

ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ СТАЛИ ЭИ481-Ш И СПЛАВА ЭП543У-ИД В ОБЛАСТИ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ

А. В. Вертей, И. Е. Бойцов, Н. Е. Гурин

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

В конструкционных материалах (КМ) (стали и сплавы) работающих в среде изотопов водорода (ИВ) при высоких давлениях (до нескольких тысяч атмосфер) и температурах (сотни градусов) происходит изменение (как правило, ухудшение) прочностных характеристик, в основном, ввиду диффузии и накопления изотопов водорода в структуре КМ. Кроме того при длительном пребывании изделий в среде изотопов водорода при высоких давлениях и температурах диффузионные потоки через стенки могут быть достаточно велики, что в свою очередь приведет к образованию взрывоопасных смесей изотопов водорода с кислородом воздуха и к ухудшению радиационной обстановки в случае работы с тритием.

В связи с этим, актуальной задачей является получение экспериментальных данных по проницаемости изотопов водорода через конструкционные материалы в зависимости от давления и температуры. Особенно важным представляется получение данных в области больших давлений, при высоких напряжениях внутри материалов.

Стоит отметить, что хотя вопросы водородопроницаемости (ВП) различных материалов изучаются более ста лет, экспериментальных данных полученных для конструкционных материалов при высоких давлениях в литературе встречается мало. Для сталей и сплавов, используемых в специзделиях, данные практически отсутствуют. Стоит выделить статью [1], авторы которой провели достаточно обширный обзор данных по водородопроницаемости, полученных зарубежными исследователями для аустенитных нержавеющей сталей. Однако, данные были получены с использованием стандартных методик при невысоких давлениях водорода. Авторами работы [1] выполнено исследование растворимости водорода в некоторых аустенитных нержавеющей сталях (сталей 300-ой серии (AISI304 и AISI36), сталей 21Cr–6Ni–9Mn, 22Cr–13Ni–5Mn и А-286), в диапазоне давлений водорода от 100 до 1380 атм при температуре 573 К. Величина давления была ограничена техническими возможностями исследовательской установки. Ввиду недостатка экспериментальных данных при высоких давлениях (до 2000 атм) авторы использовали уравнения состояния Абея-Нобеля (Abel-Noble equation of state) для получения параметров водородопроницаемости в области высоких давлений. Изложенные факты еще раз подчерки-

вают актуальность и уникальность данной работы.

В рамках данной статьи изложены результаты исследований параметров водородопроницаемости для стали ЭИ481-Ш (37Х12Н8Г8МФБ-Ш) и сплава ЭП543У-ИД (ХН40МДТЮ) при давлениях до 2100 атм и высоких внутренних напряжениях [6]. Отличие от ранее выполненных исследований заключается в увеличении значений давлений в экспериментах до 2100 атм (ранее до 600 атм). Для проведения экспериментальных исследований была модернизирована установка А1905-П48 «Пегас», разработана новая газовая схема и модернизирована автоматизированная система контроля и управления (АСКУ), куда была добавлена программа обсчета полученных экспериментальных данных.

Модернизированная установка «Пегас» и методика проведения исследований

Для определения кинетических параметров водородопроницаемости сталей и сплавов при высоких давлениях использовалась установка «Пегас» [2]. Принципиальная газовая схема установки приведена на рис. 1. В связи с рядом факторов была произведена модернизация установки «Пегас». В результате модернизации было выполнено следующее:

1. Переработана газовая схема, изменен аналитический блок установки.
2. Усовершенствована АСКУ:
 - изменен и улучшен интерфейс мнемосхемы управления установкой;
 - внедрен ПИД-регулятор обеспечивающий нагрев и поддержание заданной температуры детектора теплопроводности или катарометра (КТ);
 - добавлен программный модуль обработки сохраненных данных.

