

СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГАЗООБРАЗНЫМ ВОДОРОДОМ

© 2022 г. А. В. Голубева^{a,*}, Р. П. Хвостов^{a,b}, Д. И. Черкез^a, Н. П. Бобырь^a,
Д. М. Шкурыгин^a, А. В. Спицын^a

^a НИЦ “Курчатовский институт”

Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

^b НИУ “МЭИ”

Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14, стр. 1

*e-mail: Golubeva_AV@nrcki.ru, anna-golubeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 10.03.2022 г.

Принята к публикации 03.04.2022 г.

Создан экспериментальный стенд ГДП для исследования водородопроницаемости материалов, включая материалы с низким коэффициентом диффузии. Стенд позволяет осуществлять длительные измерения проникающих потоков изотопов водорода при давлении над входной поверхностью мембраны от 10^2 до 10^5 Па и температуре образца до 873 К. Проведены исследования проницаемости стали ЧС-68 в диапазоне давлений дейтерия 10^2 – $5 \cdot 10^4$ Па и температур образца 575–773 К. Получены коэффициенты диффузии и проницаемости дейтерия в стали ЧС-68 как функции температуры. Результаты работы согласуются с литературными данными, что говорит о корректно поставленном эксперименте и надежности результатов, получаемых на стенде ГДП.

DOI: 10.31857/S0032816222050056

1. ВВЕДЕНИЕ

Задача исследования переноса изотопов водорода в материалах весьма актуальна для водородной, термоядерной и ядерной энергетики, поскольку для них постоянно разрабатываются новые конструктивные материалы с улучшенными характеристиками. Исследовать перенос водорода в материале проще всего в экспериментах, в которых мембрана, изготовленная из исследуемого материала, разделяет два вакуумных объема. В первом объеме с лицевой поверхностью мембраны взаимодействует водород в виде газа, ионного пучка или плазмы. Поток водорода, проникшего сквозь мембрану и десорбировавшегося с обратной поверхности, измеряется во втором объеме.

Общепринято следующее понимание проникновения водорода через металл. При взаимодействии с газом молекулы водорода физически адсорбируются на поверхности. Для попадания в глубь материала должна произойти диссоциация молекул, после чего атомы водорода, хемосорбированные на поверхности, должны перейти под поверхность (адсорбироваться), и только после этого может осуществляться диффузия водорода сквозь мембрану. На обратной стороне мембраны атомы, достигшие поверхности, рекомбинируют, и образовавшиеся молекулы десорбируются,

формируя проникающий поток. Для перехода из состояния хемосорбции на поверхности в адсорбированное состояние атом водорода должен преодолеть поверхностный энергетический барьер, который может оказаться значительным, в особенности для загрязненных (в первую очередь окисленных) поверхностей. При облучении лицевой поверхности мембраны ионным моноэнергетичным пучком или плазмой частицы преодолевают входной барьер и термализуются уже под поверхностью. Поэтому при ионном и плазменном облучении под поверхностью могут создаваться значительно более высокие концентрации водорода, чем при воздействии газообразного водорода. Соответственно в экспериментах с ионным и плазменным облучением обычно выше проникающие потоки, благодаря чему повышается точность измерений.

Обычно сложность представляет организация измерений проницаемости материалов с низкими коэффициентами диффузии водорода, таких как вольфрам, медь, бронза, особенно в области относительно низких температур. В этих случаях могут потребоваться недели и даже месяцы измерений проникающего потока при стабильных условиях. Поэтому, например, информация о водородопроницаемости одного из основных мате-

риалов первой стенки термоядерного реактора – отечественной бронзы CuCrZr – отсутствует, также отсутствует информация о переносе изотопов водорода через многослойные системы W/Cu/CuCrZr, весьма перспективные для организации теплосъема в диверторе термоядерной установки [1].

При ионном и плазменном облучении весьма сложно организовать длительные измерения. Во-первых, микроструктура и состав поверхности меняются в ходе облучения: происходит очищение поверхности от примесей, могут создаваться дефекты смещения, в материалах с низкой растворимостью водорода вследствие избыточной концентрации водорода в зоне внедрения может искажаться кристаллическая решетка, также возможен отжиг дефектов в ходе прогрева и ионного облучения. Во-вторых, весьма сложно длительно поддерживать стабильную плотность потока ионов на поверхность. Длительное поддержание стабильного давления над поверхностью является более простой технической задачей. При нагреве в атмосфере водорода произойдет постепенная очистка поверхности от примесей, других изменений в структуре материала при работе в области относительно низких температур не последует. Поэтому в случаях медленной диффузии водорода оптимально проводить исследования проникновения из газовой фазы.

В мире в настоящий момент существует и функционирует ограниченное количество экспериментальных установок, на которых проводятся исследования проникновения водорода через мембраны из газа. В их числе стенды в Китае [2], США [3], Японии [4, 5], Германии [6]. В России в НИЦ “Курчатовский институт” измерения проницаемости при взаимодействии с газом проводились на стенде ПИМ (Плазменный источник магнитный) [7], однако эта установка предназначена для исследования проницаемости при плазменном облучении образцов и не позволяет создавать давления больше чем 100 Па. В 2014 г. была опубликована статья коллектива из НИКИЭТ и Института реакторных материалов [8] с описанием стенда для исследования проникновения из газа, однако с того времени этот коллектив не выпускал публикаций, посвященных проницаемости материалов при взаимодействии с газом.

Целью данной работы было создание стенда для исследования водородопроницаемости конструкционных материалов при взаимодействии с газом, включая материалы с низкими коэффициентами диффузии водорода.

Учитывая перспективы исследования материалов, перенос водорода через которые происходит медленно, а ожидаемые проникающие потоки малы, необходимо было создать установку, в которой давление над входной поверхностью

сможет достигать 1 атм и длительное время подерживаться на заданном уровне.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ГДП

Создан экспериментальный стенд ГДП (от GDP, gas-driven permeation) предназначенный для исследования проницаемости материалов при взаимодействии с газом. Фотография стенда приведена на рис. 1, вакуумная схема установки представлена на рис. 2.

Исследуемая мембрана разделяет два высоковакуумных объема с раздельной откачкой безмасляными откачными постами HiCube Eco 300 Pfeiffer vacuum со скоростью откачки 260 л/с. Входящий в пост турбомолекулярный насос обеспечивает уникально высокую степень сжатия для водорода – 10^7 , позволяя весьма быстро достигать высокого вакуума. Остаточное давление в камерах 1 и 2 составляет $5 \cdot 10^{-8}$ Па и $2 \cdot 10^{-7}$ Па соответственно. В камеру 1 взаимодействия напускается рабочий газ, в камере 2 регистрации анализируется проникающий через мембрану поток газа: исследуется компонентный состав проникающего потока и измеряется величина потока. В объеме 1 может поддерживаться фиксированное давление дейтерия в диапазоне от 10^2 до $5 \cdot 10^4$ Па.

