

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ СРЕДУ С ЛОВУШКАМИ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ТРАНСПОРТА

А. А. Писарев, И. В. Цветков, С. С. Ярко

Московский инженерно-физический институт, Москва, Россия, pisarev@plasma.mephi.ru

Рассмотрена применимость использования эффективного коэффициента диффузии для описания транспорта водорода через перегородки с дефектами. Рассмотрены перегородки, проникновение через которые при отсутствии дефектов лимитировано либо диффузией, либо поверхностью, либо происходит в промежуточном режиме. Проанализированы особенности интерпретации экспериментальных данных.

Введение

Проникновение трития сквозь материалы конструкций является потенциальной проблемой для термоядерных реакторов. Серьезное внимание этому уделялось уже при разработке первых проектов ТЯР [1].

Обычно рассматривают три случая проникновения водорода [2]: проникновение из газовой фазы (gas driven permeation GDP), проникновение при ионном внедрении (ion driven permeation IDP) и проникновение при контакте с плазмой (plasma driven permeation PDP). GDP и IDP являются крайними случаями, которые отличаются вероятностью перехода падающих частиц через поверхность в объем твердого тела. В случае GDP молекулы водорода должны вначале адсорбироваться на поверхности, затем перейти из адсорбированного состояния на поверхности в абсорбированное состояние под поверхностью материала. Эти процессы связаны с преодолением активационных барьеров, поэтому GDP имеет сравнительно низкую эффективность. В случае IDP, падающие частицы имеют высокую энергию, которая обеспечивает им легкое проникновение через поверхность. PDP имеет дело как с молекулярным газом, так и с энергетичными частицами (диссоциированными атомами водорода (0,1–3 эВ), низкоэнергетичными ионами (1–500 эВ) и высокоэнергетичными ионами (выше кэВ, если таковые имеются).

Термоядерные нейтроны и ионы термоядерной плазмы порождают многочисленные дефекты в материалах, которые могут захватывать изотопы водорода и таким образом оказывать влияние на проницаемость и накопление. Существенной может оказаться также и роль исходных технологических дефектов металла. Взаимодействие водорода с дефектами зависит от температуры. Как показано, например в работе [3, 4], при

высоких температурах влияние дефектов пренебрежимо мало, при низких температурах дефекты почти полностью заполнены водородом, а в промежуточной области температур концентрации захваченного в ловушки водорода и свободного водорода в междоузлиях сопоставимы.

Соотношение между концентрацией захваченных в ловушки атомов водорода $c_T(x)$ и концентрацией мобильных атомов $c(x)$ дано в работе [5]

$$c_T(x) = \frac{n_T}{1 + \frac{n_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right)}{c(x)}}$$

Наличие ловушек, которые захватывают водород, уменьшает концентрацию растворенного водорода и, таким образом, замедляет процесс проникновения водорода через металл, задерживая появления проникающего потока. Формально это можно интерпретировать как уменьшение коэффициента диффузии. В работе Мак Набба и Фостера [6] предлагается использовать понятие эффективного коэффициента диффузии в поле ловушек $D_{эф} = \frac{D}{1 + \frac{n_l}{n_a} \exp(E_b/kT)}$, который меньше

истинного коэффициента диффузии и связан с временем задержки τ_s , определяемым по кривой накопления проникающего водорода стандартным соотношением [7] $\tau_s = L^2/6D_{эф}$, где L – толщина мембраны. В работе [8] предлагается учесть разные типы ловушек, введя эффективный коэффициент диффузии: $D_{эф} =$

$$= \frac{D}{\sum_j \frac{1}{\zeta_j}} = \zeta D, \text{ где } \zeta_j = \frac{\lambda^2 \nu}{\rho_j D} \exp\left(-\frac{E_{b,j}}{kT}\right) - \text{параметр}$$

захвата для j -го типа ловушек; λ – межатомное расстояние; ν – дебаевская частота; $E_{b,j}$ и ρ_j – энергия захвата и доля дефектов j -го типа по отношению к концентрации металла.

Дефекты могут приводить к появлению специфических эффектов при измерениях проникающего потока. Например, на временных зависимостях проникающего потока часто наблюдается максимум [9, 10], который традиционно объясняется распылением и очисткой поверхности ионами. В работе [8] этот максимум объясняется производством дефектов ионами. Дефекты могут служить также катализаторами молекулярной рекомбинации, что облегчает десорбцию с облучаемой стороны. В большинстве экспериментов, например [10], проникающий поток экспоненциально растет с температурой. Однако в некоторых экспериментах [11, 12] была обнаружена инверсия в диапазоне температур от 710 до 860 К при изучении проникновения водорода через молибден из плазмы, которую объяснили [13] взаимодействием водорода с подвижными дефектами, связь с которыми распадается при высоких температурах.

В настоящее время для численных расчетов проницаемости водорода с учетом влияния дефектов широко используются коды DIFFUSE [1] и TMAP [8].

Представление об эффективном коэффициенте диффузии было введено для описания проникновения газа через перегородки, которое в отсутствие дефектов лимитируется обычной диффузией. Часто, однако, представляют интерес и другие режимы проникновения. В данной работе рассмотрена применимость модели эффективного коэффициента диффузии для описания проникновения в различных режимах, в том числе диффузионно-лимитированном режиме, режиме, лимитированном поверхностными процессами, и в режимах, промежуточных между этими двумя случаями.

Эффективный коэффициент диффузии

Для начала, воспроизведем основные предположения и вид записи эффективного коэффициента диффузии.

Уравнение диффузии в поле дефектов обычно записывается в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t}, \quad (1)$$

где c – концентрация растворенного водорода; c_t – концентрация захваченного в ловушки водорода; $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ – коэффициент диффузии. В литературе можно встретить две эквивалентные записи для описания изменения концентрации захваченного водорода во времени.

В работе [3] использовано уравнение

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R D \left((n_t - c_t) c - c_t n_q \right), \quad (2)$$

где $n_t = z n_a$ – концентрация ловушек в металле; z – доля ловушек по отношению к n_a – концентрации атомов металла; R – радиус захвата водорода в ловушку; $n_q = \mu n_a \exp(E_b/kT)$, E_b – энергия связи водорода с ловушкой (рис. 1). Параметр μ (который слабо зависит от температуры) в случае достижения термодинамического равновесия между захваченным в ловушки и растворенным водородом считается константой порядка единицы. Формально параметр μ есть отношение заниженной функции распределения частиц по энергиям колебаний в междоузлиях и в ловушках. Заниженная функция распределения рассчитывается в приближении, что минимальная энергия колебаний равна нулю [3].

