изучению каталитической активности образцов катализатора РХТУ-ЗСМ, хорошо зарекомендовавшего себя в России, позволяющая проводить эксперименты при различных условиях реализации процесса ХИО. В статье представлено описание установки, приведены результаты экспериментов.

Введение

В НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ (г. Гатчина) осуществляется энергопуск высокопоточного исследовательского ядерного реактора ПИК. Концепция реактора ПИК основана на использовании компактной активной зоны с легководным замедлителем в сочетании с тяжеловодным отражателем большого объема, в котором расположены основные экспериментальные устройства и каналы для вывода нейтронных пучков [1].

В тяжеловодный отражатель реактора ПИК может поступать протий, а также в нем образуется значительное количество трития, поэтому его эксплуатация невозможна без высокопроизводительной установки извлечения этих изотопов из тяжелой воды. В настоящее время установка нормализации изотопного состава тяжеловодного замедлителя реактора ПИК (установка извлечения трития – УИТ) сооружается на территории реакторного комплекса [2]. В ее ос-

нове используется процесс ХИО, для реализации которого в системе *вода – водород* необходим катализатор активации молекулярного водорода. В России себя хорошо зарекомендовал гидрофобный катализатор марки РХТУ-ЗСМ. Развитие технологии детритизации воды также востребовано в современной атомной энергетике и в будущем при освоении термоядерной энергии.

Для улучшения параметров работы установок разделения изотопов водорода за счет вклада стадии каталитического изотопного обмена проводятся исследования гидрофобного платинового катализатора.

Технология изотопного обмена в системе «вода – водород»

Для извлечения трития и протия из тяжелой воды весьма эффективно показал себя метод изотопного обмена в системе *жидкая вода – водород* с использованием гидрофобного катализатора, который позволяет вести процесс при умеренных значениях температуры и давления. Процесс осуществляется в аппаратах колонного типа и протекает в две стадии:

1) каталитический изотопный обмен (КИО) между водородом и водяным паром на гидрофобном катализаторе:



2) фазовый изотопный обмен (ФИО) между паром и жидкой водой:



Итоговым уравнением является



Аналогичные уравнения справедливы для систем с тритием [3].

Примечательно, что данный метод разделения изотопов водорода завоевывает все большее признание в мире и разрабатывается в исследовательских центрах ряда стран.

Процесс гетерогенного изотопного обмена между жидкой водой и водородом, протекающий в колонне на гидрофобном катализаторе, достаточно сложен. По сравнению с другими ранее хорошо изученными противоточными процессами (ректификация, абсорбция, и т. п.), обычно характеризующимися общим коэффициентом массопередачи в соответствии с двухплечной моделью фазовых сопротивлений, процесс изотопного обмена обладает важными отличительными особенностями:

1) наличие двух стадий процесса – ФИО и КИО;

2) необходимость учета при расчете процесса помимо двух основных взаимодействующих встречных потоков (потока воды и потока водорода) третьего «внутриколонного» потока пара, играющего роль посредника, через который, собственно, и происходит обмен изотопами водорода между основными потоками;

3) КИО протекает только в присутствии катализатора, причем носитель для него должен обладать гидрофобными свойствами, иначе активная поверхность катализатора дезактивируется жидкой водой и процесс обмена прекращается.

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 (рис. 1). Катализатор представляет собой сферические гранулы носителя СДВБ с диаметром 0,8–1 мм, на который нанесена платина [4]. Количество платины в катализаторе составляет 0,8–1,2 масс. %.

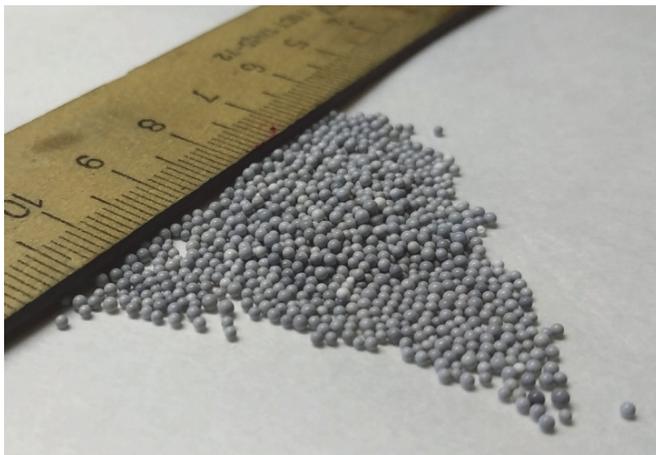


Рис. 1. Катализатор РХТУ-3СМ

Катализатор РХТУ-3СМ успешно эксплуатируется в колоннах изотопного обмена опытно-промышленной установки ЭВИО, находящейся на территории НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, более 25 лет без перегрузки [5, 6]. Это послужило основанием для использования его последней модификации в УИТ, в которой помимо ХИО дополнительно будет использоваться метод криогенной дистилляции дейтерий-тритиевой смеси для конечного концентрирования трития. Каталитическую активность катализатора, используя колонны изотопного обмена, определить достаточно трудно из-за вклада большого количества одновременно происходящих процессов, поэтому используют небольшие лабораторные установки, в которых процесс фазового и каталитического изотопного обмена разделен [7].

Установка для исследования изотопного обмена с использованием прямоточного реактора

В лаборатории разделения изотопов водорода отдела физики и техники реакторов была создана опытная установка для исследования катализатора.

