

УДК 621.039.633

СТЕНД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ИЗОТОПАМ ВОДОРОДА

*И.В. Данилов¹, В.К. Капышев¹, В.Г. Коваленко¹, А.Н. Калашников², А.А. Джанелидзе³,
С.А. Животов³, С.Б. Злоказов³*

¹Ордена Ленина Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники им. Н.А. Доллежала, Москва, Россия

²Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», Москва, Россия

³Институт реакторных материалов, Заречный, Россия

Процессы накопления и переноса изотопов водорода в конструкционных материалах разрабатываемых термоядерных реакторов представляют интерес в связи с необходимостью учёта следующих факторов: влияние растворённых изотопов водорода на прочностные свойства материалов; влияние утечек трития на радиационную безопасность реактора; снижение коэффициента тритиевого воспроизводства вследствие утечек трития. Для исследования этих процессов специалисты НИКИЭТ и ИРМ разработали и создали вне реакторный стенд для исследования проникновения изотопов водорода (ИПИВ) через конструкционные материалы объёмометрическим (интегральным) методом. В данной статье представлены принципиальная схема стенда, принцип работы и основные характеристики стенда, а также результаты его тестирования и предварительные результаты исследования проницаемости стали марки ЭК-181 (русфер).

Ключевые слова: стенд, проницаемость, диффузия, растворимость, протий, дейтерий.

FACILITY FOR STUDIES OF STRUCTURAL MATERIALS PERMEABILITY TO HYDROGEN ISOTOPES

I.V. Danilov¹, V.K. Kapyshev¹, V.G. Kovalenko¹, A.N. Kalashnikov², A.A. Dzhanelidze³, S.A. Zhivotov³, S.B. Zloказov³

¹N.A. Dollezhal Research and Development Institute of Power Engineering, Moscow, Russia

²State corporation «Rosatom», Moscow, Russia

³Reactor Material Institute», Zarechnyj, Russia

Hydrogen isotopes accumulation and transport processes in structural materials that are under development for t fusion reactors are of interest in a connection with a need to take into account the following factors: 1) influence of the dissolved hydrogen isotopes on the material strength; 2) influence of tritium leaks on the reactor radiation safety; 3) tritium breeding ratio reduction due to the tritium leaks. To study these processes and factors, a facility for investigation of hydrogen isotopes permeation (IHIP) through structural materials by volumetric method have been developed and created by the specialists of NIKIET and INM. The IHIP facility basic diagram, the main operation characteristics, and facility testing results as well as preliminary investigation results of hydrogen permeation through the RUSFER (Russian ferritic-martensitic steel) are presented in the paper.

Key words: facility, permeation, diffusion, solution, protium, deuterium.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы накопления и переноса изотопов водорода в конструкционных материалах (КМ) разрабатываемых термоядерных реакторов представляют интерес в связи с необходимостью учёта следующих факторов:

- влияние растворённых изотопов на прочностные свойства КМ;
- влияние утечек трития на радиационную безопасность реакторов;
- снижение коэффициента тритиевого воспроизводства вследствие утечек трития.

Несмотря на значительный объём работ по разработке и выбору КМ, проведённых к настоящему времени, продолжается создание сталей и сплавов с меньшей активностью и улучшенными прочностными свойствами в большем диапазоне температуры. Следовательно, актуальной остаётся задача определения характеристик растворимости и переноса водорода для вновь создаваемых материалов.

Специалисты НИКИЭТ и ИРМ разработали и создали вне реакторный стенд для исследования проникновения изотопов водорода через конструкционные материалы объёмометрическим (интегральным) методом. В этом методе диффузионную ячейку с испытываемым образцом предварительно вакуумируют с обеих сторон, после чего на одну сторону подаётся водород (дейтерий) требуемого давления, которое поддерживается постоянным в течение всего испытания. Водород диффундирует через образец и вызывает рост давления, которое постоянно фиксируется в объёме на другой стороне ячейки.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ СТЕНДА

Стенд, принципиальная схема которого показана на рис. 1, состоит из двух частей: системы подачи технологических газов и высоковакуумной части.

