

УДК 539.172.15+519.217.4

DOI 10.53403/9785951505170_2021_26_2_200

Применение «тритиевого трюка» для наработки гелия-3 в сталях с ОЦК решеткой

И. А. Малков, В. В. Попов

Рассматривается возможность применения метода «тритиевого трюка» для наработки гелия-3 в сталях с ОЦК решеткой. Расчетным путем показано, что одним из вариантов наработки гелия-3 является насыщение тритием образцов, предварительно покрытых нитридом титана толщиной 10 мкм, с последующим охлаждением до комнатной температуры и выдержкой при этой температуре. Ожидаемая скорость наработки гелия-3 после тритирования при температуре 773 К и давлении 50 МПа в течение 12 ч составляет ≈ 26 арум/год.

Введение

В РФЯЦ-ВНИИЭФ при исследованиях гелиевой хрупкости аустенитных сталей типа 12X18H10T с ГЦК решеткой для наработки гелия-3 в образцах применяется метод «тритиевого трюка» [1–4]. Образцы из исследуемых сталей выдерживаются в тритии при высоких давлениях и температурах для создания повышенной концентрации трития, время насыщения образцов тритием определяется временем достижения равновесной концентрации трития по всему объему образца. Затем образцы охлаждаются и выдерживаются в инертной среде при температуре, обеспечивающей минимальную десорбцию трития в процессе выдержки. При охлаждении и хранении часть растворенного в образцах газа десорбируется, однако его концентрация остается достаточно высокой для наработки радиогенного гелия в сравнительно короткие сроки.

В настоящее время в связи с проектированием термоядерных реакторов нового поколения (ДЕМО, ПРОТО) возникла необходимость в новых конструкционных материалах (КМ), которые отличаются от аустенитных сталей типа 12X18H10T более высокой теплопроводностью, малым коэффициентом линейного расширения, высоким сопротивлением радиационному распуханию, низким уровнем наведенной радиации. Перспективными КМ с этой точки зрения являются стали с ОЦК решеткой, например малоактивируемые феррито-мартенситные стали с 9–12 % Cr типа EUROFER 97, ЭК-181. Благодаря специально подобранному химическому составу, стали этой группы обладают низким уровнем наведенной радиоактивности, быстрым ее спадом после ней-

тронной экспозиции и сохраняют высокий уровень сопротивления охрупчиванию в интервале температур 270–400 °С и необходимый уровень жаропрочности до 650 °С в условиях нейтронного облучения.

КМ с разными типами кристаллической решетки сильно отличаются параметрами взаимодействия водорода с КМ. Так, коэффициент диффузии водорода при температуре 773 К в стали с ОЦК решеткой существенно выше аналогичного коэффициента в стали с ГЦК решеткой: $1,3 \cdot 10^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ мм²/с, соответственно, а растворимость водорода меньше – 510 и 7200 артм (температура – 773 К, давление водорода – 50 МПа). В связи с этим путем математического моделирования была проведена оценка применимости метода «тритиевого трюка» для ускоренной наработки гелия-3 в КМ с ОЦК решеткой.

Математическое моделирование процесса насыщения стали EUROFER 97 тритием осуществлялось методом конечных разностей в пакете MatLab 6.1. Решалась задача диффузии трития в цилиндрическом образце. При моделировании этапа нагрева (охлаждения) образца в газообразном тритии задавались равномерные повышения (снижения) температуры и давления с соответствующим изменением параметров взаимодействия трития с КМ (коэффициент диффузии, растворимость). В двухслойных образцах (образцы с покрытием) на границе основного КМ образца и покрытия задавалось отношение концентраций трития, равное отношению равновесных концентраций трития в основном КМ (S_T) и покрытии ($S_T^{\text{покр}}$), т. е. $\frac{S}{S^{\text{покр}}} = \frac{S_T}{S_T^{\text{покр}}}$, где S и $S^{\text{покр}}$ –

концентрация трития в основном КМ и покрытии соответственно. При охлаждении образцов концентрация трития в основном КМ образца превышала предельную его растворимость для данной температуры, поэтому массоперенос на границе основного КМ образца и покрытия учитывался только после снижения концентрации ниже величины предельной растворимости трития. Коэффициент диффузии трития в стали EUROFER 97 определялся по формуле (1) [5] с учетом поправки на изотопный эффект ($\sqrt{\mu_T/\mu_H} \approx 1,7$, где μ_T и μ_H – молекулярные массы трития и протия, соответственно)

$$D_H \left(\frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right) = 1 \cdot 10^{-7} \cdot \exp \left(- \frac{13200 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{R \cdot T} \right), \quad (1)$$

где $R = 8,314$ Дж/(К·моль), T – температура (К).

