

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В ВЫСОКОВАКУУМНЫХ СИСТЕМАХ

© 2022 г. А. В. Бурдаков^{a,c}, А. В. Варанд^a, А. А. Краснов^{a,b,d}, О. И. Мешков^{a,b}, М. А. Михайленко^d, А. М. Семенов^{a,c,d,*}, Б. П. Толочко^{a,d}, А. А. Шошин^{a,b}

^a Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 11

^b Новосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

^c Новосибирский государственный технический университет
Россия, 630073, Новосибирск, просп. К. Маркса, 20

^d Институт химии твердого тела и механохимии
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

*e-mail: A.M.Semenov@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

Приведены результаты исследования газовой выделения в вакууме карбида бора и прочного сверхвысокомолекулярного полиметилметакрилата (органическое стекло). Показано, что карбид бора, изготовленный фирмой ООО “Вириал” (Санкт-Петербург) методом холодного прессования с последующим свободным спеканием при температуре около 2200°C, соответствует требованиям, заявленным ИТЕР (International Thermonuclear Experimental Reactor). Результаты исследования сверхвысокомолекулярного прочного полиметилметакрилата (СВМ-ПММА), изготовленного в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) по оригинальным технологиям, показали, что СВМ-ПММА с фронтальной полимеризацией имеет наименьшее газовыделение по сравнению с “обычным” ПММА и весьма перспективен для изготовления специализированных вакуумных камер электрофизических установок.

DOI: 10.31857/S0032816222030132

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время термическое газовыделение стандартных материалов, применяемых в высоком вакууме, таких как нержавеющая сталь, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, хорошо изучено [1]. Тем не менее, часто возникает необходимость в использовании новых веществ, не получивших до настоящего времени широкого распространения в вакуумных технологиях, например карбида бора, который используется для защиты персонала и оборудования от излучения, вызванного быстрыми нейтронами. Растет популярность органических стекол, которые по своим механическим свойствам сопоставимы с конструкционной сталью. Все эти новые материалы перед применением в высоковакуумных системах требуют подробных исследований вакуумных свойств, таких как газовыделение, проницаемость для различных газов и т.д.

Карбид бора решено использовать в ИТЕР (International Thermonuclear Experimental Reactor),

Франция, для обеспечения безопасности персонала и оборудования в условиях радиационных нагрузок, вызванных быстрыми нейтронами. Сверхвысокомолекулярный полиметилметакрилат (СВМ-ПММА) может использоваться в ускорительных трубках промышленных ускорителей, поскольку в этом случае сверхвысокого вакуума не требуется.

В данной статье представлены результаты измерения термического газовыделения данных материалов в зависимости от способа изготовления, длительности и условий вакуумных испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Схема установки для измерения коэффициента термического газовыделения приведена на рис. 1.

Стенд состоит из центральной камеры с измерительным оборудованием и двух одинаковых камер для загрузки образцов. Все камеры изготовлены из бесшовной трубы из нержавеющей стали

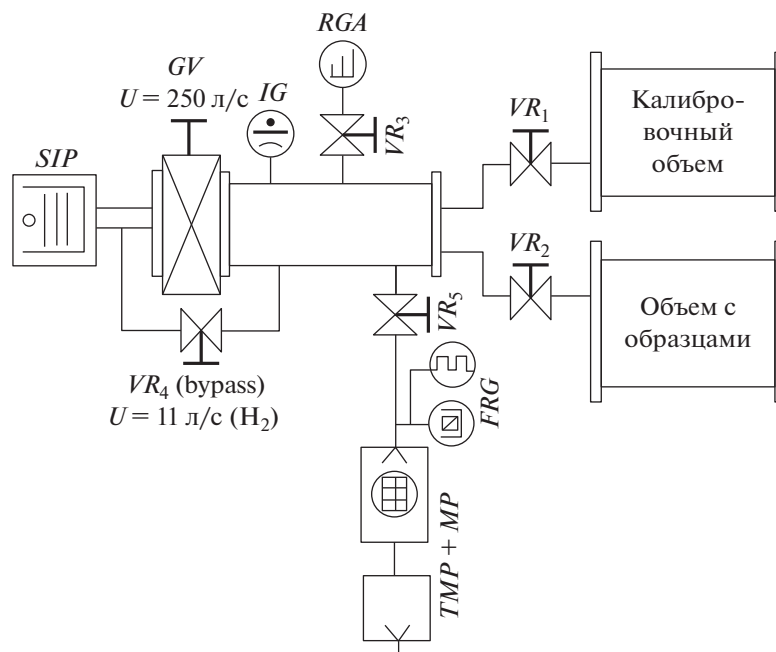


Рис. 1. Стенд для измерения коэффициента термического газовой выделения. VR_1 – VR_5 – цельнометаллические угловые клапаны; GV – прямопролетный затвор; SIP – комбинированный (магниторазрядный + сублимационный) вакуумный насос; IG – ионизационный датчик давления с горячим катодом типа Extractor; FRG – широкодиапазонный (10^{-9} –1000 мбар) датчик давления; TMP – турбомолекулярный насос; MP – безмасляный форвакуумный (мембранный) насос.