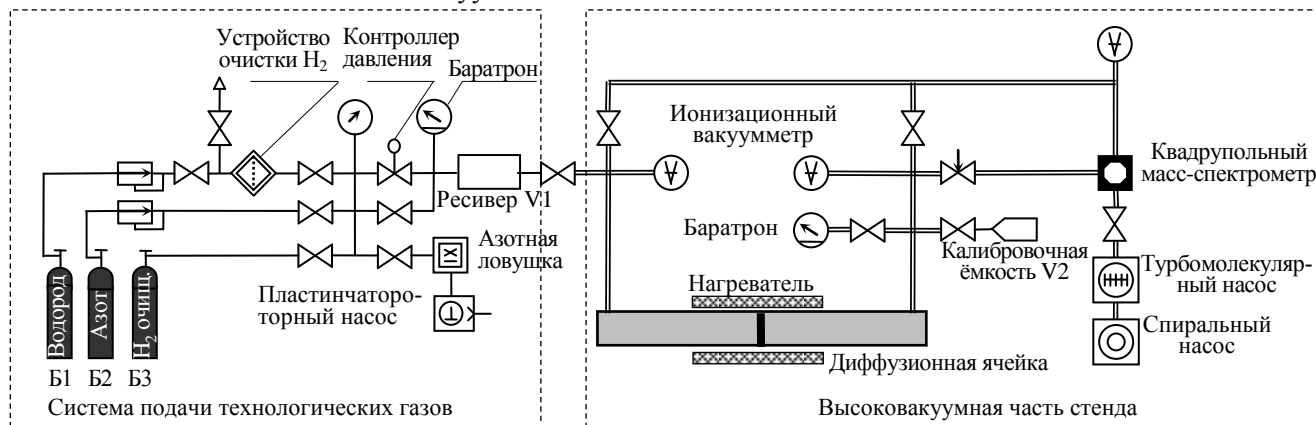


Рис. 1. Принципиальная схема стенда

В состав системы подачи технологических газов входят баллон с водородом или дейтерием, устройство очистки водорода от примесей, баллон с очищенным водородом, контроллер давления, ресивер, форвакуумный насос, баллон с азотом для заполнения установки при её консервации.

При проведении испытаний использовался особо чистый водород с содержанием примесей не более $10^{-4}\%$. Перед подачей в диффузионную ячейку (ДЯ) водород дополнительно очищался от примесей до уровня не более $10^{-6}\%$ с помощью фильтра-очистителя серии Mini PF компании NuPure.

Перед проведением испытания ресивер VI заполняется водородом, и после открытия вентиля входной камеры ДЯ в ней устанавливается требуемое давление. Контроллер MKS 640 A обеспечивает поддержание давления в диапазоне 3—133 кПа с погрешностью $\pm 0,3$ кПа. Для измерения давления газа на выходной стороне ДЯ используется ёмкостной манометр (баратрон) серии 121A компании MKS Instruments с диапазоном измерений 0—100 Па и разрешением 0,01 Па.

Высоковакуумная часть стенда изготовлена из нержавеющей вакуумных вентилях UHV, фланцевых соединений типа CF с медными прокладками и нержавеющей труб с электрохимической полировкой внутренней поверхности. Безмасляный вакуумный пост типа TPS-Compact компании Varian Vacuum Technologies на базе турбомолекулярного и спирального насосов обеспечивает скорость откачки на уровне 42 л/с и используется для вакуумирования диффузионной ячейки перед измерениями. Для достижения остаточного давления не более 10^{-5} Па в камере низкого давления ДЯ перед проведением серии измерений конструктивные элементы высоковакуумной части стенда прогреваются до 150—200 °С с помощью гибких ленточных нагревателей и вакуумируются в течение ~20 ч.

Образец в ДЯ нагревается печью сопротивления. Контроллер температуры и термopара, находящаяся на внутренней поверхности печи напротив образца, обеспечивают температурную стабильность ± 2 °С в диапазоне температуры 100—600 °С. Измерение температуры образца производится двумя термopарами типа ХА, спаи которых прижимаются к верхней и нижней поверхности обечайки, в которую вваривается образец. Расхождение показаний термopар в стационарном состоянии не превышает 2 °С.

