

ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТРИТИЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*И. П. Максимкин¹, А. А. Юхимчук¹, А. С. Хапов², В. В. Балухев¹, И. Е. Бойцов¹,
А. В. Вертей¹, С. К. Гришечкин², В. Г. Киселев², И. Л. Малков¹, Р. К. Мусяев¹,
В. В. Попов¹, А. В. Бучирин¹*

¹РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

²ФГУП «ВНИИА», г. Москва

В работе представлены результаты сравнительных экспериментов по определению потоков дейтерия через стенки камер из аустенитной нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301) и из керамики Al_2O_3 марки F99.7. Камера представляет собой трубу $\varnothing 26 \times \varnothing 22 \times 117$ мм со сферическим дном. Установлено, что при температуре 773 К и давлении дейтерия 1200 мбар поток диффундирующего дейтерия из стальной камеры составляет $8 \cdot 10^{-5}$ см³/с, а из керамической камеры не превышает чувствительности метода измерения, которая составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с. Показано, что камера из керамики Al_2O_3 выдерживает более тысячи циклов нагрева до температуры 773 К без разрушения и потери герметичности и остается работоспособной при нагружении вплоть до 10 бар. Также приведены результаты испытаний прототипа ловушки для обратимого хранения трития, силовой корпус которой изготовлен из алюмооксидной керамики марки F99.7, а в качестве гидридообразующего металла используется титан.

Введение

Одной из основных проблем при создании устройств, работающих с тритийсодержащими средами при повышенных температурах, являются диффузионные утечки трития. С одной стороны они приводят к ухудшению радиационной обстановки на месте проведения работ, а с другой – к безвозвратным потерям трития. Особенно остро эта проблема стоит перед конструкциями обратимых ловушек хранения трития и технологическими камерами, которые по роду своей работы должны десятки - сотни часов находиться под давлением тритийсодержащей среды при повышенных температурах (камеры тритирования образцов, насыщение различного рода мишеней и т. п.). Ситуация усугубляется еще и тем, что, как правило, нагрев этих устройств осуществляется внешним нагревателем, разогревая при этом силовой герметизирующий корпус и увеличивая время разогрева собственно целевого объекта (гидрида металла, в случае ловушки, либо образца, в случае тритирования материала). Для уменьшения диффузионных утечек трития применяются различные защитные покрытия, выполняются дополнительные вакуумируемые полости между силовым и герметизирующим корпусом, вводится во внутрен-

нюю полость силового корпуса нагреватель и т. п., что значительно усложняет конструкцию.

Кардинальным решением данной проблемы может быть применение в качестве конструкционного материала устройств такого типа беспористой керамики из Al_2O_3 . Это делает возможным применение прямого индукционного нагрева непосредственно объекта взаимодействия с тритием (гидридообразующего металла либо насыщаемых материалов) без существенного нагрева силового и герметизирующего корпуса.

В данной работе представлены результаты сравнительных экспериментов по определению потоков дейтерия, проникающего через стенки камер из аустенитной нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301) и из керамики Al_2O_3 марки F99.7.

Проведенный нами обзор литературных данных по параметрам водородопроницаемости (ВП) керамических материалов и аустенитных нержавеющей сталей показал:

– ВП аустенитных нержавеющей сталей типа 12X18Н10Т хорошо изучена. По результатам исследований опубликовано значительное количество работ, в которых приведены параметры проницаемости изотопов водорода (ИВ) через эти стали при различных температурах и давлениях [1–10]. Для расчетных оценок величин потоков и растворимости ИВ в камере, выполненной из нержавеющей стали AISI304 (DIN 1.4301), мы использовали данные из [4];

– величины параметров проницаемости ИВ через алюмооксидную керамику могут колебаться в очень широких пределах в зависимости от технологии ее производства (и соответственно от чистоты материала, наличия или отсутствия связующего, открытой пористости, размера зерна, температуры отжига, усилия прессования и т. д.). Коэффициент проницаемости вакуумплотной беспористой алюмооксидной керамики на порядки меньше, чем у металлов. В литературе не обнаружено публикаций, посвященных прямым измерениям параметров ВП керамики Al_2O_3 такого типа в требуемом для данной работы диапазоне температур. Лишь в единичных источниках приведены данные по коэффициенту диффузии и растворимости ИВ в Al_2O_3 , на основании которых лишь в одной работе [11] косвенным методом определена температурная зависимость коэффициента ВП - P_n . Для предварительной оценки величин потоков и растворимости ИВ в камере, выполненной из керамики Al_2O_3 , мы использовали данные из [11].