Линия газонапуска, откачиваемая при помощи форвакуумного насоса и откачного поста 1, позволяет напускать в камеру 1 газообразный водород или дейтерий. Баллоны для газа, способные выдержать давление до 2.5 атм, изготовлены из нержавеющей стали, обезгажены и очищены изнутри при помощи тлеющего разряда на арго-не. В работе использовался дейтерий чистоты 99.98%. Рабочий баллон наполнялся дейтерием из баллона высокого давления на стенде ПИМ [7], где газ дополнительно очищался при помощи установленных в газовую линию азотной ловушки и палладиевого фильтра.

Спектр газа в камере 2 взаимодействия регистрируется квадрупольным масс-спектрометром (QMS – Quadrupole Mass Spectrometer) Extorr XT 100. Исследование транспорта дейтерия осуществляется дифференциальным методом, в котором проникающий поток регистрируется при непрерывной откачке объема за мембраной. Потоки дейтерия, проникающего через образец, также измеряются при помощи QMS.

2.1. Образцы-мембраны

Образец-мембрана имеет форму трубки длиной до 160 мм (рис. 3) с внешним диаметром до 16 мм и толщиной стенки до 1 мм. Мембрана герметично вваривается в два фланца DN16CF с металлическим уплотнением, один из фланцев заглушается, второй – подсоединяется к проходно-

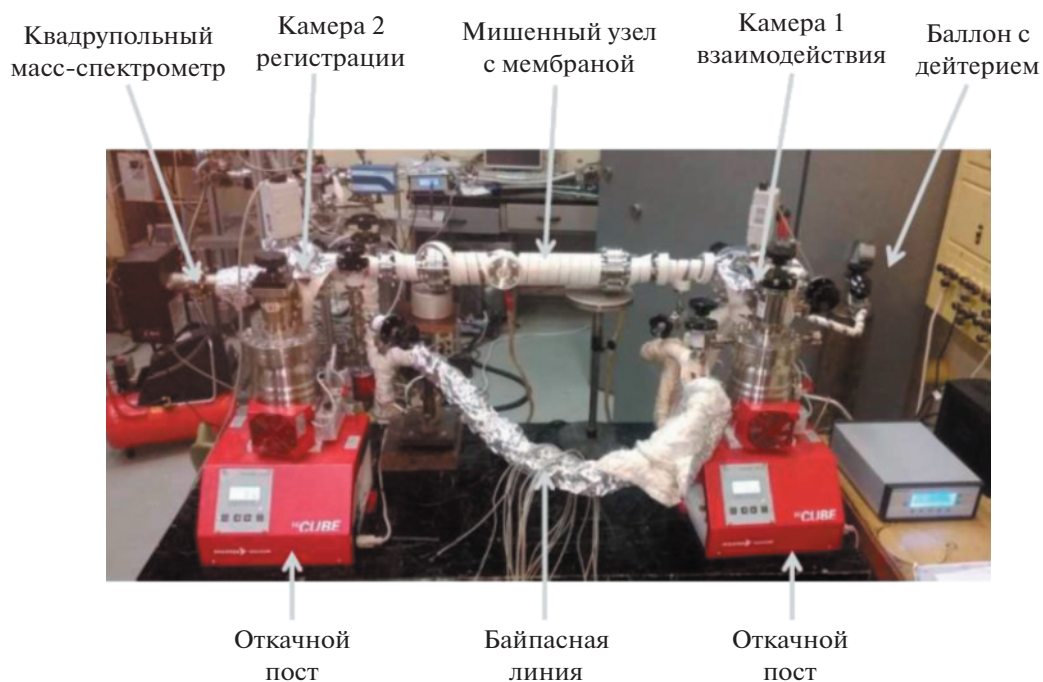


Рис. 1. Внешний вид стенда ГДП. Исследуемая мембрана расположена внутри мишневой узла.

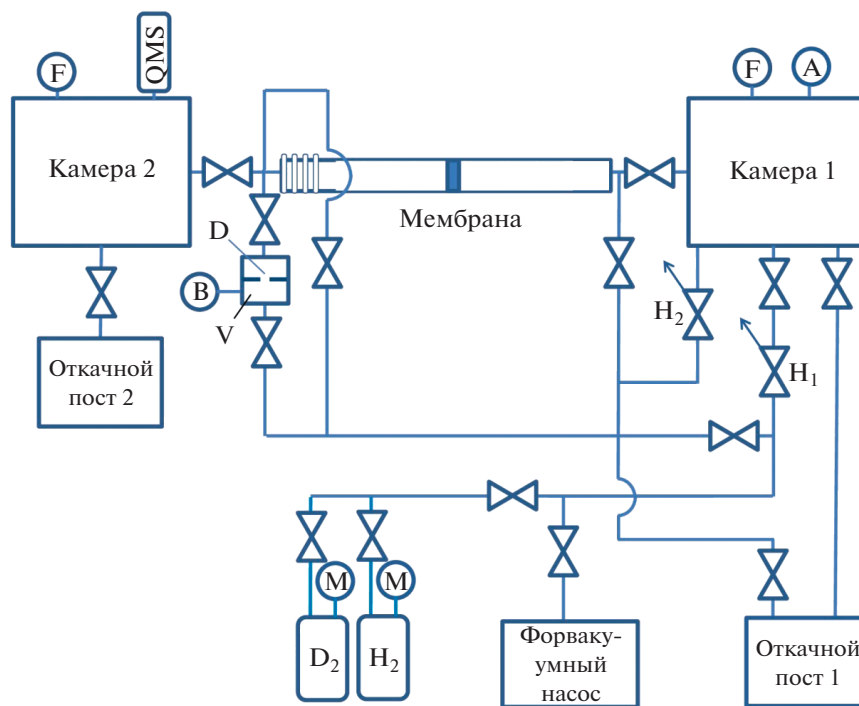


Рис. 2. Вакуумная схема установки. А – датчик давления ASG; F – полнодиапазонный датчик давления PBR260; В – датчик давления баратрон CCR364; М – манометры; QMS – квадрупольный масс-спектрометр; H₁, H₂ – натекатели; D – калибровочная диафрагма; V – калибровочный объем.