Константа Сиверса рассчитывалась по формуле (2) [5]

$$K \left(\frac{\text{моль H}_2}{\text{м}^3 \cdot \text{МПа}^{0,5}} \right) = 436 \cdot \exp \left(- \frac{28600 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}}{R \cdot T} \right). \quad (2)$$

Оценка концентрации гелия-3 в стали EUROFER 97, наработанного за время t при постоянной выдержке в газообразном тритии при $P_{\text{тр}} = 50$ МПа и $T_{\text{тр}} = 773$ К, проводилась согласно выражению (3) [1]

$$S_{\text{He}} = S_T \cdot [1 - \exp(-\lambda t)], \quad (3)$$

где $S_T = K \cdot P_{\text{тр}}^{0,5}$ – равновесная концентрация трития (510 аррм); $\lambda = 0,0561 \text{ год}^{-1}$ постоянная распада трития.

Распределение трития по радиусу цилиндрического образца диаметром 0,3 мм и длиной 1,5 см, моделирующего рабочую часть стандартного образца (тип IV, № 9, ГОСТ 1497-84) для определения характеристик механических свойств КМ, после нагрева в течение двух часов до 773 К и часовой выдержки приведено на рис. 1. К концу нагрева образца до 773 К практически достигается требуемая концентрация трития

образца к равновесной концентрации трития равно $\frac{S}{S_T} = 0,96$. После часовой выдержки тритий равномерно распределяется по сечению образца и $S = S_T$.

После охлаждения (скорость охлаждения образца задавалась равной $\approx 10 \text{ К/мин}$ [4]) количество трития в стали EUROFER 97 резко уменьшается – на поверхности образца оно практически равно нулю, а в центре образца максимальная концентрация трития $\approx 10 \text{ аррм}$. Средняя расчетная концентрация остаточного трития равна 4,9 аррм, т. е. примерно $\approx 1\%$ от равновесной концентрации трития в стали EUROFER 97. Для сравнения в стали 12X18Н10Т (ГЦК решетка) в аналогичных условиях средняя расчетная остаточная концентрация трития составляла $\approx 70\%$ от S_T [3]. Средняя скорость накопления гелия-3 в образце диаметром 0,3 см из стали EUROFER 97 равна $\approx 0,21 \text{ аррм/год}$, что явно недостаточно для накопления больших концентраций гелия-3.