Анализ газа в обеих камерах производится с использованием анализатора остаточных газов на основе квадрупольного масс-спектрометра e-Vision компании MKS Instruments с минимально определяемым парциальным давлением 10^{-9} Па. Это позволяет контролировать возможные загрязнения и оценивать вклад газовой выделению с поверхности в рост давления в выходной камере ДЯ. Для определения эффективного объёма камеры низкого давления она соединена вентилем с калибровочной ёмкостью V2 объёмом $218,3 \pm 0,1$ см³. Для контроля процесса откачки высоковакуумной части стенда используются ионизационные вакуумметры Micro-Ion серии 354 компании Granville-Phillips с нижним пределом измерения 10^{-7} Па и ионизационный вакуумметр магнетронного типа с холодным катодом в составе широкодиапазонного датчика FRG-700 компании Varian Vacuum Technologies, обеспечивающего измерение давления p в диапазоне 10^{-7} — 10^5 Па. На рис. 2 показан общий вид стенда.



Рис. 2. Общий вид стенда

Основные характеристики стенда:

Давление газа на входной стороне образца, кПа ...	3—133
Точность поддержания давления газа на входной стороне образца, кПа ...	±0,3
Температура образца, °С ...	100—600
Точность поддержания и измерения температуры образца, °С ...	±2
Содержание примесей в водороде, доля ...	<10 ⁻⁸
Максимальное давление газа в выходной камере ДЯ, кПа ...	0,1
Погрешность измерения давления водорода в выходной камере ДЯ, % ...	0,5
Температура прогрева высоковакуумной части, °С ...	200
Предельное остаточное давление в ДЯ при вакуумировании, Па ...	10 ⁻⁵

Управление установкой, а также измерение и регистрация параметров осуществляются с помощью автоматической системы контроля и управления, построенной на базе устройств удалённого сбора данных и управления серии ADAM-4000. Программное обеспечение разработано в пакете диспетчерского управления и сбора данных Genie-3.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМОГО ОБРАЗЦА И ОПИСАНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ИЗМЕРЕНИЯ

В статье приведены результаты измерения переноса водорода через образец ферритно-мартенситной стали ЭК-181 толщиной 1 и диаметром 50 мм. Шероховатость поверхности, определённая с помощью образцов сравнения, составила $R_z = 6,3—12,5$ мкм. Образец вваривался между двумя камерами диффузионной ячейки. Сварку осуществляли в атмосфере аргона.

Каждое измерение состояло из следующих операций:

- дегазации образца при температуре 600 °С в течение 1 ч с непрерывной откачкой газа с обеих сторон диффузионной ячейки;
- снижения температуры образца до температуры измерения проницаемости;
- отсечения запорным вентилем приёмной камеры от вакуумной трассы для измерения скорости натекания газов со стенок приёмной камеры и через неплотности фланцевых соединений;
- подачи водорода давлением ~1 бар на входную сторону диффузионной ячейки;
- регистрации давления в приёмной камере диффузионной ячейки до достижения максимальной скорости его роста;
- измерения состава газов в накопленной пробе на масс-спектрометре.

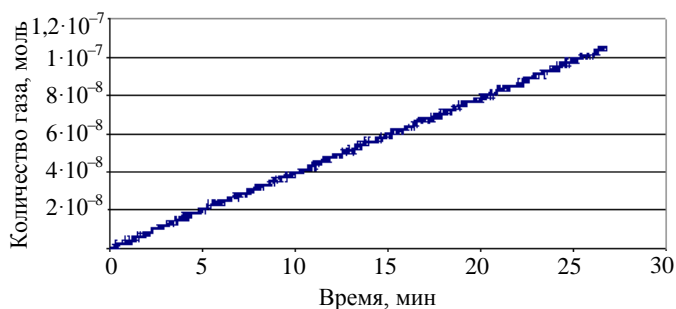


Рис. 3. Поступление газа в приёмную камеру при определении скорости натекания при температуре образца 400 °С

По результатам измерения роста давления газов, натекающих со стенок и через неплотности приёмной камеры, определяли скорость их натекания. На рис. 3 в качестве примера показан график зависимости от времени количества натекающего газа в приёмной камере при температуре 400 °С. Скорость натекания определили в приближении линейной зависимости количества газа в камере от времени. Результаты измерения скорости натекания газов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Скорость поступления газа в приёмную камеру во время измерения натекания и при измерении проникновения водорода

Температура образца, °С	Скорость поступления протия в приёмную камеру во время измерения натекания, моль/с	Максимальная скорость поступления газа в приёмную камеру во время измерения проникновения водорода, моль/с	Вклад натекающих со стенок газов в общее поступление газов во время измерения проникновения водорода, %
200	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	4,2
300	$5,3 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,3
400	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	0,8
500	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	1,7
600	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	1,9

Длительность измерения определяется скоростью достижения максимального потока водорода J через образец и изменяется от 132 мин при 200 °С до 108 мин при 600 °С.