му фланцу, разделяющему вакуумные объемы. Избыточное давление может создаваться внутри или снаружи трубки в зависимости от целей экспе-

римента. Нагрев мембраны-трубки осуществляется путем пропускания через нее тока. Температура мембраны измеряется при помощи нескольких

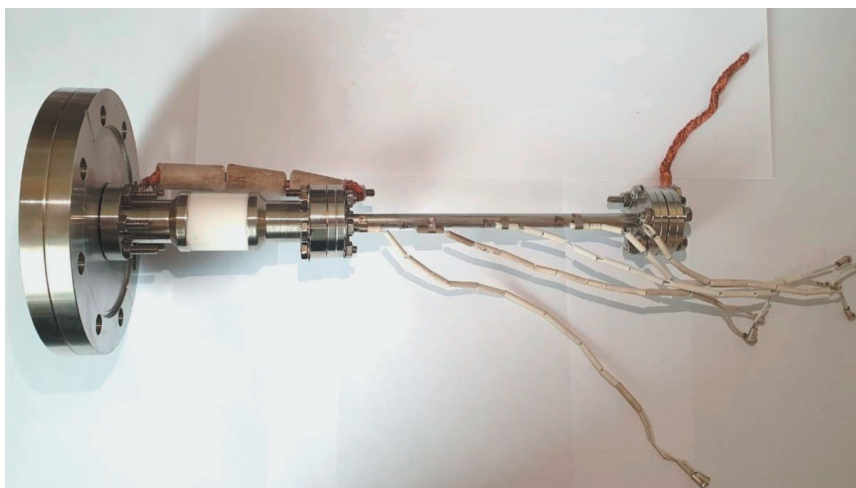


Рис. 3. Образец трубки из стали ЧС-68, закрепленный в мишенном узле, с приваренными термопарами и подсоединенными токоподводами.

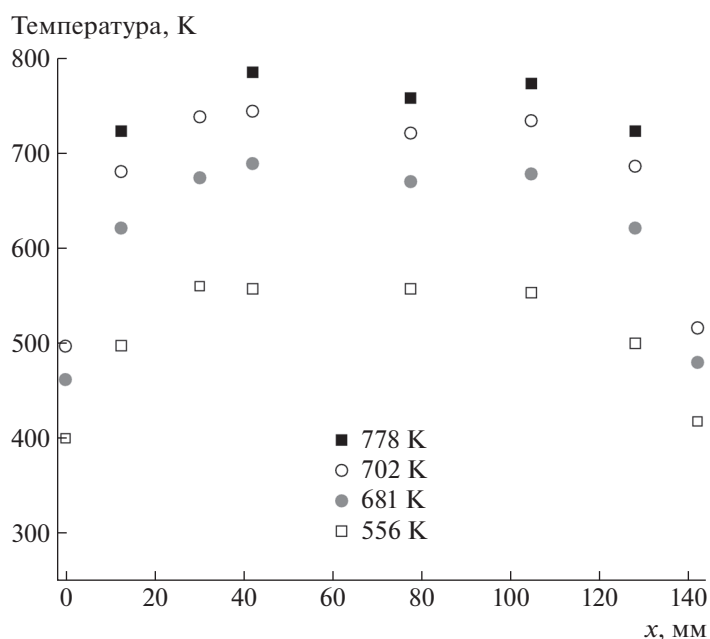


Рис. 4. Распределение температур по длине образца при различных температурах в центральной части мембраны-трубки.

хромель-алюмелевых термопар, приваренных в разных положениях по длине образца. Типичное распределение температуры по длине образца длиной 142 мм иллюстрирует рис. 4. В центральной области, длина которой составляет около 60% от полной длины образца, разброс температуры составляет не более ± 13 К при температуре 773 К; с уменьшением температуры разброс уменьшается и составляет ± 1 К при 573 К. Поскольку по медным токоподводам происходит отток тепла, температура образца падает к его концам. Температура фланцев, к которым приварена мембрана,

ниже, чем температура центральной части, и разница тем больше, чем выше мощность нагрева.

После установления постоянного температурного распределения по длине трубки, для чего требуется до полутора часов, показания каждой термопары оставались стабильными во времени с разбросом $\pm 0.3\%$. Далее при обсуждении экспериментальных результатов будет указываться температура в центральной области трубки, при этом подразумевается распределение, аналогичное изображенному на рис. 4.

2.2. Система поддержания давления

Перед напуском газа перекрывается вентиль между объемом 1 и откачным постом 1. Поддержание стабильного давления над лицевой поверхностью исследуемой мембраны обеспечивается автоматизированной системой стабилизации давления на протоке газа, специально разработанной для этой задачи в ООО «Пирамид Вакуум». Величина давления рабочего газа в камере 1 задается в диапазоне 10^2 – $5 \cdot 10^4$ Па. В камеру взаимодействия (объем 1) газ поступает через контролируемый пьезоклапан H_1 из линии газонапуска, где давление дейтерия в диапазоне 0.5–2.5 атм. Сток избыточного газа в линию байпасной откачки осуществляется через пьезоклапан H_2 . Фронт $P(t)$ установления заданного давления в камере определяется параметрами пропорционально-интегрально-дифференцирующего регулятора. После установления нужного давления в камере 1 оно может поддерживаться длительное время, при этом отклонение от заданной величины не превышает 0.4%.

2.3. Экспериментальная процедура

После установки образца в течение 1–3 сут осуществляют прогрев и обезгаживание стенок камеры при температуре 423 К, а образца – при постепенном подъеме температуры до максимального значения, планируемого в конкретной серии измерений. Прогрев осуществляется таким образом, чтобы давление в обеих камерах установки не превышало $3 \cdot 10^{-5}$ Па. После остывания прогретых элементов и достижения предельного остаточного вакуума в обеих камерах температура образца поднимается до требуемого значения. После этого включается QMS в камере 2, который регистрирует амплитуды сигналов выбранных масс – обычно 1, 2, 3, 4, 16, 17, 18, 19, 20, 28, 44. Затем откачка камеры 1 взаимодействия прекращается, в камеру подается чистый дейтерий до заданного давления. Через некоторое время, вследствие десорбции дейтерия с обратной поверхности мембраны, в камере регистрации наблюдается рост парциальных давлений дейтерий-содержащих газов.

2.4. Калибровка QMS

Квадрупольный масс-спектрометр регистрирует парциальные давления газов I_M (где M , а.е.м. – масса молекулы) в относительных единицах. Для того чтобы знать потоки дейтерия, поступающие в объем камеры регистрации с обратной поверхности мембраны, необходима калибровка показаний QMS по потоку дейтерия. На стенде ГДП калибровка осуществлялась двумя способами: по натеканию в известный объем и по потоку через диафрагму с известной проводимостью, обеспе-

чивающую поток, сравнимый с ожидаемым в эксперименте.