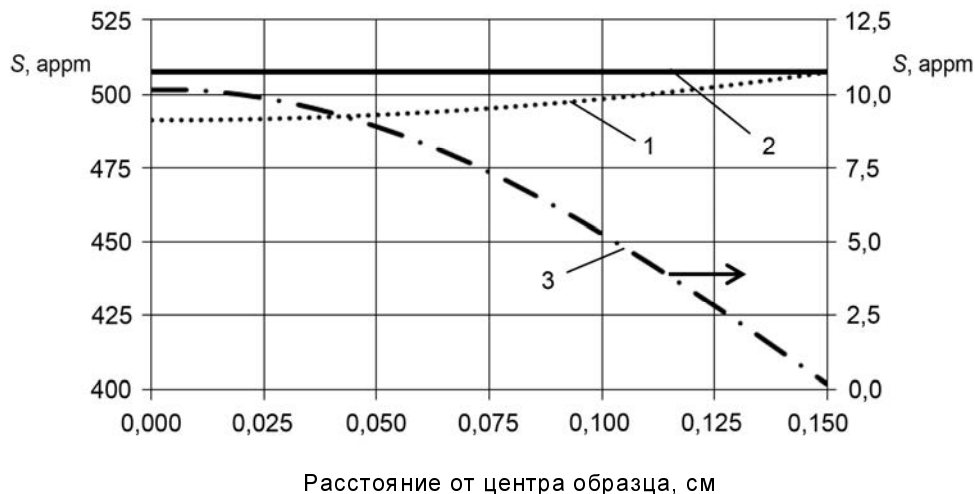


Рис. 1. Распределение трития по радиусу образца: 1 – после нагрева в течение 2 ч до 773 К, $P_{\text{тр}} = 50 \text{ МПа}$; 2 – после часовой выдержки; 3 – после охлаждения

Одним из возможных вариантов уменьшения десорбции трития из образцов и тем самым получения высокой концентрации остаточного трития является предварительное нанесение на образцы защитных покрытий с низкой водородопроницаемостью. В этом случае при тритировании образцов увеличивается время достижения равновесной концентрации трития в КМ, но за счет

низкой скорости десорбции газа при охлаждении можно получить достаточно высокую концентрацию остаточного трития $S_T^{\text{ост}}$ (рис. 2).

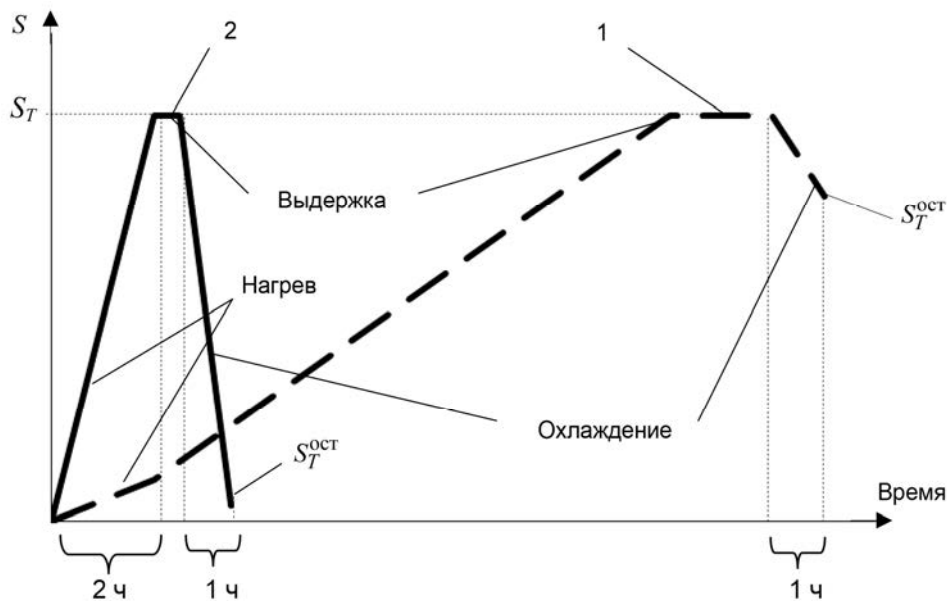


Рис. 2. Схема изменения концентрации трития в образце с покрытием (1) и без него (2) при нагреве, выдержке и охлаждении

В настоящее время защитные покрытия, которые кардинальным образом изменяют химический состав и свойства поверхностных слоев металлов и сплавов, широко применяют для управления диффузионным потоком изотопов водорода и их количеством в металле [6, 7]. Существует большое количество видов покрытий, достаточно эффективно снижающих проникновение водорода в материалы, например, оксидные [5, 8–11], карбидные [5], металлические [8, 12, 13] и др.