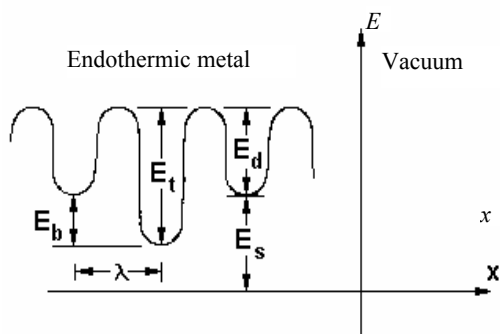


Рис. 1. Схема энергетических уровней водорода в эндотермическом металле: E_s – теплота растворения; E_d – энергия активации для диффузии; E_b – энергия связи водорода с ловушкой; $E_t = E_b + E_d$ – энергия освобождения из ловушки

Уравнение (2) может быть записано также в виде

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \left[(n_t - c_t) c D_0 e^{-E_d/kT} - c_t \mu n_a D_0 e^{-E_t/kT} \right], \quad (3)$$

где $E_t = E_b + E_d$ – энергия освобождения из ловушки (см. рис. 1). Первое слагаемое в соотношении (3) описывает захват в ловушки растворенного в металле водорода, второе слагаемое описывает выход водорода из ловушек. Предполагается, что энергия активации для захвата атома водорода в ловушку равна энергии активации диффузии, т. е. нет дополнительного барьера для входа атома в ловушку, поэтому множитель $\exp(-E_d/kT)$ описывает вероятность попадания в ловушку. Вероятность выхода из ловушки пропорциональна $\exp(-E_t/kT)$.

Второй вид уравнения для концентрации захваченного водорода использован в работе [14]

$$\frac{dc_t}{dt} = \frac{\alpha_d}{n_a} (n_t - c_t) c - \alpha_r c_t, \quad (4)$$

где коэффициент $\alpha_d = \frac{D}{\lambda^2}$ – это частота диффузионных скачков, обратно пропорциональная характерному времени t_d диффузии на межатомное расстояние λ ($\alpha_d = 1/t_d$); коэффициент $\alpha_r = \nu_0 \exp(-E_t/kT)$ – это частота выхода атомов водорода из ловушки, обратно пропорциональная характерному времени t_r выхода из ловушки ($\alpha_r = 1/t_r$); ν_0 – частота колебаний решетки (дебаевская частота). Обычно принимают $\nu_0 = 10^{13} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.

Уравнения (2) и (4) эквивалентны, это легко показать, если обозначить $R = \frac{1}{4\pi\lambda^2 n_a}$, $\mu = \frac{\nu_0 \lambda^2}{D_0}$.

Если характерное время заполнения ловушек водородом, равное характерному времени скачка на одно межузельное расстояние t_d , и характерное время выхода атомов водорода из ловушек t_r много меньше характерного диффузионного времени $t_{\text{диф}} = L^2/D$, $t_r \ll t_{\text{диф}}$, $t_d \ll t_{\text{диф}}$, то можно считать что в любой момент времени существует локальное равновесие между захваченным и растворенным водородом. Равновесие между захваченным в ловушку и растворенным в металле водородом означает, что потоки атомов водорода в дефекты и из дефектов равны: $(n_t - c_t)c = c_t n_q$, а равновесное значение концентрации захваченных в ловушки атомов водорода определяется в каждой точке пространства соотношением

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q + c}. \quad (5)$$

Если энергия связи водорода с ловушкой велика, то скорость освобождения атомов водорода из ловушек много меньше скорости заполнения. В этом случае $n_q \ll c$ и соотношение (5) даст равенство $c_t = n_t$, т. е. все ловушки будут заполнены. При малых энергиях связи водорода в ловушках $n_q \gg c$, поэтому концентрация захваченного в ловушки водорода пропорциональна концентрации свободного водорода

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q}. \quad (6)$$

Если считать, что дефекты равномерно распределены по всей толщине материала, то, используя соотношение (6), можно переписать уравнение (1) в виде

$$\frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{n_t}{n_q} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\text{эф}} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (7)$$

где $D_{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии в поле ловушек, равный

$$D_{\text{эф}} = D / \left(1 + \frac{n_t}{n_q} \right) = D / \left[1 + \frac{n_t}{n_a} \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \right]. \quad (8)$$

Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов (1) переписано в виде обычного уравнения диффузии (7) с эффективным коэффициентом диффузии (8), который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса водорода от входной к выходной стороне перегородки. Выражение (8) для эффективного коэффициента диффузии идентично выражению, полученному Мак Наббом и Фостером.

Здесь важно отметить, что уравнение (7) описывает профиль концентрации диффундирующего водорода. Что же касается описания проникающего потока, то об этом пойдет речь ниже. Отметим также, что уравнение (7) было получено с использованием соотношения (6), которое, в свою очередь, справедливо, если концентрация в растворе и, как следует из формулы (5), концентрация в ловушках малы.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием $D_{\text{эф}}$ можно назвать моделью эффективного коэффициента диффузии. Оно было предложено давно Мак Наббом [6] и сейчас широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна.

Для общности рассмотрения задачи проникновения, полезно все уравнения переписать в безразмерном виде и ввести безразмерный эффективный коэффициент диффузии. Для этого перейдем к безразмерным величинам: $\xi = x/L$ – безразмерное расстояние, $\tau = tD/L^2$ – безразмерное время, $U = c/n_a$ – безразмерная концентрация растворенного в металле водорода, $Y = c_t/n_a$ – безразмерная концентрация водорода, захваченного в ловушки. Уравнение диффузии (1) тогда переписется в безразмерном виде

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \frac{\partial Y}{\partial \tau}. \quad (9)$$

Введем параметр удержания, характеризующий влияние энергии связи водорода с ловушкой E_b и температуры материала T на удержание захваченных в ловушки атомов водорода

$$B = \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right). \quad (10)$$

Удержание усиливается, а параметр удержания B экспоненциально растет, если растет энергия связи или снижается температура. Параметр B также растет с уменьшением параметра μ , который можно рассматривать как количество возможных положений вокруг одного дефекта, в которые может перейти освобожденный из ловушки атом водорода. Уравнение (2) для

изменения концентрации захваченного водорода в безразмерных величинах можно переписать в виде

$$\frac{\partial Y}{\partial \tau} = 4\pi\rho\Lambda^2 \left[(Z - Y)U - YB^{-1} \right], \quad (11)$$

где $\rho = R/\lambda$ – эффективный радиус захвата водорода в ловушку; $\Lambda = L/\lambda$ – толщина мембраны, выраженная в межатомных расстояниях, $n_a = 1/\lambda^3$. Межатомное расстояние λ по порядку величины совпадает с длиной одного диффузионного скачка атома водорода.