При определении параметров переноса водорода вкладом газов, натекающих в приёмную камеру с её стенок и через неплотности фланцевых соединений, а также утечкой водорода через стенки приёмной камеры пренебрегали.

Масс-спектрометрические измерения состава накопленного газа при измерениях проницаемости показали, что доля водорода в накопленной пробе составляет 98—99,9%.

В конце серии измерений проницаемости были проведены измерения потока через образец при температуре $T = 400, 600$ °С и трёх различных давлениях: 10, 50 и 100 кПа. Результаты измерений представлены на рис. 4. Полученные показатели степени m в зависимости $J \sim p^m$ составили 0,71 для $T = 400$ °С и 0,60 для $T = 600$ °С. Увеличение показателя m при понижении температуры, по-видимому, говорит об увеличении влияния поверхностных процессов на перенос водорода через образец. Тем не менее полученные при измерениях проницаемости данные в дальнейшем обрабатывались на основе модели диффузионно-ограниченного переноса с тем, чтобы получить характеристики, которые можно сравнивать с полученными для других, уже исследованных сталей.

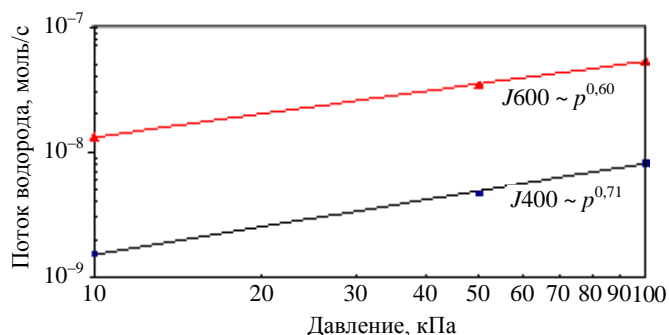


Рис. 4. Зависимость потоков через образец при различном давлении водорода на входе: ▲ — экспериментальные данные при температуре 600 °С; ■ — экспериментальные данные при температуре 400 °С

РАСЧЁТНАЯ МОДЕЛЬ

Решение уравнения диффузии для количества газа Q (моль), поступающего через единицу площади плоской мембраны в камеру низкого давления, когда изначально с обеих сторон мембраны и внутри неё газ отсутствует, а затем подаётся в камеру высокого давления и мгновенно нарастает до значения p (Па), имеет вид

$$Q(t) = \frac{Pp^{1/2}}{d}t - \frac{Pp^{1/2}d}{6D} - \frac{2Pp^{1/2}d}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-D \frac{n^2 \pi^2}{d^2} t), \quad (1)$$

где t — время, с; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; P — проницаемость, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1/2}$; d — толщина образца, м. Количество газа, поступающего в камеру низкого давления, можно определить с помощью формулы идеального газа $Q(t) = p(t)VR^{-1}T^{-1}$, где p , V и T — давление, объём и температура в камере низкого давления соответственно; R — универсальная газовая постоянная. При большем времени, когда членом с суммой ряда в формуле (1) можно пренебречь, проницаемость можно рассчитать как $P = Q'_t L p^{-1/2}$, а коэффициент диффузии D определить по «времени задержки» — отрезку прямой, отсекаемой на временной оси линией асимптоты к кривой накопления газа: $D = L^2/6t_z$.

Наличие ловушек атомов водорода в исследуемом материале приводит к необходимости их учёта при построении математической модели процессов переноса. В работе [1] приводится модель, описывающая диффузию водорода по межузлиям решётки с энергией активации диффузии E_d , при наличии ловушек. Обмен атомами между межузлиями решётки и ловушками описывается скоростями реакции захвата и освобождения атомов из ловушек. Для скорости прямой реакции справедлива формула $k_3 = c_1 N_1 \nu \exp(-E'/RT)$, для обратной $k_0 = c_t N_t \nu \exp(-(E'+E_t)/RT)$, где c_1 и c_t — концентрация атомов водорода в решётке и ловушках соответственно; N_1 и N_t — концентрация возможных мест расположения атомов в решётке и концентрация ловушек соответственно; ν — частота колебаний атома водорода; E' — энергия активации атома водорода для перехода из решётки в ловушку; E_t — разница энергии атома в ловушке и решётке. В равновесных условиях скорость прямой и обратной реакции равна, и для этого случая связь между концентрацией атомов водорода в решётке и ловушках описывается формулой