304L. Если ожидаемое газовойделение из образцов сравнимо по величине с газовойделением со стенок загрузочной камеры, то образцы загружаются только в одну камеру. В этом случае вторая (пустая) камера используется для измерения газовойделения со стенок, полученные результаты в последующем будут использоваться для вычисления газовойделения из образцов. Разумеется, данный способ учета потока газа со стенок загрузочных камер будет корректным только в том случае, если обе камеры находятся в одинаковых условиях (температурный режим, быстрота откачки) в течение всего эксперимента. Цельнометаллические угловые клапаны VR_1 и VR_2 открыты практически в течение всего эксперимента и закрываются на сравнительно короткое время для измерения потоков газа.

Давление в системе измерялось ионизационным датчиком давления с горячим катодом IG (от $2 \cdot 10^{-12}$ до 10^{-4} мбар). Измерение парциальных давлений газов (до 200 а.е.м.) проводилось при помощи квадрупольного масс-спектрометра RGA фирмы SRS (Стэнфорд, США). Для предотвращения попадания атмосферы в масс-спектрометр RGA последний во время вскрытия отсекался от основного объема цельнометаллическим угловым клапаном VR_3 .

До проведения экспериментов была рассчитана методом Монте-Карло в программе MolFlow

молекулярная проводимость bypass (обходной канал) VR_4 , составившая 9.8 л/с по водороду. Также были измерены коэффициенты чувствительности датчиков давления с горячим катодом и масс-спектрометра. После каждого вскрытия на атмосферу проводилась повторная калибровка всех измерителей вакуума.

Предварительная откачка системы осуществлялась турбомолекулярной станцией, включающей в себя турбомолекулярный насос TMP и безмасляный мембранный насос MP через цельнометаллический угловой клапан VR_5 . Измерение форвакуума и высокого вакуума осуществлялось широкодиапазонным датчиком давления FRG фирмы Pfeiffer, расположенным на откачной станции и состоящим из датчика Pirani (от 10^{-4} до 1000 мбар) и датчика давления с холодным катодом (от 10^{-9} до 10^{-4} мбар). Сверхвысокий вакуум в системе достигался при помощи комбинированного насоса (магниторазрядный насос и титановый сублимационный насос) с суммарной быстротой действия до 1000 л/с по водороду.

Установка прогревалась резистивным методом, контроль за температурой выполнялся с использованием термомпар (хромель/копель).

Методика определения коэффициента термического газовойделения основана на измерении перепада давления на элементе с известной про-

водимостью (bypass). Газовый поток может быть вычислен следующим образом [2]:

$$Q = U (P_{до} - P_{после}) K,$$

где U – известная молекулярная проводимость трубопровода bypass, равная 9.8 л/с для водорода и 2.7 л/с для азота при комнатной температуре; $P_{до}$, мбар – давление в измерительной системе до закрытия клапана (VR_1 или VR_2); $P_{после}$, мбар – давление в измерительной системе после закрытия клапана (VR_1 или VR_2); K – коэффициент чувствительности для датчика давления, равный 2.3 для водорода и 1 для азота.

Коэффициент термического газоразделения находится следующим образом:

$$q = \frac{U(P_{до} - P_{после})K - Q_{reference}}{A_{обр}},$$

где $Q_{reference}$, л мбар/с – газовый поток из пустого объема из нержавеющей стали; $A_{обр}$, см² – полная площадь образцов.

Для определения потока отдельных газов использовались парциальные давления, полученные при помощи масс-спектрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Карбид бора

Одним из предназначений диагностических порт-плаггов ITER является защита от нейтронов оборудования, установленного в порту, а также снижение радиационного фона в зоне элементов реактора, к которым периодически требуется доступ обслуживающего персонала. ИЯФ СО РАН является одним из разработчиков и изготовителей диагностических портов (экваториальный порт № 11 [3], верхние порты № 2, № 7, № 8 [4]).