Используя параметр удержания, эффективный коэффициент диффузии (8) можно переписать в виде

$$D_{\text{эф}} = \frac{D}{1 + ZB}, \quad (12)$$

где $Z = n_i/n_a$ – относительная концентрация дефектов. Можно объединить параметры B и Z , введя безразмерный параметр

$$\Omega = \frac{D_{\text{эф}}}{D} = \frac{1}{1 + ZB}, \quad (13)$$

тогда уравнение диффузии (7) примет вид

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \Omega \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2}. \quad (14)$$

Таким образом, систему безразмерных уравнений (9) и (11) диффузии в поле дефектов можно заменить одним обычным безразмерным уравнением диффузии (14) без дефектов, но с безразмерным эффективным коэффициентом диффузии Ω . Значение $\Omega = 1$ соответствует диффузии без дефектов, и его решение совпадает с решением уравнений (9) и (11) при $Z = 0$.

Соотношение (5) между концентрацией водорода в дефектах и растворе в условиях квази-равновесия можно переписать в безразмерном виде следующим образом:

$$Y = \frac{ZUB}{1 + UB}. \quad (15)$$

Из соотношения (15) видно, что $Y \rightarrow Z$ если $UB \rightarrow \infty$, т. е. ловушки насыщаются с ростом параметра удержания и концентрации растворенного водорода. Если $UB \rightarrow 0$, то $Y \rightarrow UB$, т. е. концентрация захваченных атомов пропорциональна концентрации растворенных атомов.

При выводе уравнения диффузии (7) с эффективным коэффициентом диффузии (8) было сделано предположение, что $n_q/c \gg 1$. Это соответствует условию $UB \ll 1$, которое выполняется, если энергия связи с ловушкой невелика, температура высока, а концентрация растворенного водорода мала. Условие $UB \ll 1$ означает также, что $Y \ll Z$ (15). Таким образом, модель эффективного коэффициента диффузии и приведенное выражение для $D_{\text{эф}}$ могут использоваться только в случае малого заполнения ловушек. В противном случае, в частности при высокой степени заполнения ловушек,

использовать этот подход и выражение для $D_{\text{эф}}$ нельзя.

На рис. 2 и 3 показаны примеры зависимостей концентрации захваченных атомов от энергии связи с ловушкой для различных температур и различных концентраций растворенного водорода для заданной концентрации дефектов. Из графиков видно, что при увеличении E_b концентрация захваченного водорода выходит на насыщение. В насыщении практически все дефекты заполнены ($Y = Z$) и концентрация связанного водорода не зависит ни от температуры, ни от концентрации растворенного водорода.

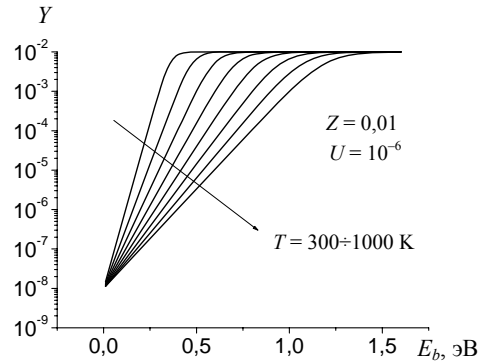


Рис. 2. Зависимость концентрации захваченного в ловушки водорода от энергии связи водорода с ловушкой при различных температурах

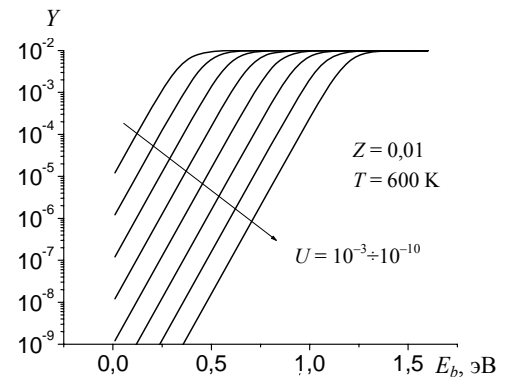


Рис. 3. Зависимость концентрации захваченного в ловушки водорода от энергии связи водорода с ловушкой при различных концентрациях растворенного водорода

На рис. 4 показано, как зависят заполненность ловушек (Y/Z) и соотношение между количеством захваченного и растворенного водорода (Y/ZUB) от произведения параметра удержания на безразмерную концентрацию растворенного водорода (UB). Из графиков видно, что заполненность ловушек низкая при $UB < 0,1$. Также видно, что только при $UB < 0,1$ выполняется пропорциональность между количеством захваченного и растворенного водорода. Таким образом, приближение эффективного коэффициента диффузии применимо, если выполняется одно из двух эквивалентных условий

$$Y/Z < 0,1, \quad (16)$$

либо

$$UB < 0,1. \quad (17)$$

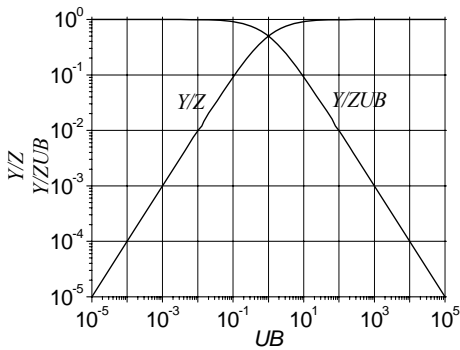


Рис. 4. Зависимости заполненности ловушек (Y/Z) и отношения между количеством захваченного и растворенного водорода (Y/ZUB) от произведения параметра удержания на безразмерную концентрацию растворенного водорода (UB)

Эффективный коэффициент диффузии зависит от энергии связи с дефектами и от энергии активации для диффузии по междоузлиям. Эти две величины могут быть получены из экспериментов по проницаемости. Для этого эксперименты проводят при различных температурах, определяют эффективный коэффициент диффузии по времени задержки проницаемости и строят зависимость логарифма $D_{эф}$ от обратной температуры. Если эта зависимость состоит из двух прямолинейных участков, то это связывают с влиянием дефектов. При высоких температурах влияние дефектов незначительно, и это позволяет определить энергию активации диффузии E_d по наклону прямой. В области низких температур наклон становится больше, и считается, что в этом случае он определяется энергией активации освобождения из ловушек $E_t = E_b + E_d$. Следует обратить внимание на то, что здесь возможна ошибка, связанная с тем, что при низких температурах дефекты могут оказаться в состоянии, близком к насыщению водородом, как следует из предыдущего рассмотрения. В этом случае условие (16) применимости приближения $D_{эф}$ может не выполняться, а значение E_t , вычисленное по наклону, будет заниженным.

Влияние дефектов в диффузионно-лимитированном режиме проникновения

Проницаемость водорода через перегородки зависит как от коэффициента диффузии, так и от скоростей реакций на поверхности. Режим транспорта принято характеризовать так называемым транспортным параметром [17]

$$W = KLc_S/D, \quad (18)$$

где K – так называемый коэффициент рекомбинации атомов водорода в молекулы на поверхности мембраны. Значения $W \gg 1$ соответствуют случаям, когда самым медленным процессом является диффузия (diffusion limited regime DLR), а значения $W \ll 1$ соответствуют случаям, когда самыми медленными процессами являются процессы на поверхности (surface limited regime SLR).