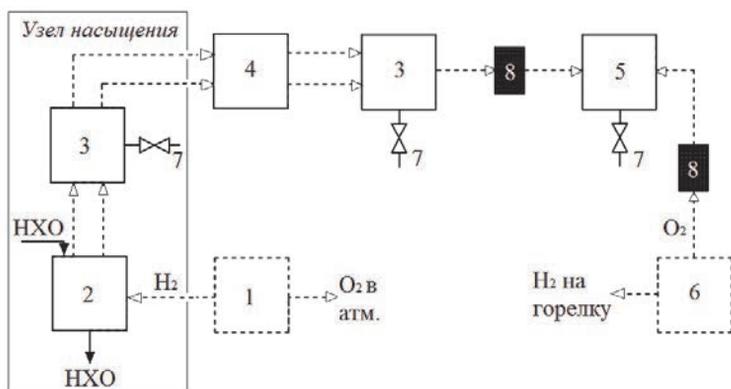


Рис. 2. Упрощенная схема экспериментальной установки по изучению гидрофобного катализатора в прямоточном реакторе: 1, 6 – электролизер с ТПЭ; 2 – насытитель; 3 – конденсатор; 4 – прямоточный реактор; 5 – аппарат сжигания; 7 – точка отбора проб; 8 – силикагелевая ловушка

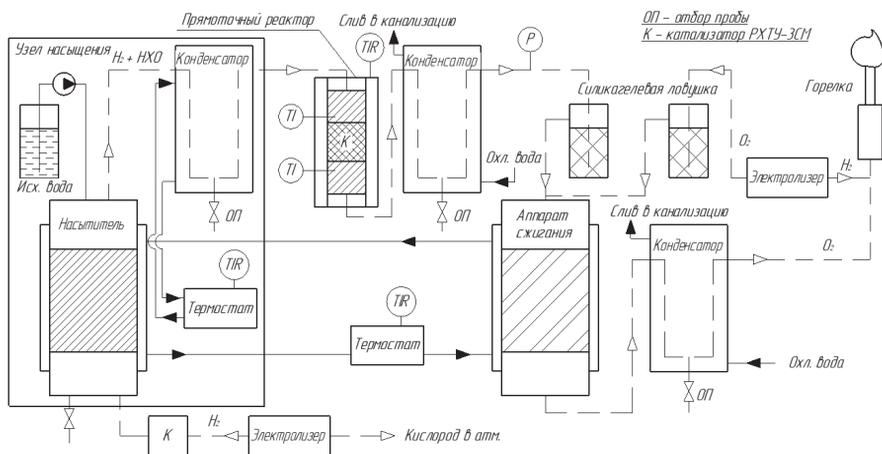


Рис. 3. Схема экспериментальной установки

Установка, схема которой приведена на рис. 2 и 3, предназначена для измерения активности катализатора при обмене водорода с парами воды. Водород природного состава из электролизера 1 поступает в узел насыщения, состоящий из насытителя, конденсатора, перистальтического насоса для подачи исходной воды и термостатов. Насытитель представляет собой стеклянную трубку, наполненную нержавеющей спирально-призматической насадкой. Трубка термостатируется до температуры 90 °С, орошается водой с известной концентрацией дейтерия и трития. Водород, насыщенный при температуре 90 °С, поступает в конденсатор 3, где температура задается другим термостатом в пределах 50–85 °С (температура выбирается при постановке цели эксперимента). Таким образом, после выхода водорода из узла насыщения он пре-

дельно насыщен парами воды при заданной температуре. Для предотвращения конденсации путь до реактора подогревается.

Далее водород с парами воды поступает в прямоточный реактор 4, обогреваемый до выбранной температуры в пределах 50–100 °С электрическим нагревателем, где происходит каталитический изотопный обмен между водородом и парами воды на слое катализатора. Перед слоем и после слоя катализатора в потоке газа установлены две термопары для более точного определения температуры, в расчете каталитической активности используется среднее арифметическое значение их показаний.

Выходящая из реактора пароводородная смесь поступает в конденсатор, охлаждаемый водопроводной водой. Остаточные пары улавливаются силикагелевой ловушкой 8, а сухой газ поступает в аппарат сжигания 5, где окисляется в избытке кислорода до воды в присутствии катализатора Pd на окиси алюминия.

В установке предусмотрены три пробоотборника 7: конденсатор узла насыщения, конденсатор после прямоточного реактора и аппарат сжигания. Анализ проб дейтерия производится на ИК-спектрофотометре Nicolet iS50R FT-IR, а трития – на приборе Hidex 300 SL.

Особенность установки и отличия от аналогов:

1) насыщение газа происходит на слое спирально-призматической насадки, которая находится в термостатируемой стеклянной трубке, а не с помощью барботера;

2) независимая регулировка температуры узла насыщения и прямоточного реактора в диапазонах реализации процесса ХИО в промышленных установках разделения позволяет проводить процесс в условиях, которые трудно организовать в колоннах изотопного обмена (например, изучить работу катализатора при разной относительной влажности);

3) имеется возможность варьировать расход водорода путем регулировки силы тока, подаваемого на электролизер.

Основные задачи заключаются в уточнении зависимостей выбранных нами величин от таких параметров, как отношения потоков водорода и паров воды, линейная скорость парогазовой смеси, относительная влажность газа, концентрация изотопа в газе и жидкости (как дейтерия, так и трития), температура и т. д.

Производитель катализатора РХТУ-3СМ [8] основной величиной, показывающей эффективность работы катализатора, считает экспериментальную константу скорости реакции изотопного обмена k [с⁻¹]:

$$k = -\frac{\ln(1-F)}{\tau},$$

где $F = \frac{y_{\tau}}{y_{\infty}}$, y_{τ} – концентрация тяжелого изотопа, покидающего реактор в водороде; y_{∞} – равновесная концентрация в паре к выходящей воде известной концентрации; τ – время контакта парогазовой смеси с катализатором,