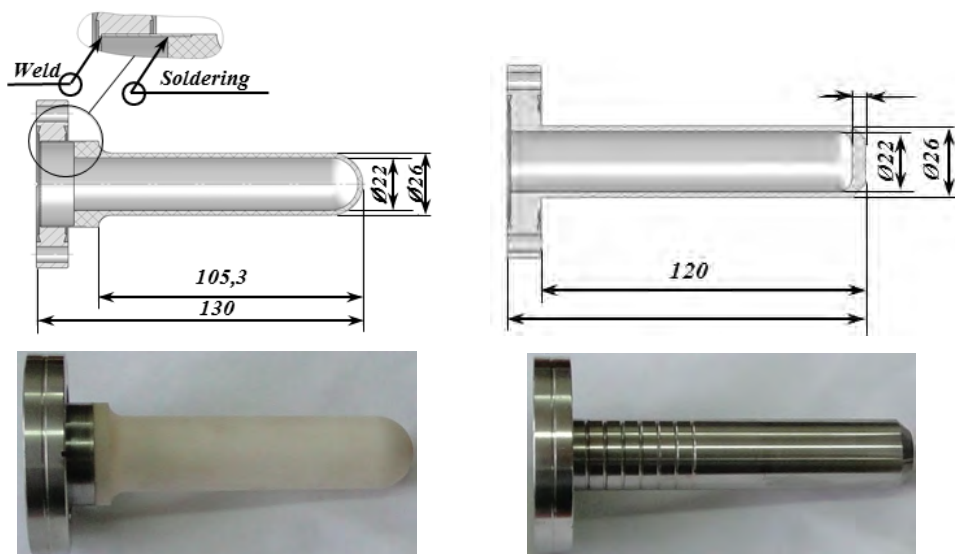
1. Объект и методика исследований

1.1. Объект исследований

Объектами исследований являлись камера из алюмооксидной керамики (рис. 1, а) и камера из нержавеющей стали (рис. 1, б).

Керамическая камера изготовлена из беспористой керамики Al_2O_3 марки F99.7 и имеет цилиндрическую часть с полусферическим окончанием, соеди-

ненную паяным соединением с присоединительным фланцем, изготовленным из нержавеющей стали типа AISI304 (DIN 1.4301).



а – камера, изготовленная из керамики Al_2O_3 марки F99.7

б – камера, изготовленная из стали AISI304 (DIN 1.4301)

Рис. 1. Конструкция камеры

1.2. Методика исследования ВП

Исследование ВП камер проводили в специально разработанной испытательной ячейке (рис. 2).

Камера 1 устанавливается между корпусом 2 и крышкой 3. На каждом из этих трех элементов выполнены места для установки прокладок 4. Крышка и корпус ячейки стягиваются между собой при помощи болтов 5, за счет чего осуществляются раздавливание прокладок и герметизация мест соединения сборки.

В верхней части корпуса ячейки испытательной, изготовленного из стали 12X18Н10Т, выполнена полость для циркуляции охлаждающей жидкости. Для подачи и вывода хладагента используются штуцеры В и С. В процессе всех испытаний для предотвращения перегрева паяного соединения проводилось непрерывное охлаждение сборки с контролем температуры по термопаре Т1. Нижняя часть корпуса ячейки испытательной изготовлена из меди М1, что обеспечивает равномерное распределение температуры по длине камеры. Во фланце и на дне корпуса ячейки испытательной выполнены отверстия, в которые установлены два трубопровода, позволяющие осуществлять подачу и вывод газа-носителя (наружная часть камеры, штуцеры II и III). Герметизация соединений элементов корпуса ячейки испытательной, в том числе выполненных из различных металлов, обеспечена аргоно-дуговой сваркой.

Трубопровод (штуцер I), установленный в крышку ячейки испытательной, позволяет осуществлять подачу дейтерия во внутреннюю полость камеры

и откачку газа из этой полости. В качестве индикатора температуры используются термоэлектрические преобразователи типа «хромель-алюмель» (Т1–Т4 на рис. 2).