В первом случае использовался подсоединенный к камере 2 датчик давления CCR 364 Pfeiffer Vacuum типа баратрон, который в диапазоне 0.0133–133 Па измеряет давление газа с погрешностью 0.2%. Объем камеры регистрации составлял $V = 1.85 \pm 0.06$ л. Калибровка показаний QMS по потоку дейтерия осуществлялась в ходе экспериментов по проникновению дейтерия через мембрану. После того как проникающий поток выходил на стационарное значение, т.е. регистрируемое QMS парциальное давление газообразного дейтерия достигало некоторой величины I_{M4} и больше не менялось, QMS выключался и откачка камеры регистрации прекращалась. Давление ΔP_2 в камере, линейно нарастающее со временем за счет потока дейтерия сквозь мембрану (рис. 5), регистрировалось датчиком давления CCR364. Аналогичным образом при той же температуре в отсутствие проникающего сквозь мембрану потока дейтерия измерялся рост давления ΔP_0 в камере за счет натекания газа со стенок камеры. Разница прироста давления в камере 2 с перекрытой откачкой $\Delta P = \Delta P_2 - \Delta P_0$ обусловлена поступлением дейтерия сквозь мембрану:

$$J = (dP/dt)V. \quad (1)$$

Используя переводной коэффициент 1 л Торр/с = $3.52 \cdot 10^{19}$ частиц/с [9], легко определить поток молекулярного дейтерия J_{D_2} в камере.

Полученная величина потока J_{D_2} соответствует потоку, поступающему в камеру, при котором QMS регистрирует парциальное давление дейтерия I_{M4} . Калибровка по натеканию в известный объем осуществлялась многократно при разных величинах проникающих потоков.

Другим способом калибровки являлась калибровка по потоку дейтерия через диафрагму известной проводимости. С использованием лазера была изготовлена калибровочная диафрагма, схематичное изображение которой представлено на рис. 6. Минимальный диаметр диафрагмы составляет ~50 мкм. Диафрагма отделяет от камеры измерения объем, в котором создается давление рабочего газа в диапазоне измерения датчика CCR 364, т.е. до 133 Па. В этих условиях длина свободного пробега молекул дейтерия $\lambda \geq 2 \cdot 10^{-4}$ м, что существенно больше диаметра диафрагмы. Таким образом, течение газа через диафрагму осуществляется в молекулярном режиме. Проводимость диафрагмы по дейтерию при комнатной температуре была измерена и составила $U_{D_2} = (1.285 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$ л/с. Проводимость диафрагмы зависит от массы газа согласно выражению

$$U_{M_i} = \text{const}(T/M_i)^{0.5}. \quad (2)$$

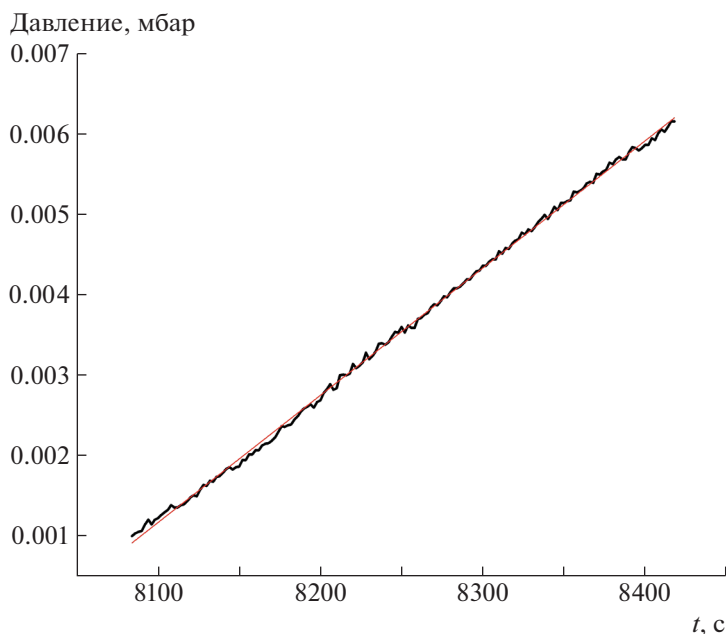


Рис. 5. Рост давления в камере регистрации после прекращения откачки. Давление над входной поверхностью 5600 Па (56 мбар). Температура образца 408°С.

Отсюда, зная проводимость по дейтерию, мы можем определить проводимость калибровочной диафрагмы по любому другому газу. Проводимость по водороду, в частности, составляет $U_{H_2} = (1.817 \pm 0.01) \cdot 10^{-4}$ л/с.

Для калибровки квадрупольного масс-спектрометра по потоку перед диафрагмой создавалось определенное давление p дейтерия или водорода, за диафрагмой парциальное давление рабочего газа измерялось квадрупольным масс-спектрометром при работающей откачке измерительной камеры. Прирост парциального давления в камере пропорционален потоку газа с молекулярной массой M_i через диафрагму:

$$q = U \Delta p, \quad (3)$$



Рис. 6. Схематическое изображение калибровочной диафрагмы.

где U – проводимость диафрагмы, Δp – перепад давления по сторонам диафрагмы.

Поскольку для калибровки по дейтерию использовался высокочистый газ, заметный рост давления прочих газов в процессе калибровки не наблюдался. Калибровочный коэффициент k_{D_2} для перевода измеряемого квадрупольным масс-спектрометром парциального давления ΔI_{D_2} определяется формулой

$$k_{D_2} = U \Delta p / I_{D_2}, \quad (4)$$

где Δp – перепад давления по сторонам диафрагмы. Поскольку этот перепад составляет 6–8 порядков величины, в качестве Δp выступает давление перед калибровочной диафрагмой.

На рис. 7 представлены калибровочные коэффициенты для газообразных дейтерия и водорода как функции измеряемых QMS парциальных давлений. В представленном диапазоне потоков коэффициенты калибровки меняются очень слабо. Для калибровки в областях больших и меньших потоков необходимо использовать диафрагмы другой геометрии.

2.5. Погрешность измерения проникающего потока

Для определения проникающего потока дейтерия измеряемое QMS парциальное давление этого газа в камере 2, обусловленное проникновением через исследуемую мембрану, умножается на калибровочный коэффициент.

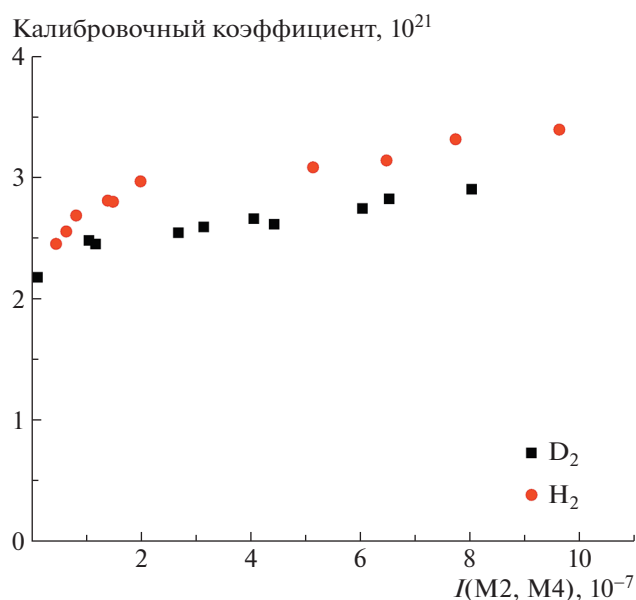


Рис. 7. Зависимость калибровочных коэффициентов от парциального давления, измеряемого QMS.