$$c_t = \frac{N_t}{N_1} \exp(E_t/RT) c_1. \quad (2)$$

Общей концентрации атомов водорода $c_{tot} = c_1 + c_t$ будет соответствовать эффективная константа Сивертса $K_{s_{эф}} = c_{tot}/p^{1/2}$. Поскольку наличие ловушек не влияет на проницаемость, так как этот параметр характеризует стационарный поток водорода после достижения равновесного заполнения ловушек, можно записать $P = K_{s_{эф}} D_{эф} = K_{s_{эф}} D_1$, где $K_{s_{эф}} = c/p^{1/2}$ — константа Сивертса для водорода, растворённого в решётке; D_1 — коэффициент диффузии водорода в решётке. Связь между эффективным и решёточным коэффициентами диффузии описывается выражением

$$D_{эф} = \frac{D_1}{1 + \frac{N_t}{N_1} \exp(E_t/RT)} \quad (3)$$

В области высоких температур, где слагаемым с экспонентой в знаменателе можно пренебречь, $D_{эф} \sim D_1$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 5 показана характерная экспериментальная кривая накопления водорода (протия) в объёме низкого давления во время испытаний образца из ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (rusfer) при температуре 400 °С. На этом же рисунке показаны параметры асимптоты, которые позволяют рассчитать проницаемость, коэффициент диффузии и константу Сивертса.

На рис. 6—8 представлены экспериментальные данные для проницаемости, коэффициента диффузии и растворимости (коэффициента Сивертса) в аррениусовских координатах.

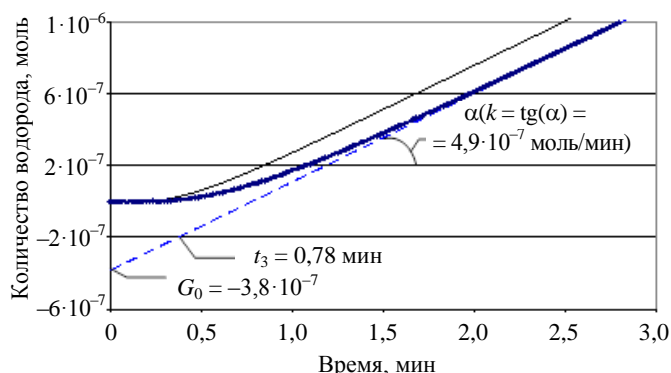


Рис. 5. Экспериментальная кривая накопления водорода в приёмном объёме во время испытаний стали ЭК-181 при температуре 400 °С: — экспериментальные значения; - - - линия асимптоты к экспериментальной кривой; — оценка накопления водорода за счёт межузельной диффузии