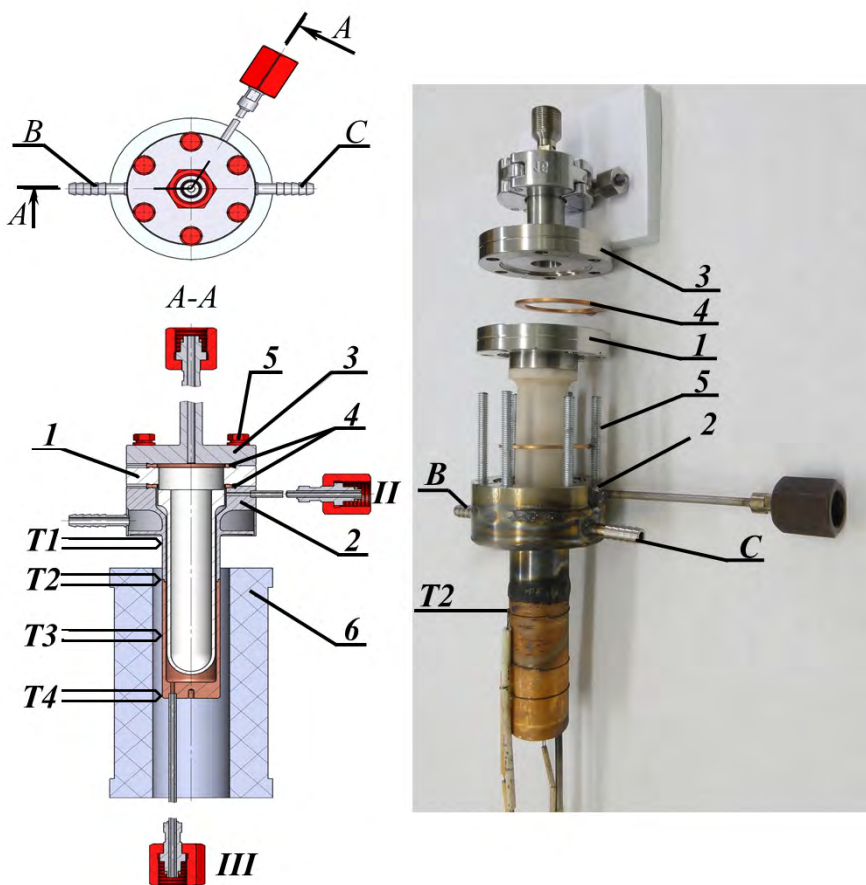


Рис. 2. Испытательная ячейка: 1 – камера; 2 – корпус ячейки; 3 – крышка; 4 – медные прокладки; 5 – болты; 6 – нагревательный элемент; Т1–Т4 – термопары

Измерение проницаемости дейтерия через материалы исследуемых камер проводили в следующем порядке.

После монтажа камеры в испытательную ячейку проводили отжиг камеры при температуре $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и остаточном давлении внутри камеры $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ мбар, при этом наружная поверхность камеры омывалась газом-носителем аргоном (через штуцеры II и III, см. рис. 2), который далее поступал на детектор теплопроводности (ДТ). После часовой выдержки при данных условиях процесс отжига продолжали в режиме накопления, то есть, полость испытательной ячейки, в которой находилась исследуемая камера, в течение 10 минут для стальной камеры и 30 минут для керамической камеры была в закрытом положении, а в течение следующих 10 и 30 минут соответственно омывалась инертным газом-носителем с регистрацией потока на ДТ. Отжиг продолжали до тех пор, пока сигнал с ДТ при открытой ячейке не снизился до

фонового значения и только после этого через трубопровод в крышке (штуцер I на рис. 2) напускали дейтерий в камеру.

2. Результаты экспериментального определения потоков дейтерия через камеры из стали AISI304 и из керамики Al_2O_3

Исследования проницаемости дейтерия через стальную и керамическую камеры были начаты с контрольного эксперимента по проницаемости диффузионно-чистого дейтерия через камеру, изготовленную из стали AISI304. Данный эксперимент проводили при температуре 500 °С (контролировалась по показаниям термпары Т3) и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар абсолютных.