Погрешность прямых измерений включает в себя погрешность измерения тока квадрупольным масс-спектрометром, которая оценена изготовителем как 10%.

Погрешность калибровочного коэффициента определяется погрешностью калибровочного потока, выходящего из калибровочного объема. Поскольку калибровочный поток определяется как произведение давления на проводимость диафрагмы, относительную погрешность можно получить как сумму относительных погрешностей каждой величины. Погрешность определения проводимости течи составляет не более 1.5% (была посчитана ранее). Погрешность измерения давления в калибровочном объеме высокоточным баратроном не

превышает 0.5%. Следовательно, относительная погрешность калибровочного коэффициента не превышает 2%. Погрешность определения результирующего потока дейтерия составляет не более 12% по абсолютной величине.

3. ИССЛЕДУЕМАЯ МЕМБРАНА

В данной работе с целью подтверждения корректности постановки эксперимента исследовалась водородопроницаемость стали ЧС-68 как материала, достаточно хорошо изученного в этом отношении при плазменном облучении [10]. Было исследовано проникновение дейтерия через стенки трубки из стали ЧС-68. Трубки имели внешний диаметр 6.8 мм, толщину стенки 0.4 мм, длина рабочей области образца составляла 142 мм. Фотография образца приведена на рис. 3. Поверхность образца не подвергалась механической обработке после поступления образца от производителя. Изображения внешней и внутренней поверхностей трубки из стали ЧС-68, полученные на микроскопе, представлены на рис. 8. Перед установкой в вакуумную камеру образец промывался в дистиллированной воде, а затем — в ацетоне. Герметичность сварных швов проверялась до установки образца в мишенный узел, герметичность фланцевых уплотнений мембраны в мишенном узле проверялась путем создания перепада давления в 1 атм между сторонами мембраны при комнатной температуре.

В данной работе в ходе экспериментального исследования проницаемости повышенное давление дейтерия поддерживалось внутри трубки, т.е. происходило проникновение дейтерия изнутри трубки наружу.

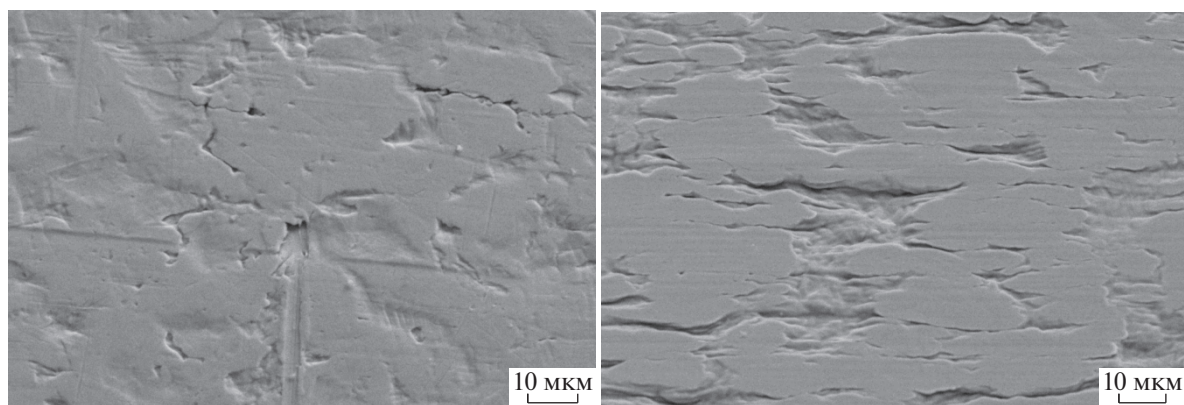


Рис. 8. Внешняя (слева) и внутренняя (справа) поверхности трубки из стали ЧС-68.

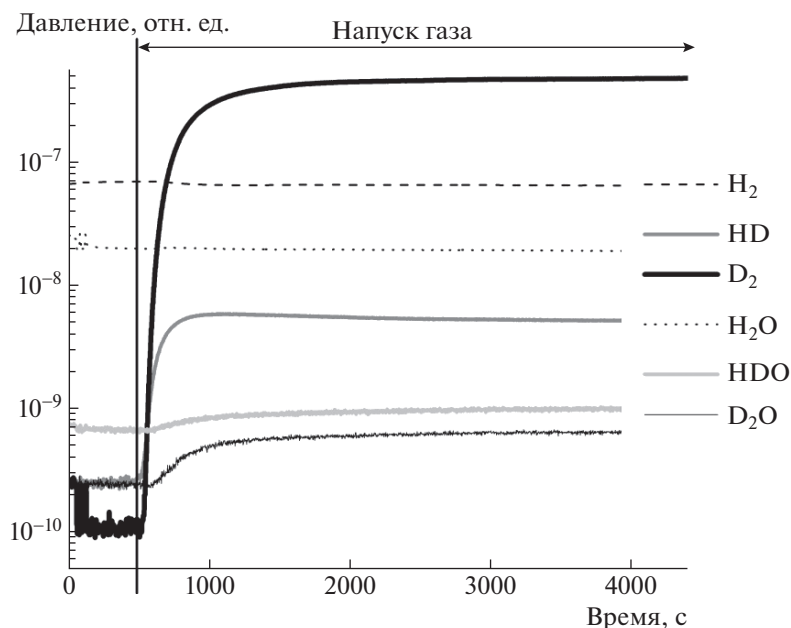


Рис. 9. Парциальные давления в камере при выдержке внутренней поверхности мембраны-трубки из стали ЧС-68 в газообразном дейтерии при температуре мембраны 400°C при давлении 123 мбар (12300 Па).

4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СКВОЗЬ СТАЛЬ ЧС-68

4.1. Особенности эксперимента

Исследование проницаемости осуществлялось дифференциальным методом (с непрерывной откачкой объема, куда выделяется проникающий газ). После того как в камеру взаимодействия подавался газообразный дейтерий, начиналась диффузия дейтерия сквозь нагретый образец. Через некоторое время газ начинал поступать в объем камеры регистрации. Проникающий поток нарастал, а затем выходил на стационарное значение. На рис. 9 представлена типичная картина изменения парциальных давлений в камере при взаимодействии газообразного дейтерия с внутренней (входной) поверхностью трубки.