$\tau = V_{\text{КАТ}}/G_{\text{ПГ}}$ ($V_{\text{КАТ}}$ – объем катализатора в реакторе, $G_{\text{ПГ}}$ – поток парогазовой смеси через него).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На лабораторной установке, описанной выше, проведена большая серия экспериментов. Во всех использовался водород, полученный разложением в электролизере дистиллированной воды, и объем слоя катализатора в реакторе $V_{\text{кат}} = 0,41$ мл, а поток воды в узле насыщения варьировался в широком диапазоне концентраций по дейтерию (10–80 ат. %). В ходе эксперимента изотопная концентрация потока орошения в носителе оставалась постоянной. В конденсаторе узла насыщения концентрация в парах воды незначительно изменялась при изменении его температуры. Перед первым отбором проб при запуске или смене режима работы установки ожидали не менее 90 минут для нормализации проходящего процесса и «отмывки» пробоотборников. На рис. 4 показана динамика изменения каталитической активности образца катализатора при неизменных во времени условиях работы установки: поток водорода $G_{\text{H}_2} = 0,597$ моль/ч; температура конденсатора узла насыщения $t_{\text{нас}} = 70$ °С; концентрация дейтерия в потоке орошения 31,81 ат. %, трития – $5,12 \cdot 10^{-6}$ Ки/л; температура на слое катализатора в реакторе $t_p = 82,2$ °С; относительная влажность $\phi \approx 62$ %. Как видно из рис. 4, активность образца по дейтерию и тритию во времени непрерывно снижалась. Данное наблюдение описывалось и в других литературных источниках [9]. Стоит также отметить, что после приблизительно 360 минут от начала поддержания стационарного режима скорость падения активности становится менее заметной и не превышает неопределенности ее измерения (для дейтерия 8 %, для трития 11 % при $p = 0,95$).

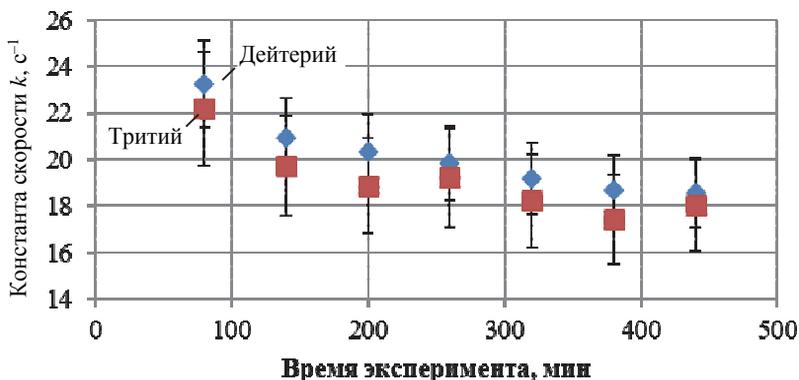


Рис. 4. Изменение каталитической активности катализатора во времени при стационарных условиях

Изучалось влияние на каталитическую активность мольного отношения потоков ($\lambda = G_{\text{H}_2} / G_{\text{H}_2\text{O}}$). Условия эксперимента были следующие: поток водорода $G_{\text{H}_2} = 0,56$ моль/ч; температура на слое катализатора в реакторе $t_p = 89,1$ °C; концентрация дейтерия в потоке орошения 80,22 ат. %, трития – $2,45 \cdot 10^{-6}$ Ки/л. После отбора трех проб с интервалом 30 минут режим работы изменялся: температура в конденсаторе узла насыщения $t_{\text{нас}} = 70$ °C \rightarrow 80 °C \rightarrow 85 °C; относительная влажность $\varphi = 50$ % \rightarrow 72 % \rightarrow 79 % соответственно, температура на слое катализатора при этом оставалась постоянной. Как видно из рис. 5, при уменьшении λ (что означает повышение парциального давления паров воды в парогазовой смеси) активность катализатора уменьшается при неизменной температуре на слое катализатора. Данное явление хорошо отражено в работе [10]. Вдобавок наблюдаем похожий тренд на снижение k еще и во времени, когда условия эксперимента остаются постоянными.

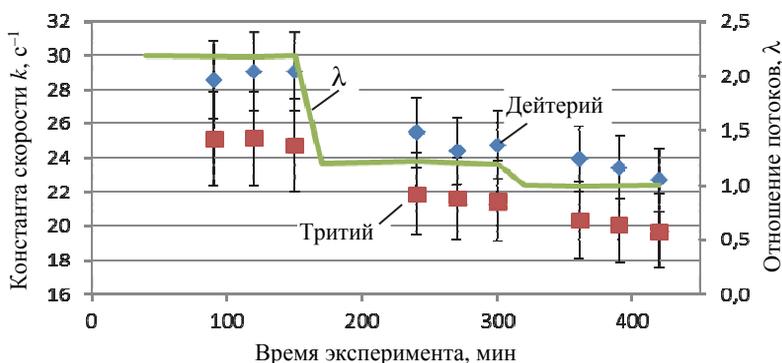


Рис. 5. Изменение активности катализатора во времени при уменьшении мольного соотношения потоков

При проведении экспериментов, моделирующих рабочий процесс в колоннах изотопного обмена, т. е. когда относительная влажность φ близка к 100 %, выявлено, что при приближении к полному насыщению паровой фазы активность катализатора резко падает, причем порой более чем в 2 раза. Чтобы увидеть эффект влияния относительной влажности на активность катализатора, была проведена серия экспериментов при трех разных температурах насыщения: 60, 65 и 70 °C (рис. 6). Температура в реакторе при этом устанавливалась в диапазоне от 60 до 90 °C (рис. 7), а концентрация дейтерия в потоке орошения ≈ 47 ат. %. Относительная влажность при неизменной температуре насыщения варьировалась за счет изменения температуры реактора. Из графиков видно, что экспериментальная константа скорости уменьшается при возрастании относительной влажности вне зависимости от отношения потоков пара и газа, причем при значениях $\varphi > 95$ % эта зависимость приобретает резкий характер.

Видно, что точки на графике рис. 6. ложатся на прямую, в отличие от точек на рис. 7. Это свидетельствует о том, что помимо температуры на ката-

литическую активность влияет относительная влажность парогазовой смеси. Видимо, увеличение концентрации водяного пара в парогазовой смеси замедляет процесс взаимной диффузии реагентов в порах катализатора, что в целом негативно сказывается на значении k .