В течение первых 40 минут эксперимент проводился в дифференциальном режиме, т. е. наружная часть камеры непрерывно омывалась газом-носителем с регистрацией сигнала детектором теплопроводности. Поскольку за это время не было зарегистрировано проникающего потока дейтерия, было принято решение продолжать эксперимент в интегральном режиме с временем накопления и анализа по 10 минут. После первого 10-минутного накопления и переключения потока газа-носителя через ячейку, на графике, отображающем сигнал ДТ, появился пик. При дальнейшем многократном 10-минутном накоплении и анализе на графике так же появлялись пики той же площади и амплитуды. На рис. 3 представлена часть данного графика, соответствующая двум этапам накопления и анализа.

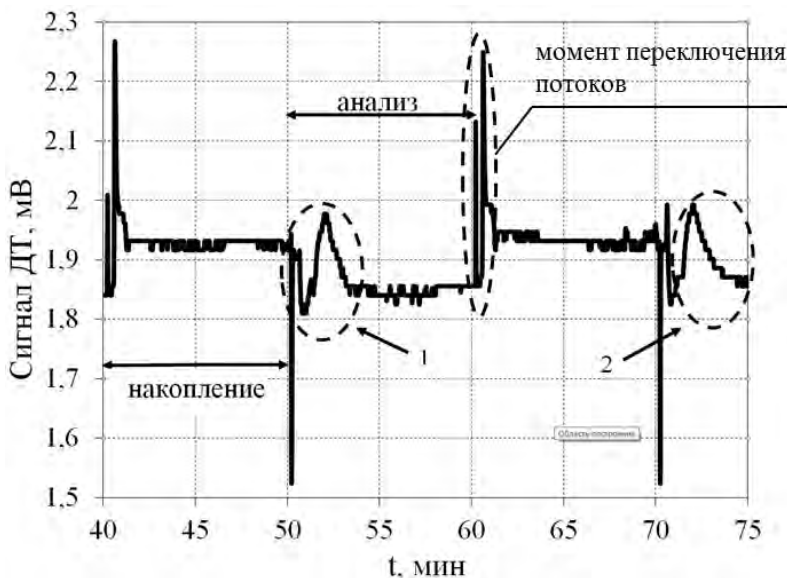


Рис. 3. Показания ДТ после выхода проникающего через стальную камеру потока дейтерия на стационарный уровень. 1, 2 – пики, соответствующие количеству водорода, накопившемуся в ячейке за 10 мин

Пики на графике в моменты времени 40, 50, 60 и 70 минут соответствуют моментам переключения потока газа-носителя через ячейку и минуя ее. Данные пики связаны с изменением скорости потока газа-носителя в детектирующей системе.

Таким образом, мы получили, что за время ≈ 40 минут проникающий поток дейтерия через стальную камеру уже вышел на стационарный режим. Проведя соответствующую процедуру калибровки ДТ и сопоставив калибровочные и экспериментальные пики, было получено, что при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении внутри камеры 1200 мбар абсолютных проникающий через стальную камеру поток дейтерия после выхода на стационарный режим находится на уровне $\approx 8 \cdot 10^{-5}\text{ см}^3/\text{с}$.

Следующим этапом было исследование проницаемости дейтерия через камеру, изготовленную из Al_2O_3 .

Измерение проницаемости дейтерия через керамическую камеру при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар абсолютных сразу же начали проводить в интегральном режиме, время накопления и анализа составило по 30 минут. По истечении суток при работе экспериментальной установки в данном режиме сигнал ДТ по-прежнему находился на уровне фона (рис. 4).

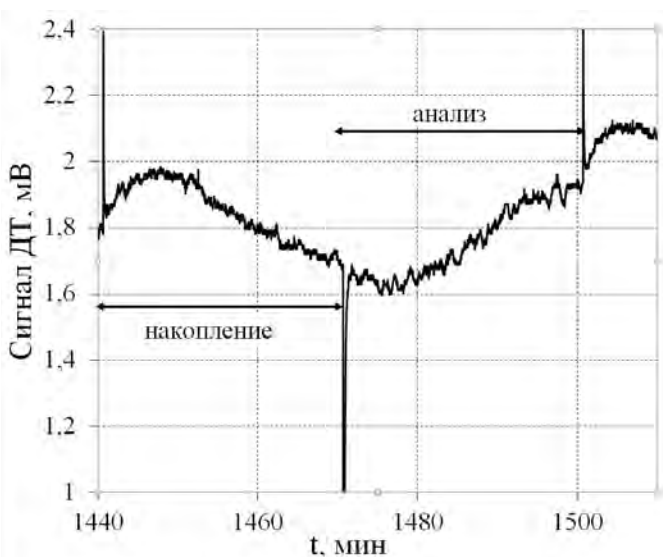


Рис. 4. Показания ДТ при исследовании проницаемости дейтерия через керамическую камеру

Эксперимент продолжался 140 часов, при этом никаких изменений в показаниях ДТ не произошло, сигнал по-прежнему находился на уровне фона.