Строгое ограничение на общую массу порта не позволяет заполнить весь порт металлом. Полости внутри порта вместе с прямыми вакуумными трубками диагностических систем делают невозможным обеспечение требуемого ослабления радиационной дозы для защиты диагностических детекторов и для безопасного нахождения обслуживающего персонала вблизи данного оборудования. Другой вариант, с использованием большого количества воды в качестве замедлителя нейтронов, был запрещен французским ядерным регулированием. По этой причине было предложено использовать другие материалы, в первую очередь карбид бора, которые первоначально на этапе концептуального проектирования в диагностических портах не использовались.

Из-за малой атомной массы и большого сечения поглощения нейтронов карбид бора может служить эффективным средством для уменьшения потока как быстрых, так и тепловых нейтронов.

В соответствии с требованиями ITER Vacuum Handbook [5] термический коэффициент газоразделения должен быть меньше 10^{-10} л · мбар/(с · см⁻²) для водорода и меньше 10^{-12} л · мбар/(с · см⁻²) для каждого из остальных газов.

Кроме того, предъявляются следующие требования к спектру остаточных газов:

- сумма максимальных значений пиков 39, 41, 42, 43, 45, ..., за исключением 69, 77, 132, 129, 131, 84, 86, 83, деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше либо равна 0.1;

- сумма максимальных значений пиков 69 и 77, деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше либо равна 0.01;

- сумма максимальных значений пиков 35 и 37, деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше либо равна 0.01.

Для испытаний использовалось 638 образцов размером $55 \times 55 \times 5$ мм (суммарная площадь 4.56 м²), изготовленных фирмой ООО “Вириал” (Санкт-Петербург) методом свободного спекания, т.е. холодного (автоматического) прессования и спекания в высокотемпературной печи при температуре примерно 2200°C. Такой способ дешевле горячего прессования и позволяет производить керамику в больших количествах. При данном методе возможна пористость ~5%, плотность ~2.3–2.4 г/см³, химический состав: $\geq 99\%$ В₄С, $\leq 1\%$ примесей (кислород, алюминий, кремний).

До проведения испытаний образцы были промыты в этиловом спирте, затем – в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне, после чего высушены на воздухе при температуре 120–150°C. Для уменьшения содержания водорода в объеме карбида бора образцы были прогреты при температуре 1000°C в высокотемпературной вакуумной печи. Затем образцы размещались в высоковакуумном стенде и прогревались на месте при постоянной вакуумной откачке. Измерения проводились как при температуре 100°C через каждые 3 месяца, так и при комнатной температуре в течение 2.5 лет [6–8]. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Спектр остаточных газов карбида бора при 100°C представлен на рис. 2. Согласно рис. 2, доминирующим газом является водород. Пики монооксида углерода на два порядка меньше. Пики остальных газов (вода, метан, двуокись углерода) еще меньше. С учетом того, что молекулярная проводимость обратно пропорциональна квадратному корню из молекулярной массы, можно утверждать, что по сравнению с термическим газоразделением водорода суммарное газоразделение всех остальных газов на два порядка меньше.

Таблица 1. Коэффициент термического газовыделения для карбида бора при различных температурах

Время откочки	q , мбар · л/(с · см ⁻²), при	
	100°C	20°C
5 ч	$1.0 \cdot 10^{-11}$	—
24 ч	$9.66 \cdot 10^{-12}$	—
29 ч	$9.58 \cdot 10^{-12}$	$3.06 \cdot 10^{-12}$
8 месяцев	$4.0 \cdot 10^{-12}$	$1.46 \cdot 10^{-13}$
12 месяцев	$2.95 \cdot 10^{-12}$	$7.4 \cdot 10^{-14}$
25 месяцев	$2.2 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-14}$
30 месяцев	$2.06 \cdot 10^{-12}$	$2.66 \cdot 10^{-14}$

*Сверхвысокомолекулярный
полиметилметакрилат*

Полиметилметакрилат или органическое стекло относится к классу термопластичных пластмасс, которые при нагревании размягчаются, переходят в вязкотекучее состояние, а при последующем охлаждении затвердевают.

Наиболее важными преимуществами термопластичных пластмасс перед другими конструкционными материалами (металлами, керамическими соединениями) являются их небольшая плотность, эластичность, высокая механическая прочность, хорошие диэлектрические свойства и высокая химическая стойкость. Однако с точки зрения вакуумной техники данный материал обладает

рядом недостатков: низкой термостойкостью и высоким коэффициентом температурного расширения (как правило, на порядок больше, чем у металлов). Также, из-за того что в пластмассы добавляются наполнители, отвердители и другие специальные добавки, у них более высокий коэффициент термического газовыделения по сравнению с металлами.