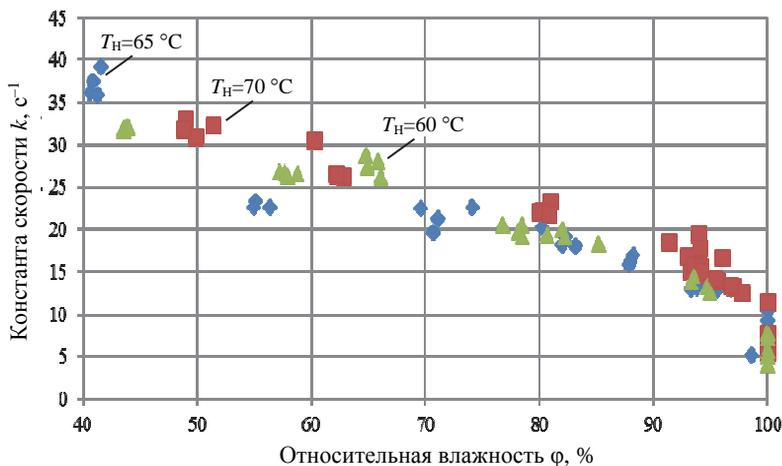


Рис. 6. Изменение каталитической активности катализатора по дейтерию от относительной влажности при трех температурах насыщения

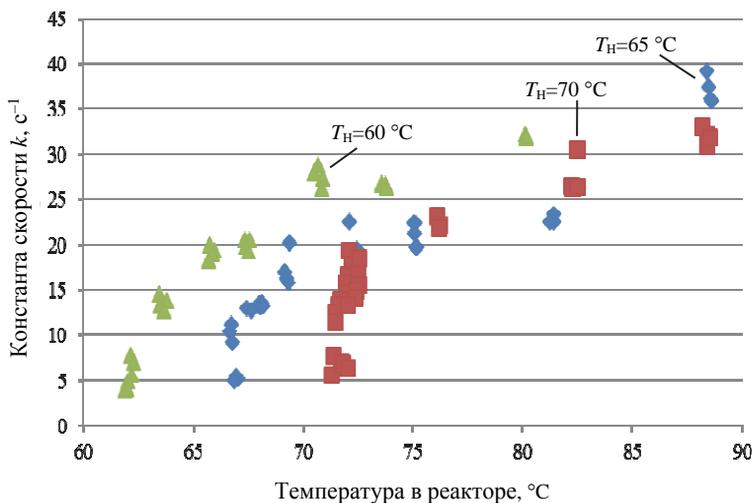


Рис. 7. Изменение каталитической активности катализатора по дейтерию от температуры реактора при разных температурах насыщения

Экспериментальную константу скорости изотопного обмена k удобно использовать для оценки активности партий катализатора в фиксированных условиях. Однако она зависит не только от температуры и состава изотопной

смеси, но и от количества паров воды и нагрузки по водороду в эксперименте. Поэтому она не годится для сравнения разных катализаторов, засыпанных в колонны изотопного обмена, где концентрация изотопов меняется в широких пределах по высоте колонн. К тому же константа k отличается для дейтерия и трития, т. е. зависит от вида изотопа. Вдобавок замечен еще и очевидный вклад значения относительной влажности в работу слоя.

На данный момент проводятся работы по получению достоверных зависимостей влияния каждого отдельного параметра на эффективность работы катализатора. Сложность заключается в том, что они очень тесно связаны между собой: изменение одного параметра влечет изменение нескольких других одновременно.

Еще одной проблемой является определение точной температуры в конденсаторе узла насыщения, поддерживаемой термостатом, так как именно она и определяет один из ключевых параметров эксперимента – отношение потоков λ . Это связано с тем, что в действительности температура парогазовой смеси не равна температуре в обогревающей рубашке. При расчете мольного отношения потоков по концентрациям и давлению насыщенных паров видно расхождение величины λ , что в свою очередь увеличивает неопределенность в определении константы скорости. По нашему мнению, λ следует определять через материальный баланс (по концентрациям), а не по давлению насыщенных паров установленной температуры насыщения.

Такие улучшения установки, как подогреваемая линия до реактора и наличие двух термопар над и под слоем засыпки катализатора в потоке парогазовой смеси, помогли заметно уменьшить вклад данных проблем, а также позволяют прогнозировать эксперименты и повторять их в реальности с большей сходимостью.

Заключение

В настоящее время установка оптимизируется и совершенствуется, в узлы вносятся доработки. Ведется работа по математическому моделированию процесса изотопного обмена, происходящего в прямоточном реакторе, наработка данных экспериментов и статистики. Продолжается изучение параметров, влияющих на работу катализатора. Благодаря независимой регулировке температуры узла насыщения и прямоточного реактора в диапазонах реализации процесса ХИО замечено влияние относительной влажности на активность гидрофобного платинового катализатора.