При выполнении процедуры калибровки минимально значимый пик, по сравнению с фоновыми значениями, на графике показаний ДТ соответствует $\approx 0,25 \cdot 10^{-3}\text{ см}^3$ дейтерия. Таким образом, чтобы за 30 минут накопления через керамическую камеру прошло такое количество дейтерия, необходимо, чтобы

проникающий поток был на уровне $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с. Отсутствие регистрирующего сигнала ДТ за все время проведения эксперимента говорит о том, что при температуре 500 °С и давлении дейтерия внутри камеры 1200 мбар проникающий поток через стенку камеры не превышает значения $1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с, что более чем на два порядка ниже проникающего потока дейтерия через стальную камеру.

3. Ресурсные и прочностные испытания керамических камер

После измерения проницаемости дейтерия через керамическую камеру нами были проведены ресурсные испытания двух камер. Целью ресурсных испытаний являлось определение стойкости камеры к термо-бароциклированию в условиях ее работы как камеры насыщения тритиевых мишеней для нейтронных генераторов. При проведении данных испытаний камеру размещали в той же испытательной ячейке.

Перед ресурсными испытаниями внутренняя полость камеры вакуумировалась до остаточного давления не выше $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, после чего заполнялась дейтерием до давления 100 мбар абсолютных. С наружной части камеры создавалась инертная газовая среда, имитирующая среду бокса. Затем проводили термо-бароциклирование (ресурсные испытания):

– нагрев камеры до температуры 500 °С за время, не превышающее 30 минут;

– охлаждение с печью до температуры 100 °С.

По завершении термо-бароциклирования камера извлекалась из испытательной ячейки, через трубопровод в крышке (см. рис. 2 поз. 3) подстыковывалась к течеискателю и методом обдува гелием при установленной чувствительности прибора не менее $1 \cdot 10^{-9}$ м³·Па/с проверялась на герметичность.

Обе камеры выдержали 1000 циклов термо-бароциклирования без разрушения и потери герметичности, оставаясь полностью работоспособными. Типичная диаграмма термо-бароциклирования приведена на рис. 5. Из рисунка видно, что время нагрева до 500 °С (по термопаре Т3) составляет чуть более 20 минут, охлаждение с печью до 100 °С – 44 минуты, при этом давление дейтерия внутри камеры изменялось в пределах от 105 до 130 мбар.

Затем были проведены прочностные испытания одной из камер. После вакуумирования внутренней полости камеры до остаточного давления не выше $1 \cdot 10^{-6}$ мбар камеру нагревали до температуры 500 °С и подавали внутрь 1 бар дейтерия. После 10-минутной выдержки поднимали давление с шагом 0,5 бар и выдержкой 10 минут на каждом шаге. Давление внутри камеры было поднято до 10 бар, при этом камера не потеряла герметичности, оставаясь полностью работоспособной.

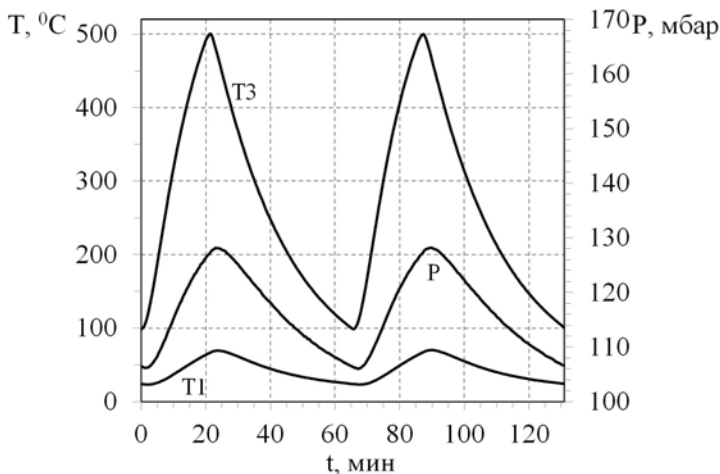


Рис. 5. Типичная диаграмма термо- бароциклирования:
 T1, T3 – термопары (см. рис. 2), P – изменение давления дейтерия внутри камеры

4. Испытания прототипа ловушки для хранения трития

Положительные результаты описанных выше исследований, а также высокие прочностные характеристики наряду со свойственными керамике высокими удельными диэлектрическими свойствами позволили нам предложить использовать данную керамику в качестве конструкционного материала ловушки с индукционным нагревом для обратимого хранения трития [12]. С этой целью нами были проведены исследования прототипа ловушки (рис. 6).