Выделение дейтерия, прошедшего сквозь образец, происходило в составе молекул D_2 (M4), HD (M3), HDO (M19), D_2O (M20), при этом в виде молекул дейтерия десорбировалась подавляющая часть проникающего потока: соотношение сигналов $I(D_2) : I(HD) : I(D_2O) : I(D_2O) = 1000 : 11 : 2 : 1$. Таким образом, с учетом того, что молекула HD содержит только один атом дейтерия, суммарный вклад молекул HD, HDO и D_2O в проникающий поток составил примерно 0.5%, что говорит о чистоте выходной поверхности мембраны. Этого удалось достичь благодаря высокому вакууму в объеме 2, использованию сверхчистого дейтерия, проведению экспериментов при относительно высоких давлениях дейтерия, а также довольно

высокому коэффициенту диффузии водорода в стали ЧС-68. В этих условиях поток, проникающий сквозь образец, эффективно очищает выходную поверхность от кислорода. При обработке результатов описанных ниже экспериментов вклад молекул HD в поток, десорбирующийся с обратной стороны мембраны, не учитывался ввиду его малости.

В данной работе были измерены потоки дейтерия, проникающие сквозь мембрану из стали ЧС-68, в диапазоне давлений над входной поверхностью $10^2 - 5 \cdot 10^4$ Па при температурах 573–773 К.

4.2. Учет геометрии мембраны и температурного распределения

Учитывая, что толщина мембраны много меньше (в 10 раз и более) ее внутреннего диаметра, в первом приближении можно рассматривать мембрану как плоскую с геометрическими размерами $L \times \pi d_1 \times h$, где L — длина трубки между фланцами, d_1 — внутренний диаметр трубки, h — толщина стенки трубки. Поскольку в данных экспериментах газ проникал изнутри трубки, результаты формулируются для единицы площади внутренней поверхности мембраны.

Как уже говорилось выше, температура нагретой трубки максимальна в центральной области, длина которой составляет ~63% от полной длины L трубки, и спадает приблизительно вдвое к концам мембраны. Образец-трубку можно рассматривать как суперпозицию нескольких мембран, находящихся при разных температурах. Можно

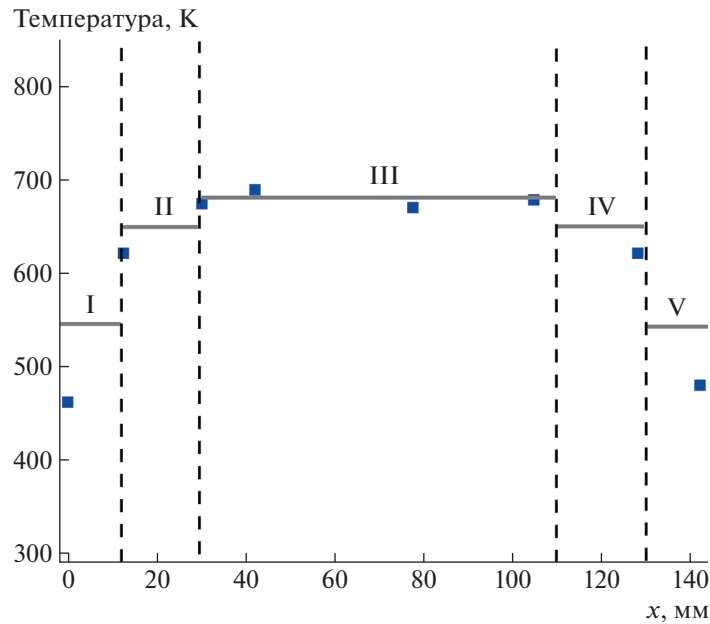


Рис. 10. Распределение температуры по длине мембраны при температуре центральной области 681 К. Сплошной линией показано приближенное распределение температуры, а вертикальными штриховыми линиями — деление мембраны на зоны, использовавшиеся при интерпретации результатов.

воспользоваться распределением температур, представленным на рис. 10: центральная область III длиной $0.6L$ находится при максимальной температуре T_{\max} , две области (II и IV) суммарной длиной $0.24L$ — при $T = 0.95T_{\max}$, две области (I и V) суммарной длиной $0.16L$ — при $T = 0.8T_{\max}$.

Согласно работе [10], поток, проникающий через единицу площади стали ЧС-68 при температуре T_{\max} , примерно в 3 раза выше, чем через единицу площади стали ЧС-68 при температуре $0.95T_{\max}$, и примерно в 14 раз выше, чем при температуре $0.8T_{\max}$. С учетом того, что центральная площадь III самая протяженная, через нее будет поступать 87% проникающего потока, еще 11% — через две области II и IV. На долю областей I и V придется 2% проникающего потока.

Для интерпретации результатов и сравнения данных по разным образцам можно ввести эффективную длину проницаемости, равную длине трубки из стали ЧС-68, через которую проникал бы равный поток дейтерия, если бы вся трубка была нагрета до температуры центральной части.

Для образца стали ЧС-68 длиной 142 мм эффективная длина проницаемости составляет 99 ± 1 мм, эффективная площадь проницаемости — площадь внутренней поверхности трубки с эффективной длиной — равна $(1.87 \pm 0.18) \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$. Плотности потоков далее в тексте получены с использованием эффективной площади проницаемости.

4.3. Режим проникновения газа через мембрану

Зависимость проникающего потока от времени математически описывается относительно простыми формулами в двух предельных случаях [11].

1. Режим DLR (diffusion-limited regime, режим, ограниченный диффузией), в котором процессы на поверхности происходят значительно быстрее, чем диффузия водорода через мембрану. Такая ситуация реализуется при чистых поверхностях мембраны. В этом режиме зависимость проникающего потока от давления корневая, $J \propto P^{0.5}$:

$$J_{DLR} = \frac{DS\sqrt{p}}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{L^2}\right) \right), \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии, S — коэффициент растворимости, L — толщина мембраны, p — давление.