Список литературы

1. Ерыкалов А. Н., Захаров А. С., Коноплев К. А., Петров Ю. В., Смольский С. Л. Конструкция активной зоны и отражателя реактора ПИК : препринт ПИЯФ. – Гатчина, 2002.
2. Bondarenko S. D., Alekseev I. A., Fedorchenko O. A., Vasyanina T. V. The current status of the heavy water detritiation facility at the NRC Kurchatov Institute – PNPI // *Fusion Sci. and Technology*. 2020. Vol. 76, N 5. P. 690–695.
3. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Райтман А. А., Розенкевич М. Б., Сахаровский Ю. А., Хорошилов А. В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. – М.: ИздАТ, 2003.
4. Пат. № 2307708 RU. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой / Ю. А. Сахаровский, Д. М. Никитин, Э. П. Магомедбеков, В. Н. Асновский, С. В. Баранов, С. П. Глазков, Ю. С. Пак, А. П. Суслов [Электронный ресурс]. – [http:// patentdb.ru/patent2307708.2006](http://patentdb.ru/patent2307708.2006).
5. Алексеев И. А., Архипов Е. А., Бондаренко С. Д. и др. Получение тяжелой воды и дейтерия методом изотопного обмена вода-водород в ПИЯФ РАН // *Перспективные материалы*. – М., 2010. С. 203–210.
6. Алексеев И. А., Розенкевич М. Б., Уборский В. В. 25 лет получения тяжелой воды в России на опытной установке ЭВИО в ПИЯФ им. Б. П. Константинова // *Хим. промышленность сегодня*. 2021. № 2. С. 24–27.
7. Ткаченко В. А., Овчаров А. В., Розенкевич М. Б. Концентрационная зависимость скорости каталитического изотопного обмена водорода с парами воды на катализаторе РХТУ-3СМ // *Атомная энергия*. 2016. Т. 121. Вып. 6. С. 340–346.
8. Свидетельство № 12-09 об аттестации МВИ, 14.04.2009 ФР.1.31.2009.06030. Методика выполнения измерений каталитической активности катализатора изотопного обмена в системе вода – водород // ФГУП ВНИИ метрологической службы.
9. Sohn S.H., Lee K. J. Deactivation of hydrophobic Pt/SDBC catalyst in the WTRF LPCE column for tritium separation // *J. of Nuclear Sci. and Techn.* 2006. Vol. 43, N 8. P. 874–883.
10. Bukin A. N., Moseeva V. S., Marunich S. A. et al. Comparison of properties of the hydrophobic catalyst RCTU-3SM in reactions of isotope exchange between hydrogen and water vapors and oxidation of trace hydrogen in gas flows // *Fusion Sci. and Technology*. 2021. Vol. 77, N 5. P. 373–381.

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_251

Компьютерная томография как метод определения геометрических параметров насадочно-каталитического слоя

**В. С. Мосеева, А. Н. Букин, С. А. Марунич, Ю. С. Пак,
М. Б. Розенкевич**

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

blacklee@mail.ru

Предложен способ оценки максимально допустимого содержания катализатора в его смеси с насадкой методом мультиспиральной компьютерной томографии. Показано, что при объемной доле гидрофобного катализатора в слое более 14–20 об. % наблюдается изменение геометрических параметров насыпной решетки, что должно оказывать влияние на характер течения жидкости.

Введение

Особенностью колонн химического изотопного обмена в системе *вода – водород* является использование комбинированной загрузки гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки. Основной сложностью моделирования и эксплуатации таких противоточных колонн является оценка влияния структуры потоков на массообменные характеристики. Чередование гидрофобных и гидрофильных участков по сечению и высоте колонны приводит к пульсациям потоков газа и жидкости. Работы по моделированию структуры потоков в таком случае направлены на изучение распределения жидкости в объеме насадочно-каталитического слоя, влияния смачиваемости материалов и расчета гидравлического сопротивления. Для описания гидродинамики потоков в насыпных колоннах обычно применяются следующие модели: полуэмпирический анализ на основе критериального подобия лабораторных и промышленных установок, метод случайных блужданий [1–3], теория перколяции [4, 5], а также метод компьютерной вычислительной гидродинамики (CFD) [6, 7]. Развитие вычислительных мощностей компьютеров позволило заметно повысить точность расчета и предсказания гидродинамических параметров насадочных регулярных и нерегулярных слоев. Сложность применения гото-

вых программных решений заключается в необходимости точного знания большого количества физически трудно измеряемых констант. На практике для повышения точности расчетных моделей в их алгоритмы закладывают критериальные выражения, полученные при исследовании процесса на лабораторных установках. При разработке математических моделей движения жидкости через насыпные слои важными параметрами являются геометрические характеристики загрузки: доля свободного объема, эквивалентный диаметр, извилистость.

В рамках данной работы для исследования смешанных загрузок Pt катализатора на основе сополимера стирола и дивинилбензола (Pt/СДВБ с размером гранул 0,8–1,2 мм) и насадки СПН 3×3×0,2 мм было предложено использовать метод мультиспиральной компьютерной томографии (МСКТ). В результате обработки томографических изображений насыпных смесей катализатора и насадки были оценены минимальное содержание катализатора в колонне, при котором происходит изменение типа движения жидкости (достигается порог перколяции), и средний размер агломератов частиц катализатора в колонне.

Методическая часть

Для оценки влияния Pt катализатора (гранулы Pt/СДВБ размером 0,8–1,2 мм) на расположение элементов насадки (СПН 3×3×0,2 мм) была исследована внутренняя структура насадочно-каталитического слоя путем анализа визуализации результатов мультиспиральной компьютерной томографии (МСКТ) модельных насыпных слоев. Для этого было подготовлено 6 образцов с содержанием катализатора от 0 до 33 %. Насадка и катализатор смешивались и загружались в пластиковый контейнер. Затем образцы помещали в томограф Siemens Biograph mCT-S40 3R со следующими параметрами сканирования: 120 мАс, 140 кВ. Визуализация результатов сканирования осуществлялась в программе RadiAnt, а последующий анализ полученных изображений – в Siams Photolab.

Результаты сканирования модельных загрузок в вертикальном направлении в зависимости от объемной доли катализатора представлены на рис. 1.