Эксперименты по проницаемости проводят в том числе для определения коэффициентов диффузии и растворимости. Такие эксперименты имеют смысл, если проникновение водорода лимитировано диффузией. Представляется интересным проанализировать влияние дефектов на профили концентрации и проникающие потоки.

На рис. 5 приведены профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные для трех случаев: транспорт водорода в отсутствие дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$ – кружки), транспорт с обычным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$ (например, для $E_b = 0,2$ эВ, $T = 750$ К) – квадраты) и транспорт с эффективным коэффициентом диффузии, имитирующим влияние дефектов ($Z = 0, \Omega = 0,6$ – треугольники). Диффузия без дефектов рассчитывалась по уравнению (14) при $\Omega = 1$. Диффузия в поле дефектов с нормальным коэффициентом диффузии рассчитывалась согласно уравнениям (9) и (11). Диффузия с использованием $D_{эф}$, лимитирующего влияние дефектов, рассчитывалась согласно уравнению (14) при $\Omega = 0,6$, которое было найдено из соотношения (13) для $Z = 0,03, B = 22,2$. В последнем случае значение транспортного параметра было взято равным $W_{\dot{\gamma}0} = LKS\sqrt{p}/D_{\dot{\gamma}0} = 16666$ с учетом меньшего значения эффективного коэффициента диффузии.

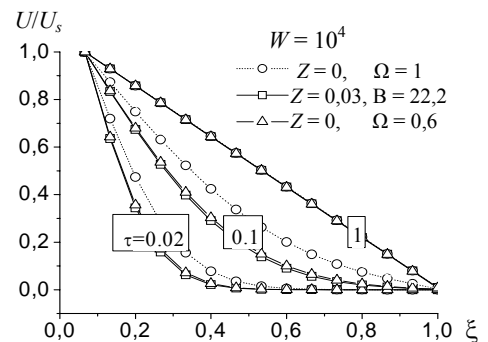


Рис. 5. Профили концентрации растворенного водорода в моменты времени $\tau = 0,02, 0,1$ и 1 , рассчитанные в DLR режиме ($W = 10^4$) для трех случаев: \circ – нормальная диффузия без дефектов; \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов; Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии. Эффективный коэффициент диффузии рассчитывался по аналитической формуле (13)

Кривые на рис. 5 приведены для трех характерных времен проникновения: время $\tau = 0,02$ много меньше характерного времени задержки, и проникающий поток

пренебрежимо мал; время $\tau = 0,1$ порядка времени задержки, и проникающий поток становится заметным; ко времени $\tau = 1$ проникающий поток выходит на стационар.

На рис. 6 приведены временные зависимости концентраций растворенного и захваченного водорода в центре мембраны. На обоих рисунках концентрации нормированы на $U_s = c_s/n_a$, где $c_s = Sp^{1/2}$ – так называемая равновесная концентрация Сивертса, равная концентрации водорода в материале, имеющем растворимость S , который погружен в газ, имеющий давление p . Оба рисунка иллюстрируют ситуацию, типичную для диффузионно-лимитированного режима проникновения.

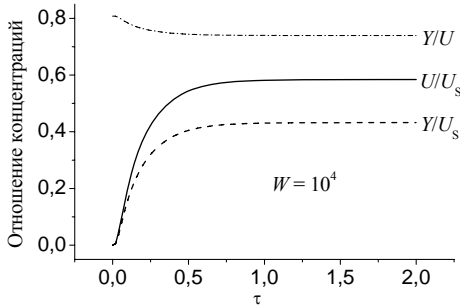


Рис. 6. Концентрации растворенного водорода, захваченного в ловушки водорода и отношение захваченного к растворенному в центре мембраны в зависимости от времени. Расчет выполнен для нормальной диффузии в поле дефектов с $Z = 0,03$ и $B = 22,2$

Анализ профилей концентрации на рис. 5 показывает, что дефекты приводят к уменьшению концентрации растворенного водорода, но происходит это только в начальной стадии проникновения ($\tau \ll 1$). Стационарный профиль растворенного водорода в присутствии дефектов такой же, как и без них.

Важным фактом является то, что расчетные профили, полученные решением уравнения диффузии в поле дефектов и решением обычного уравнения с эффективным коэффициентом диффузии $D_{эф}$, практически совпадают, т. е. использование модели эффективного коэффициента диффузии дает хорошее описание профилей растворенного водорода.

Из рис. 6 видно также, что соотношение c_l/c слабо изменяется в начальные времена транспорта и выходит на константу в стационаре. Эта пропорциональность концентраций растворенного и связанного водорода и дает возможность использовать представление об эффективном коэффициенте диффузии. Профили захваченного в ловушки водорода будут пропорциональны профилям растворенного в соответствии с соотношением (6).

Для анализа применимости модели эффективного коэффициента диффузии для описания проникающего потока введем безразмерный поток проницаемости, равный отношению потока проницаемости $j = Kc_2^2$ (c_2 – концентрация растворенного водорода на выходной

стороне мембраны) к стационарному потоку в DLR режиме $j_{d,max} = Dc_s/L$

$$J = \frac{j}{j_{d,max}} = W \left(\frac{U_2}{U_s} \right)^2, \quad (19)$$

где $U_s = c_s/n_a$, и $U_2 = c_2/n_a$.

На рис. 7 символами показаны зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные для DLR режима по описанным выше трем схемам расчета: 1) $J_{норм}$ – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов ($\Omega = 1, Z = 0$); 2) $J_{деф}$ – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$), рассчитанная по уравнениям (9) и (11); 3) $J_{эф.диф}$ – транспорт с использованием модели эффективного коэффициента диффузии ($\Omega = 0,6, Z = 0$) с использованием $D_{эф}$, рассчитанного по уравнению (14). На том же рисунке линиями показаны потоки $J_{анал.диф}$, рассчитанные для двух значений безразмерного коэффициента диффузии ($\Omega = 1$ и $\Omega = 0,6$) по аналитической формуле для диффузионно-лимитированного режима [16]

$$J(t) = DSL^{-1} p^{1/2} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp(-D\pi^2 m^2 L^{-2} t) \right]. \quad (20)$$

Сравнение численного расчета и расчета по аналитической формуле, проведенное для случая нормальной диффузии без дефектов (кривые 1 и 4) показывает, что они совпадают. Также совпадают численные и аналитические расчеты для диффузии с эффективным коэффициентом диффузии (кривые 3 и 5). Это сравнение, проведенное для тестирования численных расчетов, свидетельствует, что им можно доверять.