Керамическая камера, описанная выше, использовалась в качестве герметичного корпуса ловушки, в качестве гидридообразующего металла использовался порошок титана, для его нагрева применялся высокочастотный нагреватель ВЧ-25А. При проведении данных экспериментов в качестве модельного газа использовался дейтерий.

На рис. 7 представлены зависимости температур (T1 – корпуса устройства и T2 – гидрида титана) и давления внутри герметичного корпуса от времени в процессе десорбции дейтерия из гидрида титана. Из этих зависимостей следует, что:

- максимальная температура T2 разогрева гидрида титана превышает максимальную температуру T1 разогрева корпуса устройства более чем на 650 °С;

- время, необходимое для выделения требуемого количества газа (создание необходимого давления, в данном случае 2400 мбар), составило порядка 2 минут.

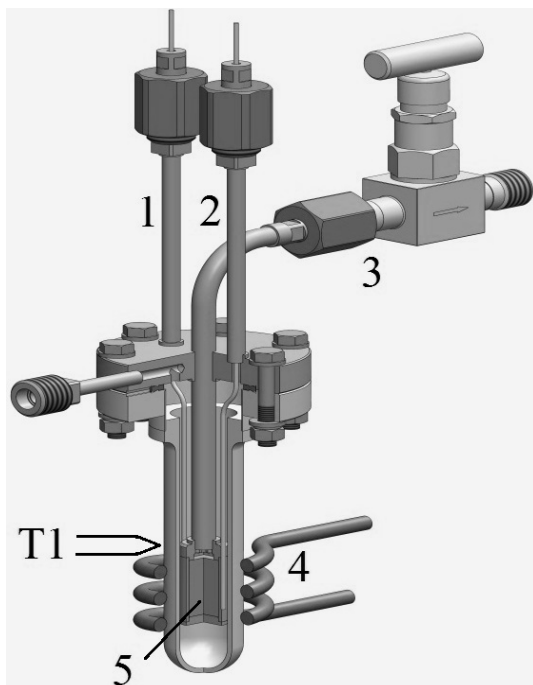


Рис. 6. Прототип ловушки для хранения титаня: 1, 2 – герметичные каналы для ввода контрольных термопар; 3 – трубопровод для подачи и вывода газа; 4 – индукционный нагреватель; 5 – порошок титана

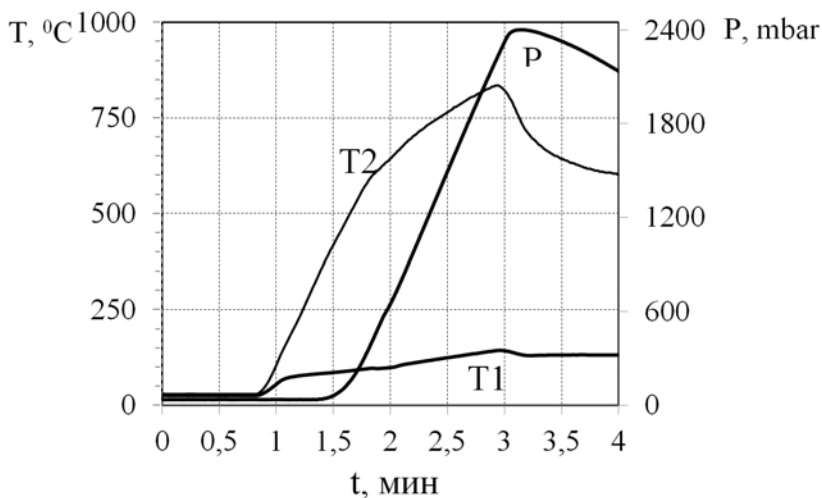


Рис. 7. Зависимость температуры и давления внутри ловушки от времени: T1 – температура корпуса ловушки; T2 – температура гидрида титана; P – давление дейтерия внутри ловушки

Опыт проведения экспериментов с использованием термодесорбционных источников изотопов водорода на основе гидридов металлов, построенных по традиционной схеме (металлический простой или составной корпус и

внешний электронагреватель сопротивления), показывает, что температура корпуса источника, как правило, превышает температуру гидрида металла на десятки градусов, а время, необходимое для получения давления в 2400 мбар, составляет несколько часов.