В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН) был изготовлен сверхвысокомолекулярный полиметилметакрилат (СВМ-ПММА). В отличие от общепринятых способов изготовления ПММА (литье под давлением, прессование и экструзия [9]), в экспериментах использовался метилметакрилат, который подвергался очистке методом пленочного испарения под пониженным давлением с использованием ротационного испарителя. Иницирование процесса полимеризации осуществлялось потоком ускоренных электронов с использованием импульсного линейного ускорителя ИЛУ-6. Принцип работы и параметры ускорителя ИЛУ-6 подробно описаны в работе [10].

Было изготовлено два образца СВМ-ПММА:

— образец № 1 получен методом объемной полимеризации в массе при температуре 60°C в течение 5 сут; молекулярная масса $M_w \sim 8 \cdot 10^6$ г/моль, степень полидисперсности равна примерно 3–3.5;

— образец № 2 получен методом фронтальной полимеризации при температуре 60°C в течение 5 сут; $M_w \sim 10^7$ г/моль, степень полидисперсности имеет такие же значения, что и у образца № 1 (для

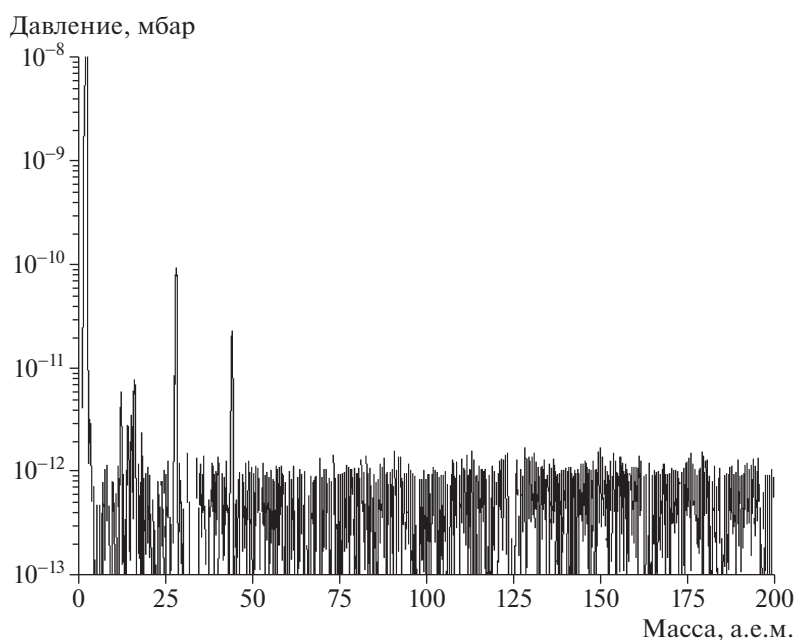


Рис. 2. Спектр остаточных газов для карбида бора после прогревания при 240°C, остывания до комнатной температуры и последующего нагрева до 100°C через 24 ч непрерывной откочки.

Табл. 2. Коэффициент термического газовыделения для различных материалов

Время откочки	$q, \text{ л} \cdot \text{ мбар}/(\text{с} \cdot \text{ см}^2)$				
	Нержавеющая сталь 316L	ПММА марки Ст-1	Образец № 1 СВМ-ПММА (трихлорэтилен)	Образец № 1 СВМ-ПММА	
				неотожженный	отожженный
1 день	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$
2 дня	—	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-6}$

сравнения, у обычного полиметилметакрилата молярная масса равна 10^6 г/моль).

Образцы подвергались механической обработке и полировке. Часть образцов подвергалась прогреву при 110°C в течение 1 сут на воздухе.

Для изучения коэффициента термического газовыделения были взяты следующие материалы: образец № 1 СВМ-ПММА (отожженный и неотожженный), образец № 2 СВМ-ПММА и обычный ПММА марки Ст-1. В качестве эталона принят коэффициент термического газовыделения из нержавеющей стали. Полученные результаты представлены в табл. 2 и 3.

Как видно из табл. 2, образец № 1 СВМ-ПММА, подвергнутый очистке в ультразвуковой ванне с трихлорэтиленом, обладает наибольшим коэф-

фициентом газовыделения. Кроме того, трихлорэтилен приводит к растворению полиметилметакрилата. С точки зрения вакуумной техники наиболее перспективным материалом является СВМ-ПММА, полученный методом фронтальной полимеризации. Результаты измерения коэффициента газовыделения из данного материала после прогрева под вакуумом при температуре образца 110°C в течение 72 ч с последующим остыванием до комнатной температуры, а также после воздействия атмосферного давления в течение 2–3 ч приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

1. Коэффициент термического газовыделения карбида бора соответствует требованиям ITER Vacuum Handbook. Этот материал производится в больших объемах, что делает его еще более привлекательным для использования в ITER. Тем не менее, применение карбида бора создает значительную газовую нагрузку на вакуумную систему, что требует использования дополнительных вакуумных насосов.