Сравнение расчетов диффузии в поле дефектов (кривая 2) с расчетами проникновения без дефектов (кривая 1) показывает, что на начальной стадии проникновения величина проникающего потока меньше, а время задержки проницаемости больше, в случае диффузии в поле дефектов.

Время задержки обратно пропорционально коэффициенту диффузии. Тогда времена задержки с дефектами и без них связаны соотношением

$$\tau_{эф} = \tau_0 (1 + ZB). \quad (21)$$

Численные расчеты подтверждают это соотношение.

Как уже отмечалось, модель эффективного коэффициента диффузии применима, когда $UB \ll 1$; и в этом случае $Y = ZUB$, как следует из соотношения (15). Поскольку это соотношение применимо в любой точке, то выражение (21) можно записать как

$$\tau_{эф} = \tau_0 \left(1 + \frac{I_t}{I_s} \right) = k_0 (I_s + I_t), \quad (22)$$

где I_t и I_s – интегральное по глубине количество частиц в дефектах и растворе, а $k_0 = \tau_0/I_s$ – величина, которая не зависит от присутствия дефектов.

Формула (22) свидетельствует, что время задержки прямо пропорционально количеству частиц, которые накапливаются в образце в растворе и дефектах. То есть, задержка проницаемости при наличии дефектов связана с необходимостью из заполнения по мере диффузии вглубь образца.

После выхода на стационар, поток проницаемости через мембрану с дефектами (кривая 2) оказывается точно таким же, как и без дефектов (кривая 1). Это вполне объяснимо. Дефекты могут повлиять на поток проницаемости, если они уменьшают количество атомов растворенного водорода за счет их захвата в ловушки. Это происходит на начальных стадиях проникновения. В стационаре скорости заполнения ловушек и освобождения из ловушек равны. Поэтому они не влияют на количество проникающего через мембрану водорода. Поток в стационаре определяется градиентом концентрации в растворе и значением нормального коэффициента диффузии. Как мы видели на рис. 5, стационарные профили в задаче с дефектами и в задаче без дефектов совпадают. Следовательно, должны совпадать и стационарные потоки, что и видно при сравнении кривых 1 и 2 на рис. 7.

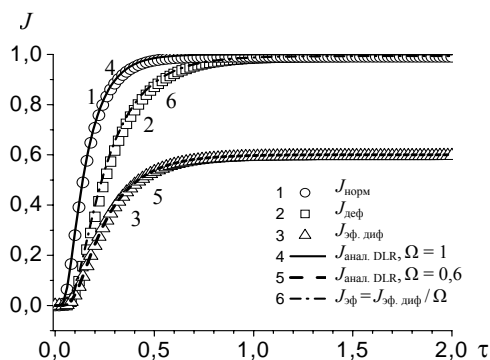


Рис. 7. Зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные численно для DLR режима ($W = 10^4$) для трех случаев: ○ — $J_{\text{норм}}$ — диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); □ — $J_{\text{деф}}$ — диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); △ — $J_{\text{эф. диф}}$ — диффузия с эффективным коэффициентом диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Для сравнения показаны расчеты по аналитической формуле для DLR $J_{\text{анал. DLR}}$: с обычным коэффициентом диффузии ($\Omega = 1$) и с эффективным коэффициентом диффузии ($\Omega = 0,6$), рассчитанным по аналитической формуле, а также поток $J_{\text{эф}}$, полученный нормировкой потока проницаемости для диффузии с эффективным коэффициентом диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$) на величину Ω

Поток проницаемости, вычисленный с использованием представления об эффективном коэффициенте диффузии (кривая 3) меньше, чем поток, вычисленный прямым решением уравнения диффузии в поле дефектов (кривая 2). Это также легко объяснимо. Стационарный поток равен произведению градиента концентрации растворенного водорода на коэффициент диффузии.

Градиент концентрации, как видно из рис. 5, одинаков в обоих случаях, а эффективный коэффициент диффузии меньше, чем обычный коэффициент диффузии.

Таким образом, можно сделать вывод, что представление об эффективном коэффициенте диффузии дает правильное описание профиля концентрации, но дает неверное описание проникающего потока.

Можно попытаться формально подогнать кривую 3 к кривой 2, умножив значение потока, рассчитанное по модели эффективной диффузии, на отношение D к $D_{\text{эф}}$. Этот поток обозначен как $J_{\text{эф}}$ и показан на рис. 7 кривой 6. Видно, что зависимость $J_{\text{эф}}$ от времени отлично согласуется с зависимостью потока $J_{\text{деф}}$, рассчитанного по модели диффузии в поле дефектов (кривая 2). Это неудивительно, поскольку профили концентрации, полученные двумя способами, совпадают, а проникающий поток пропорционален градиенту и нормальному коэффициенту диффузии.

Таким образом, несмотря на то, что модель эффективной диффузии дает неверные абсолютные значения проникающего потока, она позволяет хорошо описать форму временной зависимости потока проницаемости и дает правильные значения времени задержки проницаемости.

Стационарный проникающий поток в диффузионно-лимитированном режиме, рассчитываемый по формуле (20), пропорционален коэффициенту диффузии и растворимости. Нормировка, проделанная выше (кривая 6 на рис. 7), может быть рассмотрена как введение некой завышенной эффективной растворимости. Поэтому кривая 6 на рис. 7, которая отлично совпадает с расчетом диффузии в поле дефектов, чисто формально может быть рассмотрена как кривая проникновения в диффузионном режиме с неким эффективным коэффициентом диффузии и некой эффективной растворимостью (равной $S_{\text{эф}} = SD/D_{\text{эф}}$). Можно назвать такой подход моделью эффективной диффузии и эффективной растворимости

Проблема здесь заключается в том, что введение завышенной эффективной растворимости приведет к увеличению концентрации водорода в мембране. В результате получится, что модель эффективной диффузии и эффективной растворимости отлично описывает временную зависимость проникающего потока, но неверно описывает профиль концентрации растворенного водорода.

Следует отметить, что изложенные выше противоречия при описании кривых проницаемости могут привести к ошибкам при анализе экспериментальных данных. В частности, если эффективный коэффициент диффузии, определенный по времени задержки, меньше, чем истинный коэффициент диффузии, то его использование для вычисления растворимости по величине стационарного потока, который не зависит от наличия дефектов, приведет к завышенному значению растворимости по сравнению с истинной. Именно это наблюдается при анализе экспериментов. Если аррениусовская зависимость коэффициента диффузии имеет

излом, то и аррениусовская зависимость растворимости тоже имеет излом, но в обратную сторону.

Применимость $D_{эф}$ в различных режимах транспорта

Как было показано выше, модель эффективной диффузии вполне правомерна для описания профиля концентрации водорода в DLR режиме, когда влияние поверхности мембраны на ее проницаемость пренебрежимо мало, а градиент концентрации растворенного в металле водорода велик. Возникает вопрос, возможно ли использование $D_{эф}$ в других режимах, в частности в SLR режиме, когда проницаемость ограничена поверхностью, а градиент концентрации невелик (профили концентрации почти горизонтальные).