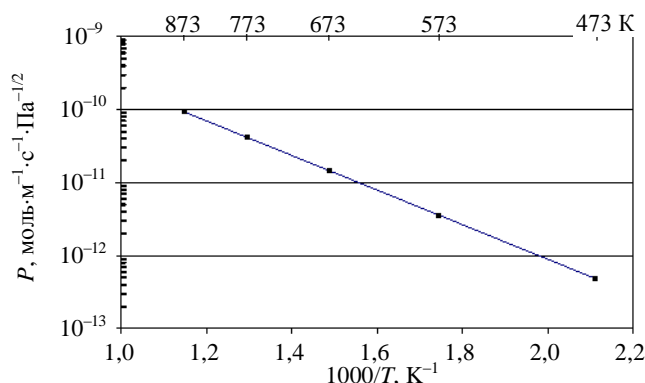


Рис. 6. Коэффициент проницаемости стали ЭК-181 для водорода

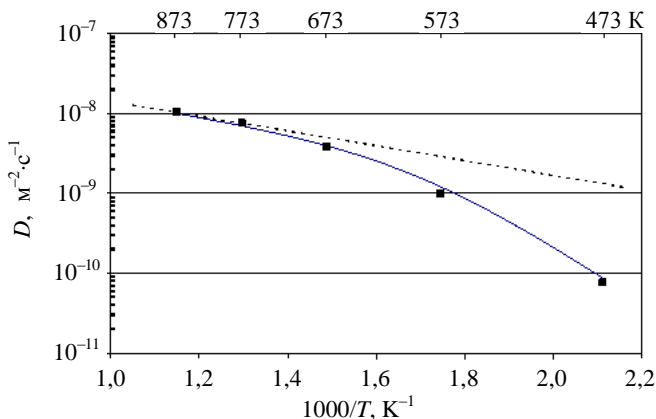


Рис. 7. Коэффициент диффузии водорода через сталь ЭК-181: ■ — экспериментальные значения; - - - экстраполяция коэффициента диффузии из температурной области 773—873 К; — коэффициент диффузии, рассчитанный по уравнению (3)

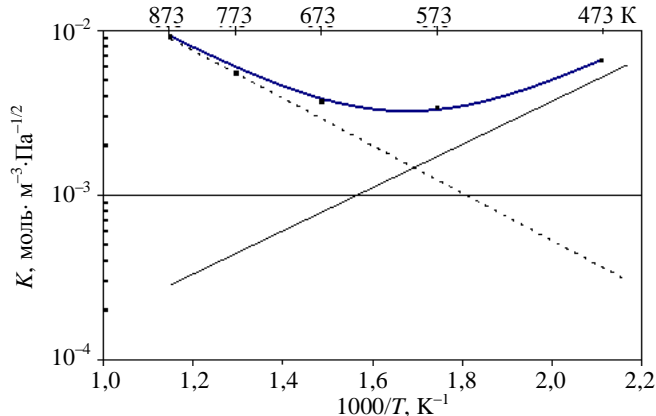


Рис. 8. Коэффициент растворимости водорода в стали ЭК-181: ■ — экспериментальные значения; - - - коэффициент растворимости в межузлиях; — коэффициент растворимости в ловушках

Экспериментальные значения коэффициента диффузии, представленные на рис. 7, не укладываются на прямую линию. Но, как указано, в области высоких температур коэффициент диффузии становится равным коэффициенту диффузии по решётке, поэтому энергия активации и предэкспоненциальный множитель, определённые в области высоких температур, являются параметрами коэффициента диффузии по решётке D_1 во всём температурном диапазоне. На рис. 7 коэффициент диффузии по решётке D_1 представлен штриховой линией.

Из экспериментальных данных получены аррениусовские зависимости для водорода, растворённого в решётке стали ЭК-181:

- проницаемость $P = 4,92 \cdot 10^{-8} \exp(-45\,400/RT)$ (моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-1/2});
- коэффициент диффузии $D_1 = 1,21 \cdot 10^{-7} \exp(-17\,790/RT)$ (м²·с⁻¹);
- $K_{sl} = 0,41 \exp(-27\,610/RT)$ (моль·м⁻³·Па^{-1/2}).

Используя измеренные значения коэффициента диффузии и рассчитанные значения D_1 в области низких температур, неизвестные параметры в формуле (3) определили методом наименьших квадратов: $N_l/N_t = 7,1 \cdot 10^{-5}$, $E_t = 52\,760$ Дж/моль. С помощью полученных параметров по формуле (2) можно рассчитать соотношение концентрации атомов водорода в ловушках и решётке. Для оценки относительной доли заполнения атомами водорода межузлий c_l/N_l в решётке и ловушек c_t/N_t сделано предположение, что на каждый атом решётки приходится шесть тетраэдрических объёмов, в которых могут располагаться атомы водорода, поскольку решётка стали ЭК-181 имеет тетрагональную объёмно-центрированную структуру. Тогда плотность мест, по которым происходит диффузия в решётке N_l , составит $5,2 \cdot 10^{29}$ м⁻³. Используя полученное соотношение N_l/N_t , получаем оценку для плотности ловушек $N_t = 3,7 \cdot 10^{25}$. Расчитанные значения приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Отношение концентрации атомов водорода в решётке и ловушке c_l/c_t , доля заполнения атомами водорода межузлий в решётке c_l/N_l и ловушках c_t/N_t

Температура, °С	c_l/c_t	c_l/N_l	c_t/N_t
200	0,06	$2,7 \cdot 10^{-7}$	0,180
300	0,60	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,055
400	3,1	$2,1 \cdot 10^{-6}$	0,026
500	10,3	$4,1 \cdot 10^{-6}$	0,015
600	26,2	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,010

В табл. 3 приведены параметры транспортировки водорода в сталях, рассматриваемых в качестве возможных конструкционных материалов для реакторов синтеза, позаимствованные из работы [2], и для сравнения приведены параметры, полученные в настоящей работе (первая строка). Можно заключить, что параметры переноса для стали ЭК-181 (русфер) близки к параметрам переноса остальных сталей этого класса.