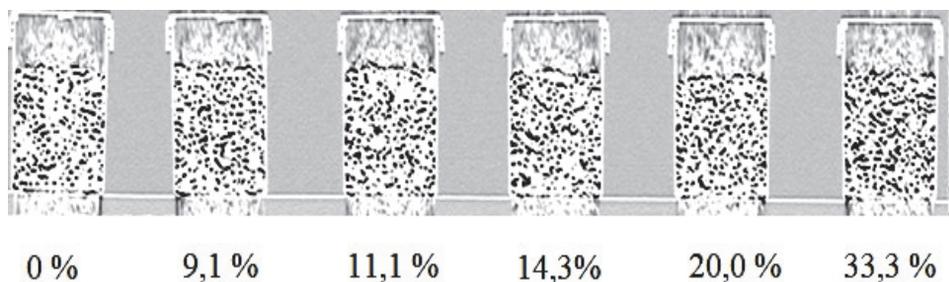


Рис. 1. Результаты визуализации сканирования модельных загрузок катализатора и насадки на томографе Siemens Biograph mCT-S40 3R в зависимости от объемной доли катализатора

Выбранный режим сканирования позволяет отличить материал с высокой плотностью от материала с низкой плотностью (металл и СДВБ), но не позволяет отличить воздух от материала носителя катализатора. Таким образом материал насадки на фотографии отображается белым цветом, а все пустоты между насадочными элементами, обусловленные наличием воздуха или катализатора, отображаются черным цветом. Из представленных на рис. 1 данных видно, что по мере увеличения объемной доли катализатора в слое от 0 до 33,3 % возрастает доля черных элементов (черных пикселей). Для количественной оценки распределения катализатора в слое был проведен анализ серии изображений с возрастающей долей катализатора в смеси с целью определения среднего размера и преобладающей формы черных агломератов частиц (воздух и катализатор) для каждого типа загрузки. Однако работа с исходными изображениями осложнена отсутствием четкой границы между белыми и черными пикселями. Поэтому на первой стадии анализа была проведена сегментация изображений по методу простой бинаризации (итеративного деления пополам) в программе JmicroVision (рис. 2).



Рис. 2. Результаты сегментации МСКТ изображений для случая чистого насадочного слоя: а – исходное изображение, б – сегментированное изображение

Сегментация изображений позволила установить четкие границы черных агломератов, их площадь S [пиксели] и форму C [–], а также их долю Θ [доля] на изображении. Площадь S , занимаемая на изображении черной частицей, определялась путем расчета количества пикселей в каждом элементе. Параметром формы частицы была выбрана округлость C (circularity), которая рассчитывается по уравнению

$$C = \frac{4\pi S}{\Pi^2},$$

где Π [пикселей] – «convex» периметр.

Параметр округлости изменяется в диапазоне от 0 до 1 и характеризует шероховатость поверхности частиц и их продолговатость: при $C = 1$ форма частиц совпадает с кругом, а для вытянутых овальных частиц $C \rightarrow 0$.

Под «convex» периметром понимается периметр выпуклой фигуры, эквивалентной по площади данному множеству (агломерату черных частиц)

и включающий данное множество. Например, на рис. 3 представлены различные агломераты пикселей (тип 1–5), имеющих различную площадь (от 9 до 4 пикселей), но одинаковый геометрический попиксельный периметр (12 пикселей). Для каждого типа агломератов была построена выпуклая «convex» фигура и рассчитан ее периметр. Для типов агломератов 1–5 все пиксели имеют общую связь с остальными пикселями, и их можно объединить одной оболочкой. Для типа решетки 6 есть связь между 1 и 2 пикселями, а также между 3 и 4 пикселями. Для расчета периметра такого агломерата используем две независимые «convex» оболочки: попиксельный периметр в этом случае совпадает с расчетным «convex» периметром.

Тип агломерата	Периметр попиксельный	Периметр расчетный	Площадь	Округлость
1 	12	12	9	0,79
2 	12	11,12	8	0,81
3 	12	11,41	7	0,68
4 	12	10,53	6	0,67
5 	12	9,65	5	0,67
6 	12	12	4	0,35

Рис. 3. Методика расчета геометрических характеристик решетки насыпного слоя

Далее для каждого изображения строилась гистограмма распределения черных агломератов по размеру и округлости. Для дальнейших расчетов использовался преобладающий размер. Например, на рис. 4 представлена гистограмма распределения черных агломератов по площади S для случая чистого слоя насадки (0 % катализатора).

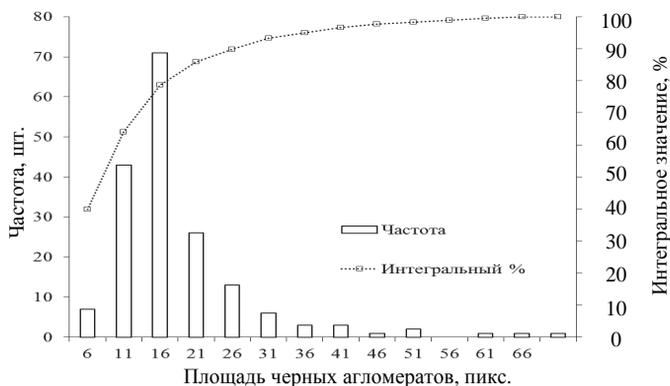


Рис. 4. Гистограмма распределения количества черных агломератов по значению их площади для случая загрузки с чистой насадкой

Обсуждение результатов

По результатам графической обработки экспериментальных данных была построена зависимость геометрического размера для каждой загрузки от объемной доли катализатора (рис. 6).

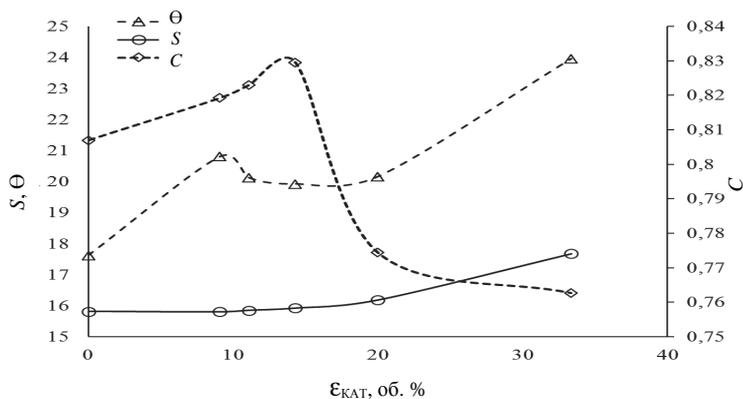


Рис. 5. Результаты анализа томографической визуализации насыпных слоев от объемной доли катализатора