На рис. 8 и 9 показаны профили концентрации и проникающие потоки в случае небольшого отклонения от чисто диффузионного режима ($W = 540$). Видно, что небольшое отклонение от DLR несильно изменяет ситуацию, показанную для чисто диффузионного режима ($W = 10000$) на рис. 5 и рис. 7, и все заключения, сделанные для DLR, остаются в силе. Тем не менее можно

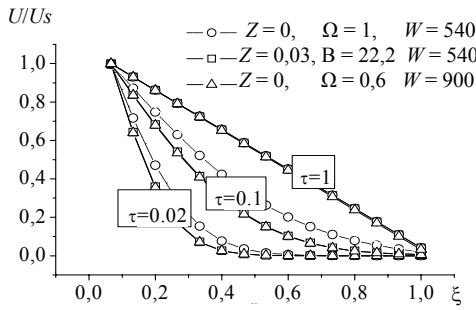


Рис. 8. Профили концентрации растворенного водорода в моменты времени $\tau = 0,02; 0,1$ и 1 , рассчитанные в режиме, близком к DLR для трех случаев: \circ – нормальная диффузия без дефектов; \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов; Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

отметить некие особенности, наблюдаемые при небольшом смещении режима от чистого DLR в сторону SLR. Во-первых, видно, что относительная концентрация водорода на выходной поверхности мембраны (рис. 8) заметно отличается от нуля, хотя и близка к нему. Это является прямым следствием смещения режима в сторону SLR. Во-вторых, относительная концентрация водорода на выходной поверхности мембраны несколько меньше в случае наличия дефектов, чем без дефектов. Уменьшение концентрации на выходной поверхности можно формально рассматривать как сдвиг режима в сторону DLR режима. Действительно, при наличии дефектов эффективный коэффициент диффузии меньше, чем истинный, а транспортный параметр соответственно больше ($W_{эф}/W = D/D_{эф} > 1$). Это

и можно формально расценивать как сдвиг в сторону DLR. На самом деле, как следует из рис. 9, проникающий поток при $\tau = 1$ еще не достигает стационарного уровня. Это и объясняет, почему при $\tau = 1$ концентрация в задаче с дефектами чуть меньше концентрации в задаче без дефектов. При больших временах эти концентрации становятся равными.

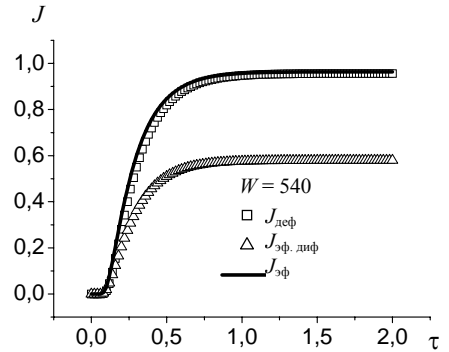


Рис. 9. Сравнение потоков проницаемости для режима, близкого к DLR ($W = 540$): \square – $J_{деф}$ – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); Δ – $J_{эф. диф}$ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Сплошная линия – $J_{эф}$ – модель эффективной диффузии и эффективной растворимости (получено нормировкой $J_{эф. диф}$ на величину стационарного потока кривой $J_{деф}$)

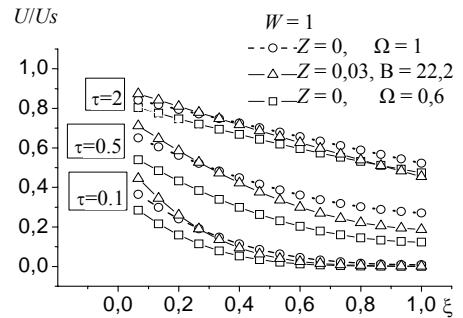


Рис. 10. Профили концентрации растворенного водорода в моменты времени $\tau = 0,1; 0,5$ и 2 , рассчитанные в промежуточном режиме ($W = 1$) для трех случаев: \circ – нормальная диффузия без дефектов; \square – диффузия с нормальным коэффициентом диффузии в поле дефектов; Δ – диффузия с эффективным коэффициентом диффузии. Эффективный коэффициент диффузии $\Omega = 0,6$ рассчитывался по аналитической формуле (13)

Промежуточный режим проницаемости, который характеризуется значениями транспортного параметра $W \propto 10^{0 \pm 1}$, оказывается сложным для интерпретации экспериментальных результатов. В этом режиме проникновение зависит и от дефектов и от свойств поверхности. Оба фактора увеличивают время задержки. Однако их влияние на величину проникающего потока различно. Замедление поверхностных процессов приводит к уменьшению стационарного проникающего потока, тогда как дефекты не влияют на его величину.

На рис. 10 и 11 приведены профили концентрации и проникающие потоки в промежуточном между DLR

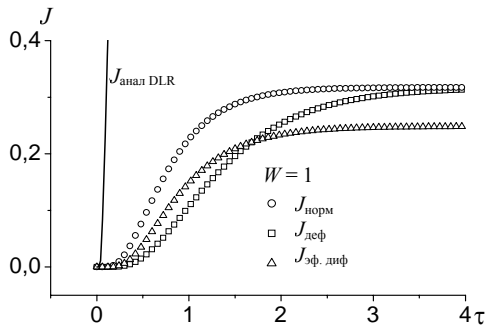


Рис. 11. Сравнение потоков проницаемости для промежуточного режима ($W = 1$): $\circ - J_{\text{норм}}$ – нормальная диффузия без дефектов $\square - J_{\text{деф}}$ – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); $\Delta - J_{\text{эф. диф}}$ – расчет

по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$)

и SLR режиме, когда $W = 1$. В этом режиме влияние поверхности на проницаемость весьма велико: концентрация на входной поверхности (рис. 10) меньше Сивертсовской, а концентрация на выходе одного порядка с концентрацией на входе. В отличие от чисто диффузионного режима, из графиков на рис. 10 видно, что профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные в задаче с нормальной диффузией в поле дефектов и по модели эффективной диффузии, отличаются. Кроме этого на рис. 11 видно, что графики потоков в этих двух расчетах (квадраты и треугольники) пересекаются. Это означает, что кривые проницаемости в модели эффективной диффузии с коэффициентами диффузии, рассчитанными по теоретической формуле, невозможно подогнать под кривую проницаемости, численно рассчитанную в модели нормальной диффузии в поле дефектов, как это удавалось сделать для чистого диффузионного режима на рис.7 путем введения эффективной растворимости. Стационарные потоки при нормальной диффузии без дефектов (кружки) и диффузии в поле дефектов (квадраты) совпадают, и это неудивительно, поскольку при выходе на стационар дефекты насыщаются и не влияют на транспорт растворенного водорода.