Т а б л и ц а 3. Параметры переноса водорода в сталях, рассматриваемых в качестве возможных для использования в реакторах синтеза

Материал	Сорт газа	P_0	E_p , кДж/моль	D_0	E_d , кДж/моль	K_{SO}	E_s , кДж/моль	N_t	E_t , кДж/моль	T , К
Русфер	H(P)	$4,92 \cdot 10^{-8}$	45,4	$1,21 \cdot 10^{-7}$	17,8	0,405	27,6	$1,4 \cdot 10^{25}$	52,8	473—873
Еврофер`97	H(P)	$1,03 \cdot 10^{-8}$	37,4	$4,57 \cdot 10^{-7}$	22,3	0,023	15,1	$1,3 \cdot 10^{25}$	43,2	373—723
Еврофер`97	H(D)	$1,53 \cdot 10^{-8}$	38,3	$1,50 \cdot 10^{-7}$	14,5	0,102	23,8	$1,0 \cdot 10^{24}$	57,9	423—723
Optifer-IVb	H(P)	$1,80 \cdot 10^{-8}$	39,6	$5,49 \cdot 10^{-8}$	10,6	0,328	29,0	$2,2 \cdot 10^{24}$	52,2	423—892
F82H	H(D)	$4,03 \cdot 10^{-8}$	40,8	$1,07 \cdot 10^{-7}$	13,9	0,377	26,9	$1,6 \cdot 10^{23}$	55,9	373—723
Манет	H(P)	$2,73 \cdot 10^{-8}$	39,9	$1,01 \cdot 10^{-7}$	13,2	0,270	26,7	$1,5 \cdot 10^{25}$	48,5	373—743

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан стенд для исследований проницаемости изотопов водорода через перспективные конструкционные стали в диапазоне температуры 200—600 °С и давления 10^2 — 10^5 Па.

Проведены испытания образца ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (русфер). Полученные параметры переноса водорода лежат в области, характерной для сталей этого класса.

REFERENCES

1. **Serra E., Benamati G.** Hydrogen behavior in aged low activation martensitic steel F82H for fusion reactor applications. — *J. Materials Science and Technology*, 1998, vol. 14, pp. 573—578.
2. **Esteban G.A. et al.** Hydrogen transport and trapping in EUROFER'97. — *J. Nucl. Mater.*, 2007, vol. 367—370, pp. 473—477.

AUTHORS

Danilov I.V. N.A. Dollezhal Research and Development Institute of Power Engineering, ul. M. Krasnosel'skaya 2/8, 107140 Moscow, Russia.

Kapyshev V.K. N.A. Dollezhal Research and Development Institute of Power Engineering, ul. M. Krasnosel'skaya 2/8, 107140 Moscow, Russia.

Kovalenko V.G. N.A. Dollezhal Research and Development Institute of Power Engineering, ul. M. Krasnosel'skaya 2/8, 107140 Moscow, Russia; koval@nikiet.ru

Kalashnikov A.N. State corporation «Rosatom», 24 Bolshaya Ordynka St., 119017, Moscow, Russia

Dzhanelidze A.A. Joint-Stock Company «Institute of Reactors Materials», P.O. Box # 29, 624250 Zarechnyi, Sverdlovsk region, Russia

Zhivotov S.A. Joint-Stock Company «Institute of Reactors Materials», P.O. Box # 29, 624250 Zarechnyi, Sverdlovsk region, Russia

Zlokazov S.B. Joint-Stock Company «Institute of Reactors Materials», P.O. Box # 29, 624250 Zarechnyi, Sverdlovsk region, Russia

Received 8 October 2013
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2014, vol. 37, issue 2, pp. 38—44.