Из рис. 5 видно, что минимальное добавление (от 0 до 9 об. %) катализатора в насадочный слой приводит к увеличению доли (от 18 до 20 %) черных пикселей Θ и параметра округлости C на томографическом изображении среза слоя. Данное явление может быть связано исключительно с изменением разрешающей способности томографа при добавлении в свободный объем насадочного слоя гранул катализатора. Дальнейшее увеличение содержания катализатора в слое до 14,3 об. % не оказывает влияния на параметр Θ . В диапазоне от 0 до 14,3 об. % средний размер S «черных» агломератов пикселей практически не изменяется. После 14,3 об. % катализатора в колонне черные частицы начинают вытягиваться (округлость C резко снижается), увеличивается их средний габарит S , а также возрастает суммарная доля Θ черных пикселей на изображении. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что при добавлении катализатора в смешанном режиме в слой насадки отдельные гранулы катализатора располагаются преимущественно внутри элементов насадки и только в присутствии 14,3 об. % и более катализатора начинают видоизменять решетку, заполняя пространство между элементами насадки (см. рис. 6). В этот момент усложняется форма транспортных путей для протекания жидкости: снижаются параметры, характеризующие округлость частиц и извилистость слоя. С увеличением размера заполненных катализатором областей, возрастает расстояние между элементами насадки, что должно сказываться на течении жидкости. При полном отсутствии контакта между насадочными элементами теоретически должен наступить порог перколяции, т. е. жидкость не сможет протекать через такой слой. В реальных условиях в разделительной колонне произойдет переход от пленочного режима течения жидкости к струйному или капельному, что отразится на эффективности колонны.



Рис. 6. Визуализация изменения решетки нерегулярной насадки с изменением объемной доли катализатора

Таким образом, в результате проведенного исследования была предложена методика определения порога перколяции насадочно-каталитических слоев путем анализа визуализации результатов мультиспиральной компьютерной томографии модельных насыпных слоев. Для смешанных слоев гидрофобного катализатора Pt/СДВБ (размер гранул 0,8–1,2 мм) и гидрофильной насадки СПН 3×3×0,2 мм показано, что максимальное содержание катализатора, при котором достигается порог перколяции, составляет 14–20 об. %. При 20 об. % катализатора был определен диаметр агломератов частиц катализатора, который по разным оценкам составил 1,83–2,10 мм. Полученное значение совпадает с эквивалентным диаметром применяемых насадочных элементов (1,95 мм). Эти исследования актуальны для моделирования гидродинамики в колоннах со смешанным слоем катализатора и насадки.

Список литературы

1. Badreddine A.-A., Henrick P. Very large lattice model of liquid mixing in trickle-beds badreddine // *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1986. Vol. 25, N 1. P. 108–115.
2. Barnett V. A simple random walk on parallel axes moving at different rates // *J. Appl. Probab.* 1975. Vol. 12, N 3. P. 466–476.
3. Daw C. S., Halow J. Random walk model for biomass particle mixing in bubbling fluidized beds // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, N 41. P. 15836–15844.
4. Platzer B. Hydrodynamics of trickle-beds. The percolation theory // *Chem. React. Des. Technol.* 1986. Vol. 82, N 8. P. 539–578.
5. Kraub T., Hofmann H. Some experiences with the application of the percolation concept for modelling trickle-bed fluid dynamics // *Chem. Eng. Process.* 1994. Vol. 33, N 2. P. 67–72.
6. Gorshkova E. et al. Three-phase CFD-model for trickle bed reactors // *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 2012. Vol. 13, N 6. P. 397–404.
7. Amini Y., Nasr Esfahany M. CFD simulation of the structured packings: a review // *Sep. Sci. Technol.* 2019. Vol. 54, N 15. P. 2536–2554.

Авторский указатель

- А**
Алимов В. Н. 45
Ананьев С. С. 32, 183
Анфимова Т. А. 110
Алексеев И. А. 241
- Б**
Балуев В. В. 207
Баринов С. П. 207
Беграмбеков Л. Б. 22
Бережко П. Г. 96
Бобырь Н. П. 69, 162
Бойцов И. Е. 64
Брык А. А. 241
Букин А. Н. 251
Булаков В. Э. 82
Буряк Е. В. 207
Буснюк А. О. 45
Бучирин А. В. 119
- В**
Вихлянцев О. П. 207
Вертей А. В. 207
Войт А. П. 104
- Г**
Габис И. Е. 104
Голубинский А. Г. 207
Гурин Н. Е. 207
Гуркин А. И. 207
- Д**
Демидов Д. Н. 32
Днестровский А. Ю. 183
Довганюк С. С. 22
Дугин Д. С. 69
- З**
Забродина О. Ю. 96
Заика Ю. В. 8
Зайцев Д. А. 104
- И**
Иванов Б. В. 110, 183
Изгородин В. М. 207
- К**
Казаковский Н. Т. 177
Казенов К. Б. 162
Касимова Н. Н. 22
Кашафдинов И. Ф. 96
Кирдяшкин А. А. 207
Комова О. В. 82
Королев В. А. 177
Костикова Е. К. 8
Кочкин В. Н. 162
Кошлань В. И. 183
Кузенов С. Р. 45
Кузнецов А. А. 96
Кузьмин Д. А. 241
Кукушкин А. С. 183
Кунавин С. М. 96
Курякин А. В. 207
Кутеев Б. В. 183
- Л**
Лившиц А. И. 45
- М**
Максимкин И. П. 64, 207
Малков И. Л. 64, 119
Марунич С. А. 251
Митрохин С. В. 133
Мокрушин В. В. 96
Мосеева В. С. 251
Мусяев Р. К. 207
- Н**
Нецкина О. В. 82
- П**
Пак Ю. С. 251

Паль Н. В. 162
Пепеляев А. П. 207
Переверзенцев А. Н. 223
Передистов Е. Ю. 45
Першина В. М. 207
Песня Ю. Е. 162
Прохоренков М. А. 133