2. СВМ-ПММА с фронтальной полимеризацией имеет наименьшее газовыделение по сравнению с “обычным” ПММА. Данный материал является весьма перспективным для изготовления специализированных вакуумных камер электрофизических установок. В связи с этим ИХТТМ СО РАН и ИЯФ СО РАН разработали совместную программу по созданию прототипов вакуумных камер, включающих фланцевые соединения. В программе предусмотрены расширенные эксперименты по оптимизации технологических процессов изготовления СВМ-ПММА с целью дальнейшего снижения газовыделений и газопроницаемости.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Соглашения с Минобрнауки России № 075-15-2021-1359/2 и проекта Минобрнауки АААА-А19-119062690004-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sgobba S.* // Proc. of CAS-CERN Accelerator School and ALBA Synchrotron Light Facility: Course on Vac-

Таблица 3. Коэффициент термического газовыделения для образца № 2 СВМ-ПММА (отожженный)

Продолжительность откочки, дни	$q, \text{ л} \cdot \text{ мбар}/(\text{с} \cdot \text{ см}^2)$
Откочка	
1-й	$7.8 \cdot 10^{-7}$
2-й	$4.4 \cdot 10^{-7}$
3-й	$3.3 \cdot 10^{-7}$
4-й	$2.7 \cdot 10^{-7}$
7-й	$2.0 \cdot 10^{-7}$
8-й	$1.6 \cdot 10^{-7}$
11-й	$1.2 \cdot 10^{-7}$
После прогрева до температуры 110°C в течение 72 ч с последующим остыванием до комнатной температуры	
1-й	$1.6 \cdot 10^{-8}$
2-й	$1.46 \cdot 10^{-8}$
3-й	$1.34 \cdot 10^{-8}$
После воздействия атмосферного давления в течение 2–3 ч	
1-й	$1.17 \cdot 10^{-7}$
4-й	$2.75 \cdot 10^{-8}$

- uum in Accelerators. (Platja d'Aro, Spain, 16–24 May 2006) Switzerland, Geneva: CERN Accelerator School, 2007. P. 117.
<http://cds.cern.ch/record/923393/files/CERN-2007-003.pdf>
2. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1990.
 3. Sulyaev Y.S., Alexandrov E.V., Burdakov A.V., Ivantsivskiy M.V., Zemlyanskiy Y.N., Pischinskiy K.V., Sharafjeva S.R., Shiyankov S.V., Noryshev E.A., Porotnikov A.B., Shoshin A.A., Ivanova A.N., Klimenko M.V., Smirnov A.B., Pozhilov A.A., Kirienko I.D., Modestov V.S. // IEEE T. Plasma Sci. 2020. V. 48. Issue 6. P. 1631.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2020.2985113>
 4. Listopad A., Alexandrov E., Burdakov A., Buslakov I., Gorbovsky A., Zaitsev E., Ivantsivskiy M., Kirienko I., Loginov I., Lobachev A., Manaenkova Yu., Modestov V., Seleznev P., Shagniev O., Shiyankov S., Shoshin A. // IEEE T. Plasma Sci. 2020. V. 48. Issue 6. P. 1721.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2020.2985401>
 5. ITER Vacuum Handbook. Reference: ITR-19-004.
https://www.iter.org/doc/www/content/com/Lists/ITER%20Technical%20Reports/Attachments/10/ITER_Vacuum_Handbook.pdf
 6. Shoshin A., Burdakov A., Ivantsivskiy M., Polosatkin S., Klimenko M., Semenov A., Taskaev S., Kasatov D., Shchudlo I., Makarov A., Davydov N. // IEEE T. Plasma Sci. 2020. V. 48. Issue 6. P. 1474.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2019.2937605>
 7. Shoshin A., Burdakov A., Ivantsivskiy M., Polosatkin S., Semenov A., Sulyaev Yu., Zaitsev E., Polozova P., Taskaev S., Kasatov D., Shchudlo I., Bikchurina M. // Fusion Eng. Des. 2021. V. 168. P. 112426.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2021.112426>
 8. Shoshin A., Burdakov A., Ivantsivskiy M., Klimenko M., Polosatkin S., Semenov A. // Fusion Eng. Des. 2019. V. 146. Part B. P. 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.03.088>
 9. Справочник по пластическим массам / Под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. М.: Химия, 1975.
 10. Auslender V.L. // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B. 1994. V. 89. P. 46.