Определение кинетических параметров ВП КМ при использовании данной установки осуществляется по зарегистрированному диффузионному потоку изотопов водорода. Регистрация диффузионного потока основана на анализе изменения теплопроводности газа-носителя, омывающего выходную поверхность исследуемого образца, вследствие растворения в газе-носителе продиффундировавших через образец изотопов водорода, рис. 2. По полученным в ходе эксперимента величинам диффузионного потока определяются следующие параметры ВП:

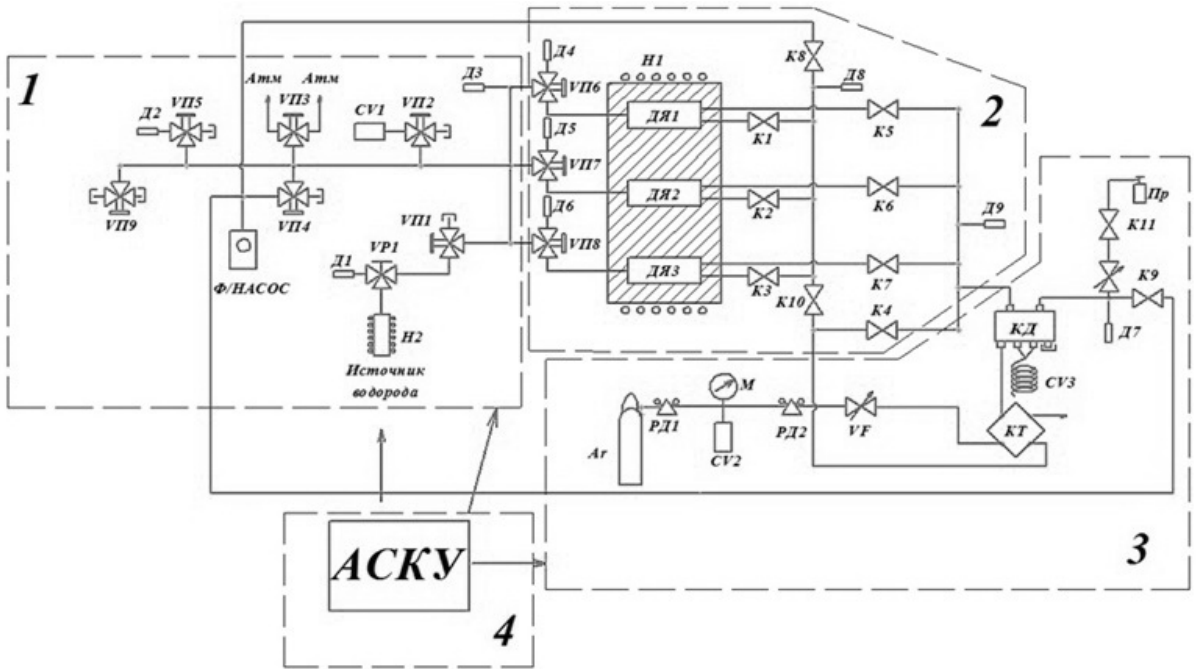


Рис. 1. Схема газовая установки «Пегас»: 1 – блок откачки и напуска газа; 2 – блок диффузионных ячеек (ДЯ); 3 – аналитическая часть; 4 – АСКУ

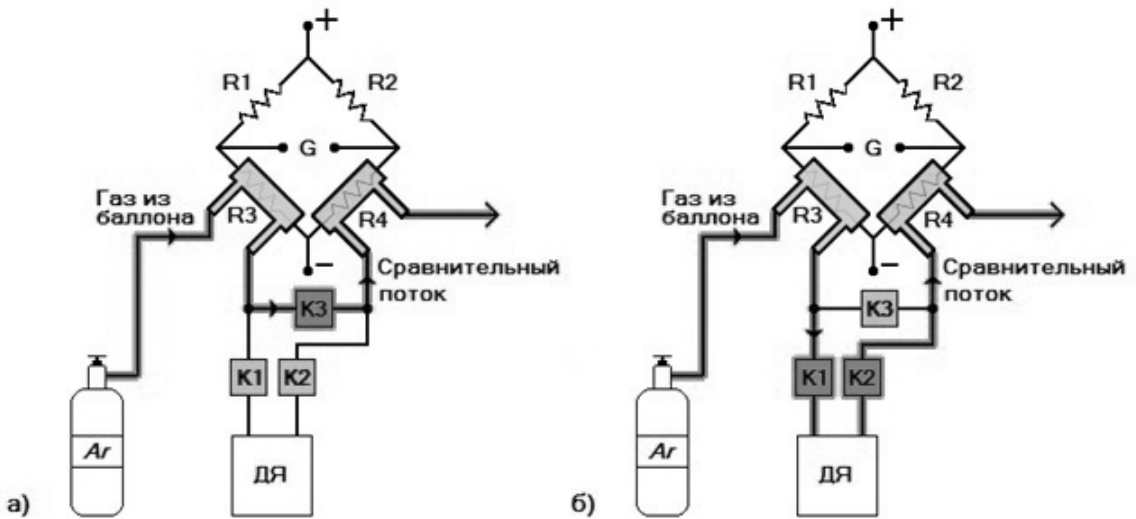


Рис. 2. Схема работы КТ: а – через катарометр течет газ без примесей, клапан К3 открыт, клапаны К1 и К2 закрыты; б – газ течет через диффузионную ячейку, смешиваясь при этом с водородом, клапаны К1 и К2 открыты, К3 закрыт