2. Режим SLR (surface-limited regime, режим, ограниченный поверхностными явлениями), в котором процессы на поверхности происходят значительно медленнее, чем диффузия водорода через мембрану. Такая ситуация реализуется при наличии загрязнений на поверхностях мембраны. В этом режиме зависимость проникающего потока от давления линейная, $J \propto P$:

$$J_{SLR} = S^2 p \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} \text{th}^2 \left(t \frac{S}{L} \sqrt{p K_1 (K_1 + K_2)} \right), \quad (6)$$

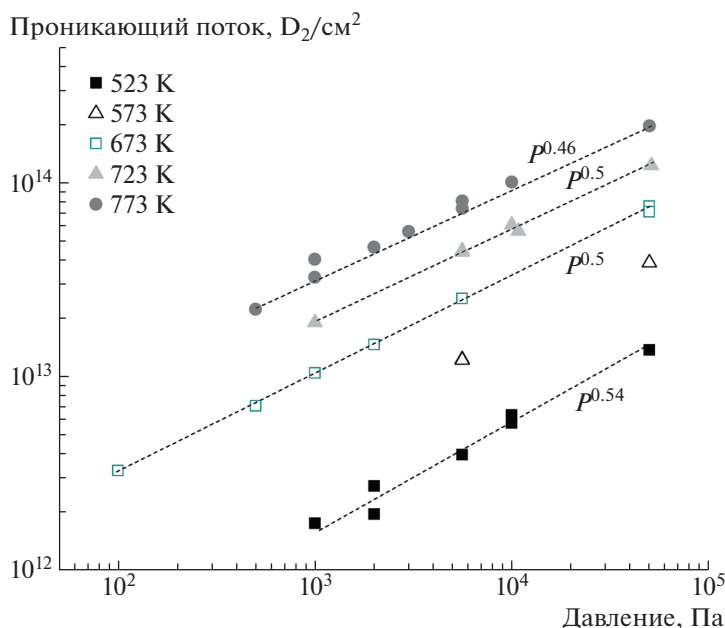


Рис. 11. Зависимости потока, проникающего через исследованную мембрану из стали ЧС-68, от давления над входной (внутренней) поверхностью мембраны при различных температурах.

где S – коэффициент растворимости; K_1 , K_2 – коэффициенты рекомбинации на входной и выходной поверхностях; L – толщина мембраны; p – давление.

На рис. 11 представлены значения стационарного потока, проникающего через исследованную мембрану из стали ЧС-68, от давления над входной (внутренней) поверхностью мембраны при нескольких температурах. С ростом как температуры, так и давления проникающий поток увеличивается. В диапазоне 10^2 – $5 \cdot 10^4$ Па зависимости аппроксимируются корневой зависимостью, $J \propto P^a$, где $a = 0.46$ – 0.54 . Наблюдаемый DLR-режим проницаемости обусловлен тем, что

- в установке хорошие вакуумные условия,
- используется очень чистый дейтерий,
- при наличии высоких концентраций водорода на поверхностях последние дополнительно очищаются от примесей, поскольку водород химически активен и образует летучие соединения с углеродом и кислородом, которые являются основными загрязнениями на поверхности металла в вакууме.

Если рассматривать нормированную зависимость проникающего потока от времени, форма этой кривой в режиме DLR определяется единственным параметром – коэффициентом диффузии (5). Коэффициент диффузии получали путем его варьирования в нормированном выражении (5) до достижения оптимального соответствия форм

экспериментальной и расчетной временных зависимостей проникающего потока. На рис. 12 представлен пример такого соответствия. В нашем случае температура концов мембраны-трубки заметно ниже, чем температура центральной области (см. рис. 4). Поскольку зависимость коэффициента диффузии водорода в металле от времени аррениусовская, $D = D_0 e^{-E_d/(RT)}$, где E_d – энергия активации диффузии, перенос водорода вблизи торцов трубки происходит существенно медленнее, чем в центральной части. Поэтому нарастающий фронт зависимости $J(t)$ определяется переносом через центральную, наиболее протяженную часть трубки. Вклад торцевых участков мембраны проявляется в отличии экспериментальной зависимости $J(t)$ от расчетной при установлении стационарной величины потока (см. рис. 12).

На рис. 13 представлены определенные в данной работе коэффициенты диффузии в зависимости от температуры. На том же рисунке приведены данные работы [12] для аустенитной стали SS316L и коэффициенты диффузии, полученные в газовых экспериментах по проницаемости трубок из стали ЧС-68 [10]. В последней публикации проникновение исследовалось при существенно более низком давлении дейтерия над входной поверхностью, 1 Па. Несмотря на различия в условиях экспериментов, полученные нами значения коэффициента диффузии дейтерия в стали ЧС-68

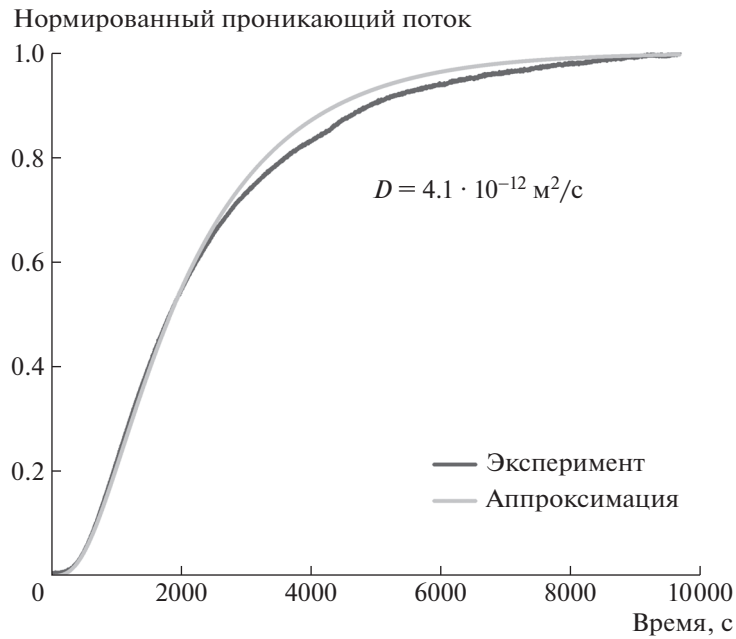


Рис. 12. Экспериментальная кривая, полученная при $P = 5600 \text{ Па}$, $T = 573 \text{ К}$, и ее аппроксимация выражением (5) при $D = 4.1 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

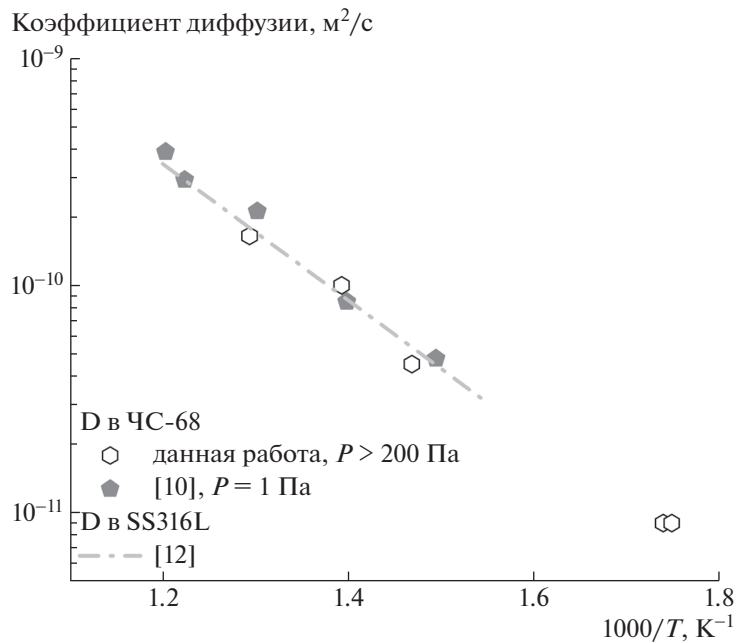


Рис. 13. Коэффициенты диффузии дейтерия в стали ЧС-68. Результаты данной работы в сравнении с литературными данными.