Заключение

В рамках данной работы проведены сравнительные исследования проницаемости дейтерия через стенки камер, изготовленных из аустенитной нержавеющей стали AISI304 и из керамики Al_2O_3 , при температуре 500 °С и давлении дейтерия 1200 мбар. Установлено, что поток диффундирующего дейтерия из стальной камеры составляют $8 \cdot 10^{-5}$ см³/с, а из керамической камеры не превышают чувствительности метода измерения, что составляет $\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$ см³/с.

В ходе проведения ресурсных испытаний двух керамических камер после 1000 циклов термо-бароциклирования была показана работоспособность конструкции камеры без разрушения и потери герметичности. Кроме того, керамическая камера остается герметичной при ее нагружении внутренним давлением вплоть до 10 бар.

Экспериментально показана возможность использования керамики и индукционного нагрева для создания ловушки обратимого хранения трития, что, в свою очередь, позволит для устройств такого типа:

- снизить как минимум на 4 порядка проницаемость ИВ через герметичный корпус устройства, обеспечив тем самым снижение диффузионных потерь ИВ (в том числе – за счет низкой температуры корпуса);
- повысить безопасность эксплуатации устройства при работе с тритием;
- снизить на сотни градусов температуру герметизирующего корпуса;
- значительно (с десятков часов до минут) сократить времена проведения технологических операций, связанных с нагревом металлгидрида;
- достичь более полного извлечения ИВ из металлгидрида за счет более высокого его разогрева, вплоть до плавления, в случае окончательной утилизации устройства.

Список литературы

1. Беляков Ю. И., Звездин Ю. И. Масс-спектрометрический метод исследования водородопроницаемости жаропрочных материалов. Заводская лаборатория, № 9, 1965.
2. Черных Н. П., Арсеньев В. И., Корчагин А. П. Водородная коррозия и водородопроницаемость двухслойных сталей. Защита металлов, том IV, № 5, 1970, с. 594.
3. Крипякевич Р. И., Качмар Б. Ф., Сидоренко В. М. Влияние механических напряжений на водородопроницаемость хромоникелевой стали X18N10T при повышенных температурах. ФХММ, № 5, 1970, с. 94–95.
4. Louthan M. R., Derrick R. G. Hydrogen Transport in Austenitic Stainless Steel. Corrosion Science, Vol. 15, 1975, p. 565–577.

5. Caskey G. R., Sisson R. D. Hydrogen Solubility in Austenitic Stainless Steel. *Scripta Met.* V. 15, 1981, p. 1187–1190.
6. Perng T. P., Altstetter C. J. Effects of deformation on hydrogen permeation in austenitic stainless steels. *Acta Metallurgica* 34 (1986), p. 1771–1781.
7. Yukhimchuk A. A., Gaevoy V. K. Study of hydrogen isotope permeation through some construction materials. *Journal nuclear materials.* 1996. Vol. 233–237. p. 1193–1197.
8. Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Водород и радиогенный гелий в стали 12X18H10T. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 56–66.
9. Кульсартов Т. В., Кенжин Е. А., Таджибаева И. Л. и др. Исследование влияния реакторного излучения на процесс проникновения изотопов водорода сквозь нержавеющую сталь SS316IG. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, стр. 36–40.
10. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zhlatoustovskiy S. V. Calculated and Experimental Study of Saturation with Helium-3. *Fusion Science and Technology.* 2005. Vol. 48. p. 613–616.
11. Causey R. A., Karnesky R. A., San Marchi C. Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors. <http://arc.nucapt.northwestern.edu>. Causey-2009_10704.pdf.
12. Юхимчук А. А., Максимкин И. П., Балуев В. В., Хапов А. С., Киселев В. Г. и др. Способ хранения и выделения изотопов водорода и устройство для его осуществления. Патент на изобретение № 2556110.