Таким образом, в промежуточном режиме ($W = 1$), модель эффективного коэффициента диффузии при использовании теоретического выражения для эффективного коэффициента диффузии (8) дает неверное описание профиля концентрации, абсолютных значений проникающего потока и формы временной зависимости проникающего потока (и как следствие неверные значения времен задержки и выхода на стационар).

Выше было показано, что в диффузионном режиме кривую проницаемости через перегородку с дефектами можно описать как проницаемость через перегородку без дефектов введением классического эффективного коэффициента диффузии по Мак Наббу и эффективной растворимости, связанной с эффективным коэффициентом диффузии. Также мы показали, что в промежуточ-

ном режиме этого сделать не удастся. Тем не менее возникает вопрос, а можно ли подобрать такие значения эффективного коэффициента диффузии (отличающегося от значений Мак Набба) и эффективной растворимости, чтобы численные расчеты совпали с расчетами по классической формуле для DLR. Этот вопрос возникает в связи с анализом экспериментальных данных. Проблема заключается в том, что априори неизвестно, в каком режиме проводятся эксперименты. Часто предполагается, что это диффузионный режим, и поэтому возникает желание описать кривую проникновения классической формулой. Отсюда возникает вопрос, можно ли считать, что эксперимент проведен в диффузионном режиме, если кривую проницаемости удалось описать классической формулой для DLR.

Сравнение, приведенное на рис. 12, показывает, что действительно временная зависимость проникающего потока в промежуточном режиме при наличии дефектов может быть формально очень хорошо описана простым уравнением диффузии (20) при введении подгоночных значений эффективного коэффициента диффузии (отличных от значений Мак Набба) и подгоночной эффективной растворимости. Символами на рис. 12 показаны численные расчеты нормальной диффузии без дефектов (кружки), нормальной диффузии в поле дефектов (квадраты) и эффективной диффузии без дефектов (треугольники). Линиями показаны расчеты в модели эффективной диффузии и эффективной растворимости с подгоночными значениями $D_{\text{эф}}$ и $S_{\text{эф}}$. Видно, что при надлежащей подгонке можно получить отличное согласие между численными расчетами в промежуточном режиме проницаемости ($W = 1$) и аналитическими расчетами по формуле (20) во всех трех случаях.

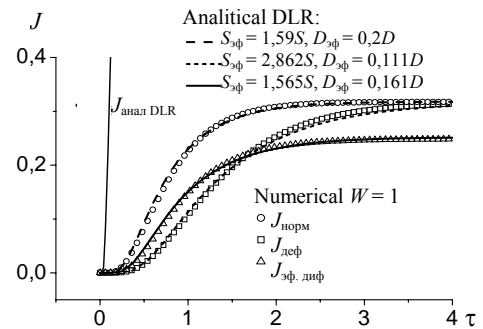


Рис. 12. Сравнение в промежуточном режиме ($W = 1$) численных расчетов (символы) с аналитическими зависимостями для DLR режима (линии), полученными при подборе эффективных значений коэффициента диффузии и растворимости. Численные расчеты выполнены для трех случаев: $\circ - J_{\text{норм}}$ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); $\square - J_{\text{деф}}$ – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); $\Delta - J_{\text{эф. диф}}$ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Подгоночные значения $S_{\text{эф}}$ и $D_{\text{эф}}$ даны на поле рисунка

Значения эффективного коэффициента диффузии при такой подгонке оказываются заметно ниже значе-

ний Мак Набба, поскольку в промежуточном режиме не только дефекты, но и поверхность дает свой вклад в задержку проникновения. Значения эффективной растворимости оказываются больше нормальных значений, как и должно быть.

Таким образом, если эксперимент по проницаемости через перегородку с дефектами проведен в условиях промежуточного режима проницаемости, его тем не менее чисто формально можно очень хорошо описать как проникновение через перегородку без дефектов в диффузионно лимитированном режиме, подобрав эффективные значения коэффициента диффузии и растворимости. При этом разделить влияние дефектов и поверхности и определить истинные значения коэффициента диффузии и растворимости невозможно.

Использование модели эффективной диффузии для описания влияния дефектов на транспорт водорода в SLR режиме имеет свои особенности. На рис. 13 и рис. 14 представлены расчетные профили концентрации растворенного водорода и зависимости потока проницаемости от времени для транспортного параметра $W = 0,01$, который обеспечивает чисто диффузионный режим проникновения. Из рисунков видно, что профили абсолютно плоские, время задержки очень большое, а величина потока проницаемости в стационаре очень маленькая. Эти особенности типичны для SLR.

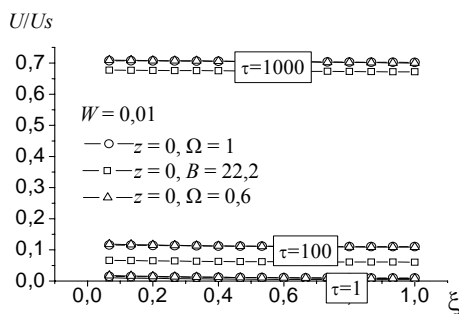


Рис. 13. Профили концентрации растворенного водорода, рассчитанные для SLR режима ($W = 0,01$): \circ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); \square – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); Δ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$)

Отличительной особенностью расчета потоков в SLR является то, что расчет с обычным коэффициентом диффузии без дефектов и расчет по модели эффективного коэффициента диффузии дают абсолютно одинаковые временные зависимости концентрации и проникающего потока. Это неудивительно, поскольку в SLR профили и проникающие потоки не зависят от коэффициента диффузии и определяется константами, характеризующими процессы на поверхности.

Второй особенностью расчетов в SLR является то, что стационарное значение потока в модели эффективной диффузии совпадает со стационарным потоком, полученным в расчетах нормальной диффузии в поле дефектов. Напомним, что в диффузионном и промежуточном режимах модель эффективной диффузии с ко-

эффициентами диффузии, определяемыми формулой (12), дает заниженные значения стационарных потоков.