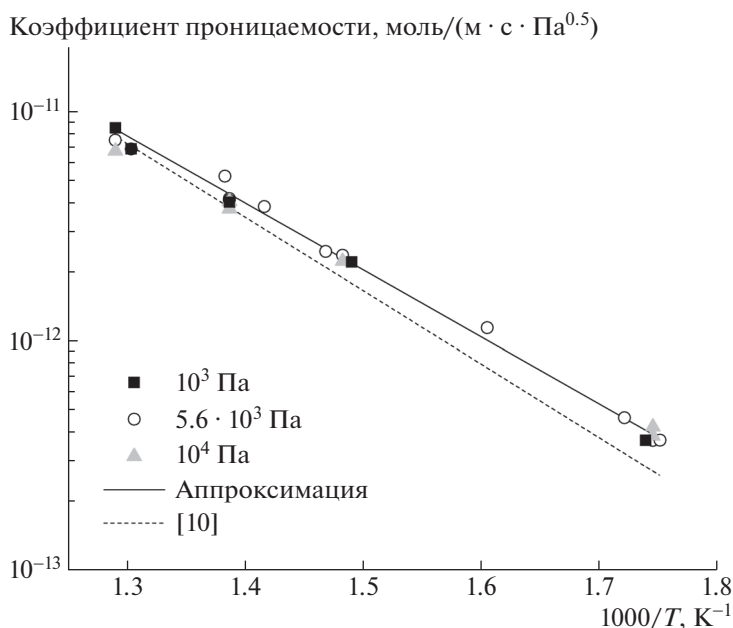


Рис. 14. Коэффициент проницаемости стали ЧС-68 как функция обратной температуры.

хорошо согласуются с литературными данными. Полученная в нашей работе температурная зависимость коэффициента диффузии может быть аппроксимирована выражением $D = 8 \cdot 10^{-7} e^{-54000/(RT)}$.

4.4. Коэффициент проницаемости

В режиме DLR стационарная величина проникающего потока J описывается формулой

$$J = \frac{P}{L} \sqrt{p}, \quad (7)$$

где L — толщина мембраны; P — коэффициент проницаемости, являющийся произведением коэффициентов диффузии и растворимости; p — давление. Из формулы (7) можно определить значения константы проницаемости.

На рис. 14 приведены полученные в данной работе значения коэффициента проницаемости стали ЧС-68 как функция обратной температуры. Полученная экспериментально зависимость может быть описана как $P = 5 \cdot 10^{-8} e^{-56000/(RT)}$ моль/(с · м · Па^{0.5}). В работе [10] для коэффициента проницаемости стали ЧС-68 предлагалось выражение $P = 10^{-7} e^{-61427/(RT)}$ моль/(с · м · Па^{0.5}). В настоящей работе коэффициент проницаемости стенки трубки ЧС-68 несколько выше, а энергия активации незначительно ниже, чем в работе [10], однако различие невелико. Таким образом, полученные на стенде ГДП значения коэффициента проницаемости количественно согласуются с литературными данными.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан экспериментальный стенд ГДП, позволяющий исследовать проникновение изотопов водорода через металлические мембраны (стали, вольфрам, различные сплавы) при давлении газа $100-5 \cdot 10^4$ Па в диапазоне температур 573–873 К.

Исследовано проникновение дейтерия из газа через стенку трубки из аустенитной стали ЧС-68 при температурах 573–773 К и давлениях $100-5 \cdot 10^4$ Па. Во всем диапазоне условий наблюдался диффузионно-ограниченный режим переноса водорода через мембрану. Найдено выражение для коэффициента диффузии: $D = 8 \cdot 10^{-7} e^{-54000/(RT)}$ м²/с. Полученные значения коэффициентов диффузии стали ЧС-68 согласуются с литературными данными для стали ЧС-68 и зарубежной аустенитной стали SS316L.

Определены значения коэффициента проницаемости стали ЧС-68, незначительно отличающиеся от опубликованных в литературе. Предложено выражение для описания температурной зависимости коэффициента проницаемости: $5 \cdot 10^{-8} e^{-56000/(RT)}$ моль/(с · м · Па^{0.5}).

Согласованность полученных результатов с литературными данными подтверждает корректность постановки эксперимента и надежность получаемых на стенде ГДП данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mou N., Han Le, Yao D., Pan Zh. Li L., Cao L. Duan M.* // Fusion Engineering and Design. 2021. V. 169. P. 112670. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112670>
2. *Liu F., Zhou H., Li Z.-Ch., Xu Yu., An Zh., Mao H., Xing W., Hou Q., Luo G.-N.* // J. Nucl. Mater. 2014. V. 455. P. 248. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.06.005>
3. *Buchenauer D.A., Karnesky R.A., Fang Zh.Z., Ren Ch., Yasuhisa Oya Ya., Otsuka T., Yamauchi Yu, Whaley J.A.* // Fusion Engineering & Design. 2016. V. 109. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.045>
4. *Uehara K., Katayama K., Hiroyuki Date, Fukada S.* // Fusion Eng. and Desing. 2015. V. 98. P. 1341. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.01.027>
5. *Nguyen Th.H., Mori Sh., Suzuki M.* // Chemical Engineering J. 2009. V. 155. Issue. 1–2. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.06.024>
6. *Engels J., Houben A., Rasinski M., Linsmeier Ch.* // Fusion. Eng. and Design. 2017. V. 124. P. 1140. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.01.058>
7. *Голубева А.В., Черкез Д.И., Спицын А.В., Янченков С.В.* // ПТЭ. 2017. № 6. С. 67. <https://doi.org/10.7868/S0032816217050214>
8. *Данилов И.В., Капышев В.К., Коваленко В.Г., Калашников А.Н., Джанелидзе А.А., Животов С.А., Злоказов С.Б.* // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2014. Т. 37. Вып. 2. С. 38.
9. *Спицын А.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИЦ “Курчатовский институт”, 2007.
10. *Черкез Д.И.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: “Курчатовский институт”, 2018.
11. *Писарев А.А., Цветков И.В., Маренков Е.Д., Ярко С.С.* Проницаемость водорода через металлы, Москва, 2008.
12. *Lee S.K., Yun S.-H., Han Gyu Joo, Noh S.J.* // Current Applied Physics. 2014. V. 14. Issue 10. P. 1385.