В данной работе рассматривается влияние покрытия из нитрида титана TiN на распределение трития в цилиндрическом образце. Выбор данного вида покрытия был обусловлен следующими обстоятельствами:

- имеется большое количество научно-исследовательских работ, в т. ч. выполненных в РФЯЦ-ВНИИЭФ, в которых экспериментальным путем показана эффективность применения покрытия из нитрида титана для снижения потока водорода через металлы в широком диапазоне температур [6, 8, 13–15];

- покрытия из TiN применяются при изготовлении радиационно-безопасных сосудов высокого давления для работы с тритием [16];

- процесс нанесения покрытий из нитрида титана освоен в промышленности и широко используется на практике, например, для повышения износостойкости режущего инструмента;

- для корректного проведения расчетов распределения трития в образцах с покрытием из нитрида титана имеется полный набор параметров взаимодействия изотопов водорода с этим покрытием (см. таблицу) [13, 14]:

Параметры взаимодействия водорода с нитридом титана

Диффузия	Предэкспонента, $\text{см}^2/\text{с}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
	Энергия активации, кДж/моль	86
Растворимость	Предэкспонента, $\text{ат}/(\text{Па}^{0,5} \cdot \text{см}^3)$	$3,9 \cdot 10^{19}$
	Теплота растворения, кДж/моль	24
Адсорбция	Предэкспонента	0,75
	Энергия активации, кДж/моль	137
Захват на ловушки	Предэкспонента, ат/с	$3 \cdot 10^5$
	Энергия активации, кДж/моль	128
Высвобождение из ловушек	Предэкспонента, ат/с	$2 \cdot 10^5$
	Энергия активации, кДж/моль	132

Рассмотрим влияние на остаточную концентрацию трития в образце и, следовательно, на скорость накопления гелия-3 покрытия из нитрида титана толщиной 10 мкм.

Распределение трития по сечению цилиндрического образца диаметром 0,3 см с покрытием толщиной $t_{\text{покр}} = 10$ мкм приведено на рис. 3.

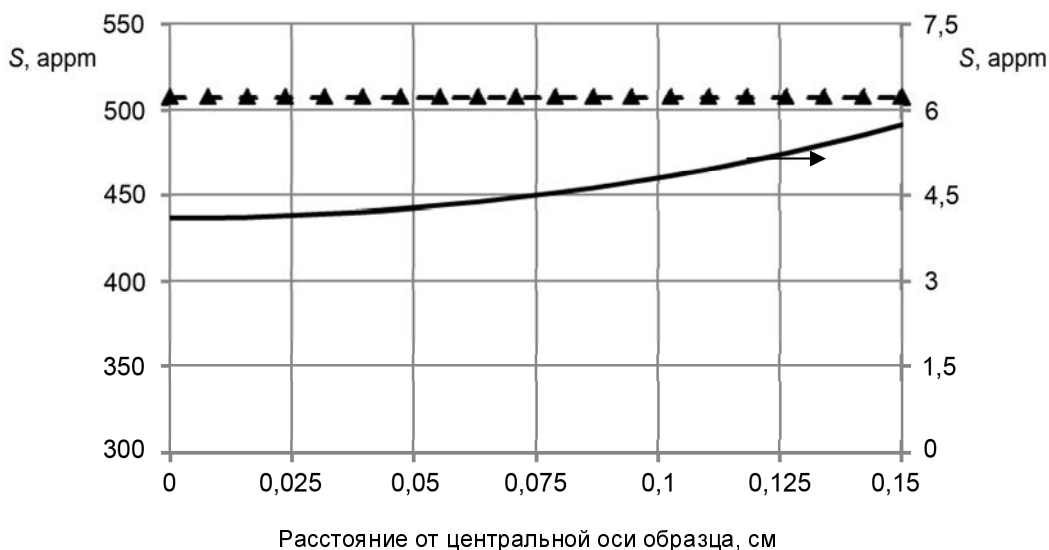


Рис. 3. Распределение трития по радиусу образца диаметром 0,3 см и толщиной покрытия из нитрида титана 10 мкм: после нагрева до 773 К в течение 2 ч (сплошная линия); после 12-ти часовой выдержки (штриховая линия); после 12-ти часовой выдержки и охлаждения до комнатной температуры (треугольники)

Результаты расчетов распределения трития по радиусу образца с покрытием из нитрида титана показывают, что покрытие существенно снижает десорбцию трития из образцов при охлаждении: после полного цикла насыщения тритием (нагрев, выдержка, охлаждение) тритий равномерно распределен по образцу и его концентрация практически равна равновесной концентрации