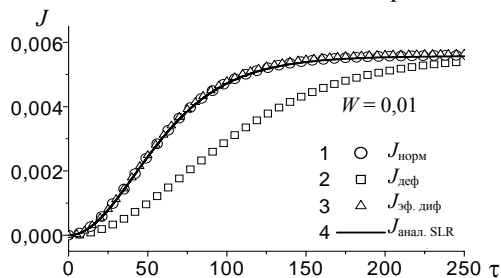


Рис. 14. Зависимости потока проницаемости от времени, рассчитанные для SLR режима ($W = 0,01$): \circ – $J_{\text{норм}}$ – нормальная диффузия без дефектов ($Z = 0, \Omega = 1$); \square – $J_{\text{деф}}$ – расчет по задаче диффузии в поле дефектов ($Z = 0,03, B = 22,2$); Δ – $J_{\text{эф. диф}}$ – расчет по модели эффективной диффузии ($Z = 0, \Omega = 0,6$). Также показана аналитическая зависимость для SLR режима (сплошная линия)

Третья особенность расчетов в SLR состоит в том, что время задержки в модели эффективного коэффициента диффузии оказывается меньше, чем время задержки в задаче о диффузии в поле дефектов. В промежуточном режиме наблюдалась аналогичная особенность, а в диффузионном режиме времена задержки в модели эффективного коэффициента диффузии и в расчетах нормальной диффузии в поле дефектов совпадали. Уменьшение времени задержки в модели эффективного коэффициента диффузии в SLR (равно как и в промежуточном режиме) объясняется следующим. Время задержки в SLR не зависит от коэффициента диффузии (будь то нормальный или эффективный коэффициент диффузии), а зависит в отсутствие дефектов только от свойств поверхности. При наличии дефектов они дают дополнительный вклад в задержку появления проникающего потока.

Четвертая особенность расчетов в SLR состоит в том, что невозможно подобрать такие значения эффективного коэффициента диффузии и эффективного коэффициента рекомбинации, которые позволили бы чисто формально хорошо описать проницаемость формулой для диффузионного режима. Таким образом, если экспериментальную кривую не удастся описать как чисто диффузионный процесс, то это значит, что проникновение лимитировано поверхностью. В промежуточном между SLR и DLR случае кривую проникновения можно формально описать как чисто диффузионный процесс, если подобрать подходящие значения коэффициента диффузии и растворимости.

Таким образом, использование модели эффективного коэффициента диффузии (как рассчитываемого по Мак Наббу, так и подгоночного значения) для режимов транспорта с малыми значениями W неприемлемо, несмотря на то, что условие $UB < 0,1$ применимости $D_{\text{эф}}$, как показывают расчеты, выполняется.

Выводы

Получено условие применимости классического представления Мак Набба и Фостера об эффективном коэффициенте диффузии в поле дефектов. Качественно оно эквивалентно малой степени заполнения дефектов. Проанализированы возможности использования этого подхода для описания профилей концентрации и проникающих потоков в различных режимах проникновения водорода через перегородку с использованием как классической формулы для эффективного коэффициента диффузии, так и подгоночных значений коэффициента диффузии и растворимости (модель эффективной диффузии и растворимости).

Модель эффективного коэффициента диффузии в диффузионно лимитированном режиме ($W = 10^4$) при использовании классической формулы Мак Набба для эффективного коэффициента диффузии дает правильное описание профиля концентрации, правильную форму временной зависимости проникающего потока, но неверные абсолютные значения проникающего потока. Введение эффективной растворимости наряду с эффективным коэффициентом диффузии (модель эффективной диффузии и эффективной растворимости) правильно описывает временную зависимость и абсолютные значения проникающего потока, но неверно описывает профиль концентрации растворенного водорода.

При небольшом отклонении от диффузионно лимитированного режима ($W = 500$) ситуация изменяется несильно.

В промежуточном режиме ($W = 1$) модель эффективного коэффициента диффузии при использовании классической формулы для эффективного коэффициента диффузии дает неверное описание профиля концентрации, абсолютных значений проникающего потока и формы временной зависимости проникающего потока (и как следствие неверные значения времен задержки и выхода на стационар). Тем не менее временная зависимость проникающего потока в промежуточном режиме при наличии дефектов может быть формально очень хорошо описана классическим выражением для диффузионного режима при введении подгоночных значений эффективного коэффициента диффузии (отличных от значений Мак Набба) и подгоночной эффективной растворимости. Значения эффективного коэффициента диффузии при такой подгонке оказываются заметно ниже значений Мак Набба, а значения эффективной растворимости оказываются больше нормальных значений. Таким образом, если эксперимент по проницаемости через перегородку с дефектами проведен в условиях промежуточного режима проницаемости, его тем не менее чисто формально можно очень хорошо описать как проникновение через перегородку без дефектов в диффузионно лимитированном режиме, подобрав эффективные значения коэффициента диффузии и растворимости. При этом разделить влияние дефектов и поверхности и определить истинные значения коэффициента диффузии и растворимости невозможно.

Применение модели эффективного коэффициента диффузии с использованием формулы Мак Набба в режиме, лимитированном поверхностью ($W = 100$), имеет ряд особенностей. Эта модель дает абсолютно такие же временные зависимости потоков, как и модель проникновения без дефектов, поскольку проникающий поток в SLR не зависит от величины коэффициента диффузии (будь то нормальный или эффективный коэффициент диффузии). В отличие от других режимов, стационарный поток в этой модели такой же, как при численном расчете нормальной диффузии в поле дефектов. Как и в промежуточном режиме, время задержки в модели эффективного коэффициента диффузии оказывается меньше, чем в задаче о диффузии в поле дефектов. Это также связано с тем, что время задержки в SLR не зависит от коэффициента диффузии, но возрастает при наличии дефектов. Если эксперимент проведен в SLR, то, в отличие от промежуточного режима, не удастся подобрать такие подгоночные значения коэффициента диффузии и растворимости, которые позволили бы чисто формально описать проникновение как чисто диффузионный процесс.

Список литературы

1. Baskes M. I., Bauer W., Wilson K. L. // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 111&112. P. 663.
2. Kerst R. A., Swansiger W. A. // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 122&123. P. 1499.
3. Brice D. K., Doyle B. L. // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 120. P. 230.
4. Doyle B. L., Brice D. K. // Radiat. Eff. 1985. Vol. 89. P. 21.
5. Doyle B. L., Brice D. K. // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 122&123. P. 1523.
6. Nabb A. Mc., Foster P. K. // Trans. IAME. 1963. Vol. 227. P. 619.
7. Gervasini G., Reiter F. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 155–157. P. 754.
8. Longhurst G. R. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 212–215. P. 1015.
9. Kerst R. A., Swansiger W. A. // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 122&123. P. 1499.
10. Perkins H. K., Noda T. // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 71. P. 349.
11. Tanabe T., Saitoh N., Etoh Y., Imoto S. // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 103&104. P. 483.
12. Sharapov V. M., Zakharov A. P., Matveev V. V. // Sov. Phys. Tech. Phys. 1976. Vol. 20. P. 1262.
13. Zaharov A. P., Sharapov V. M., Gorodetsky A. E. // Sov. Phys. Dokl. 1980. Vol. 25. P. 309.
14. Langley R. A. // Journal of Nuclear Materials. 1984. Vol. 128&129. P. 622–628.
15. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F.G., Wienhold P. // J. Nucl. Mater. 1978. Vol. 76&77. P. 337–343.
16. Daynes H. // Proc. Roy. Soc. 1920. Vol. A97. P. 286

Статья поступила в редакцию 30.01.2008.