Р

Решетников А. А. 162
Розенкевич М. Б. 110, 223, 251
Рукина Ю. И. 22
Рыжухина А. В. 207

С

Соломатина Е. Ю. 207
Спицын А. В. 183
Суслин С. В. 32

Т

Тивикова О. А. 207
Токарев М. Г. 177
Тумкин А. Д. 207

Ф

Федорченко О. А. 241
Фильчагин С. В. 207

Ц

Царев М. В. 96
Царева И. А. 96

Ч

Черкез Д. И. 69
Чугров И. А. 207

Ю

Юхимчук А. А. 177
Юхимчук Ал. А. 119, 207

Содержание

Предисловие	5
Приветственная речь	6
Секция 1. Кинетика взаимодействия водорода с твердыми телами, включая эффекты радиогенного гелия	
<i>Заика Ю. В., Костикова Е. К.</i> Идентификация двухпикового спектра термодесорбции водорода из никеля и стали	8
<i>Беграмбеков Л. Б., Рукина Ю. И., Касимова Н. Н., Довганюк С. С.</i> Захват и удержание газов в поверхностных слоях, формируемых при осаждении атомов алюминия на поверхность металлов	22
<i>Суслин С. В., Ананьев С. С., Демидов Д. Н.</i> Диффузия и удержание водорода в многослойных металлических мембранах типа {W, Cu, Fe} и {Be, Cu} в условиях повреждающего нейтронного облучения	32
<i>Кузенов С. Р., Алимов В. Н., Буснюк А. О., Передистов Е. Ю., Лившиц А. И.</i> Сплавы замещения V–Fe для водородопроницаемых мембран: растворимость водорода при 250–450 °С, «глобальный» эффект легирования	45
Секция 2. Влияние изотопов водорода на свойства конструкционных и функциональных материалов	
<i>Максимкин И. П., Бойцов И. Е., Малков И. Л.</i> Влияние водорода на механические свойства титанового сплава ВТ9	64
<i>Дугин Д.С., Бобырь Н.П., Черкез Д.И.</i> Исследование особенностей накопления дейтерия в бронзе Cu1Cr0,1Zr при тепловом воздействии	69
Секция 3. Гидриды и гидридные превращения	
<i>Нецкина О. В., Комова О. В., Булаков В. Э.</i> Никельсодержащие катализаторы для твердофазных источников водорода на основе боргидрида натрия	82
<i>Кунавин С. М., Кузнецов А. А., Кашафдинов И. Ф., Царёв М. В., Бережско П. Г., Мокрушин В. В., Царёва И. А., Забродина О. Ю.</i> Акустическая эмиссия при гидрировании циркония	96
<i>Войт А. П., Зайцев Д. А., Габис И. Е.</i> Прямой синтез пленки гидрида интерметаллида Mg ₂ NiH ₄ из гидрида MgH ₂ на подложке Ni	104

Анфимова Т. А., Иванов Б. В., Розенкевич М. Б.

Отработка экспериментальной методики исследования сорбционных свойств гидридообразующих материалов на примере интерметаллида ZrCo 110

Бучирин А. В., Малков И. Л., Юхимчук Ал. А.

Разработка технологии гидрирования образцов сложной геометрической формы 119

Прохоренков М. А., Митрохин С. В.

Математическое моделирование взаимодействия водорода с многокомпонентными ИМС на основе гексагональных и кубических фаз Лавеса 133

Секция 4. Методы и аппаратура

Бобырь Н. П., Кочкин В. Н., Решетников А. А., Песня Ю. Е., Паль Н. В., Казенов К. Б.

Нейтронно-активационный анализ кандидатных материалов ТЯР в тепловом спектре реактора ИР-8 162

Токарев М. Г., Казаковский Н. Т., Королев В. А., Юхимчук А. А.

Иммобилизация тритиевых органических жидких радиоактивных отходов в пористый материал 177

Ананьев С. С., Днестровский А. Ю., Кукушкин А. С., Иванов Б. В., Кошлянь В. И., Спицын А. В., Кутеев Б. В.

Подход к совместному моделированию топливных потоков в плазме и в системах инжекции и откачки ТЯР/ГССД 183

Мусяев Р. К., Балудев В. В., Кирдяшкин А. А., Тивикова О. А., Рыжухина А. В., Першина В. М., Буряк Е. В., Юхимчук Ал. А., Максимкин И. П., Вертей А. В., Гуркин А. И., Пепеляев А. П., Голубинский А. Г., Изгородин В. М., Соломатина Е. Ю., Баринов С. П., Чугров И. А., Курякин А. В., Вихлянцев О. П., Тумкин А. Д., Гурин Н. Е., Фильчагин С. В.

Тритиевая инфраструктура для установки лазерного термоядерного синтеза 207

Розенкевич М. Б., Перевезенцев А. Н.

Разделение изотопов водорода при высокой концентрации трития в смеси методами хроматографии и гиперсорбции. Обзор 223

Кузьмин Д. А., Федорченко О. А., Брык А. А., Алексеев И. А.

Экспериментальная установка для исследования изотопного обмена на гидрофобном платиновом катализаторе 241

Мосеева В. С., Букин А. Н., Марунич С. А., Пак Ю. С., Розенкевич М. Б.

Компьютерная томография как метод определения геометрических параметров насадочно-каталитического слоя 251

Авторский указатель 257

Научное издание

**Взаимодействие изотопов водорода
с конструкционными материалами.
IHISM'21**

Сборник докладов
7-й Международной конференции и 14-й Международной школы
молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова

Печатается с оригинальных текстов авторов

Компьютерная подготовка оригинала-макета: *Ю. В. Пичурова*

Подписано в печать 16.06.2022 Формат 70×108/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. ≈23. Уч.-изд. л. ≈22.
Тираж 100 экз. Зак. тип. 1246-2022

Отпечатано в ИПЦ ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»
607188, г. Саров Нижегородской обл., ул. Силкина, 23