при $P_{\text{тр}} = 50$ МПа и $T_{\text{тр}} = 773$ К, т. е. ≈ 510 атм. Скорость наработки гелия-3 в стандартном образце ($\varnothing 3$ мм) из стали EURUFER 97 с покрытием из TiN будет происходить со скоростью ≈ 26 атм/год. Как и предполагалось, время достижения равновесной концентрации трития в образце с покрытием из нитрида титана значительно увеличилось: если в образцах без покрытия предельное насыщение тритием достигается уже после нагрева и часовой выдержки, то в образцах с покрытием толщиной 10 мкм аналогичное состояние реализуется после нагрева и выдержки в течение 12 ч.

На рис. 4 представлено распределение трития по толщине покрытия. Видно, что равномерная равновесная концентрация трития в покрытии при $t_{\text{покр}} = 10$ мкм достигается при времени выдержки 12 ч (кривая 2) и после охлаждения сохраняется в слоях, прилегающих к основному материалу (кривая 3). Необходимо отметить, что концентрация трития в покрытии значительно больше (~ 300 раз), чем в основном материале. Экспериментально такое явление наблюдалось ранее в термодесорбционных экспериментах на ленточных образцах из стали 12Х18Н10Т, покрытых нитридом титана [15]. Было установлено, что после насыщения образцов водородом основная его часть захватывается покрытием. На основании исследования поверхности образцов на электронном микроскопе и математического анализа спектров десорбции водорода было высказано предположение о том, что значительное количество водорода сорбируется мельчайшими капельками «свободного» титана, присутствующими в материале покрытия.

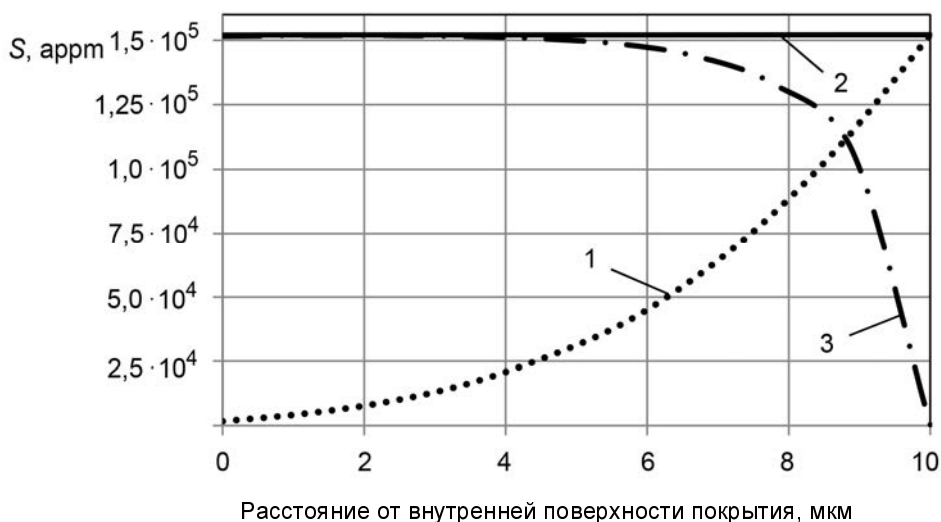


Рис. 4. Распределение трития по толщине покрытия из нитрида титана $t_{\text{покр}} = 10$ мкм; 1 – после нагрева в течение 2 ч; 2 – после 12-часовой выдержки; 3 – после охлаждения

Заключение

По результатам расчетов диффузии и растворимости трития в КМ показано, что существующая методика наработки гелия-3 в КМ с ГЦК решеткой на основе метода «тритиевого трюка» не обеспечивает необходимую скорость наработки гелия-3 в стандартных образцах для испытания на растяжение из сталей с ОЦК решеткой и требуется ее доработка.

Показано, что возможным вариантом наработки гелия-3 с использованием «тритиевого трюка» в сталях с ОЦК решеткой является насыщение тритием до равновесной концентрации стандартных образцов с диаметром рабочей части 3 мм, покрытой нитридом титана толщиной 10 мкм, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Расчетная скорость наработки гелия-3 в КМ при хранении при комнатной температуре после тритирования при температуре 773 К и давлении 50 МПа в течение 12 ч равна ≈ 26 аррм/год.

Список литературы

1. Lasser R. Tritium and Helium-3 in Metals. Berlin: SpringerVerlag, 1989.
2. Малков И. Л., Клевцов В. Г., Юхимчук А. А. Применение метода «тритиевого трюка» для ускоренного накопления гелия-3 в конструкционных материалах // Материаловедение. 2002. № 5. С. 34–37.
3. Malkov I. L., Yukhimchuk A. A., Zlatoustovskiy S. V. Calculated and Experimental Study of Metal Saturation with Helium-3// Fusion Science and Technology. 2005. Vol. 48. P. 613–616.
4. Малков И. Л., Гришечкин С. К., Златоустовский С. В. и др. Получение образцов, содержащих ^3He , для исследования физико-механических свойств конструкционных материалов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2008. Вып. 2. С. 72–79.
5. Causey R. A., Karnesky R. A., San Marchi C. Tritium Diffusion in Fusion Reactor. http://arc.nucapt.northwestern.edu.Causey-2009_10704.pdf.
6. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. и др. Проникновение водорода через тонкопленочные покрытия // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. ИНИСМ-04: Сб. докл. Второго межд. семинара. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2005. С. 45–61.
7. Иванова С. В., Глаговский Э. М., Хазов И. А. и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. ИНИСМ-08 Junior: Сб. докл. Четвертой межд. школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 51–75.
8. Перевозчиков В. В., Юхимчук А. А., Ганчук Н. С. и др. Тритиевая мишень высокого давления // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 1. С. 28–33.
9. Гуц А. В., Звездин Ю. И., Крипякевич Р. И., Семчишин И. В. Влияние окисных пленок на бинарных и тройных сплавах железа с алюминием и хромом на их водородную проницаемость // Сб. «Металловедение». № 15. Ленинград: Судостроение, 1971. С. 87–91.

10. Максимкин И. П., Денисов Е. А., Калинин М. А. и др. Исследование защитных свойств тонкопленочного покрытия Al_2O_3 на стали марки 12X18H10T в атмосфере водорода // Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior: Сб. докл. Четвертой межд. школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 223–233.

11. Пархета Р. Г., Зильберберг В. Г., Карпинос Д. М. Водородопроницаемость плазменных композитных покрытий на основе окиси алюминия // Порошковая металлургия. 1976. № 6 (162). С. 48–50.

12. Zajec V. Hydrogen permeation barrier – Recognition of defective barrier film from transient permeation rate // Inter. J. of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 7353–7361.

13. Антимонова М. А., Габис И. Е., Дубровский В. А. и др. Водородопроницаемость нитрида титана // Материаловедение. 2002. № 5. С. 38–43.

14. Габис И. Е., Денисов Е. А., Курдюмов А. А. Перенос водорода через пленки оксида никеля, аморфного кремния и нитрида титана // Там же. С. 48–52.

15. Денисов Е. А., Степанов А. В., Тихонов В. В. и др. Взаимодействие водорода с нержавеющей сталью с защитным покрытием на основе TiN. Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM-08 Junior: Сб. докл. Четвертой межд. школы молодых ученых и специалистов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 244–252.

16. Гришечкин С. К., Лобанов В. Н., Юхимчук А. А. Обеспечение безопасности эксплуатации сосудов высокого давления для работы с тритием на этапе их разработки // Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. Вып. 11. С. 340–349.

Application of the Tritium Trick for the Accumulation of Helium-3 in Steels with a BCC Lattice

I. I. Malkov, V. V. Popov

The possibility of applying the «tritium trick» method for helium-3 accumulation in steels with a bcc lattice is considered. By calculation is shown that one of options of helium-3 accumulation is saturation with tritium of coated titanium nitrides samples, than the samples are cooled to room temperature and stored at this temperature. After tritiation at is a temperature of 773 K and a pressure of 50 MPa for 12 hours, the expected helium-3 accumulation speed is ≈ 26 appm/year.