- Коэффициент водородопроницаемости P_H – величина, численно равная плотности потока водорода через образец приведённой к единице толщины.
- Коэффициент диффузии D_H – величина, характеризующая количество водорода, диффундирующего через единицу площади за одну секунду при градиенте концентрации водорода, равном единице.
- Растворимость S_H – равновесное количество водорода, которое может быть растворено в металле при заданной температуре и давлении.

Автоматизированная система контроля и управления

Основные изменения, как отмечалось выше коснулись например, мнемосхемы управления установкой. Основная мнемосхема, изображенная на рис. 3 полностью соответствует схеме газовой принципиальной установки, рис.1. Контролируемые и управляемые элементы схемы изображены в цвете и имеют объемный вид. Схема и используемые условные.

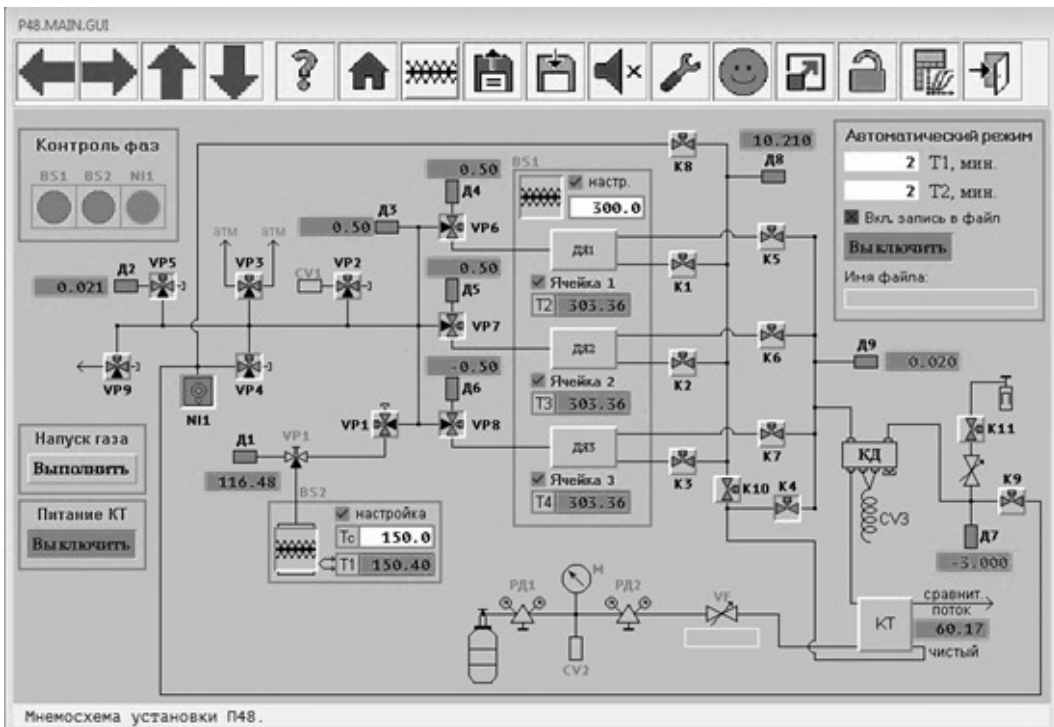


Рис. 3. Главная мнемосхема АСУ установки «Пегас»

графические обозначения на ней выполнены в соответствии с ГОСТами (ГОСТ 2.796-95, 2.797-81). Графический интерфейс обеспечивает пользователю удобство управления элементами. Измеряемые величины (температуры, давления) а также состояния контролируемых элементов отображаются на мнемосхеме в режиме реального времени. Управление элементами комплекса производится нажатием правой кнопки мыши на активные области (сенсоры) мнемосхемы

Управление пневматическими вентилями, электромагнитными клапанами и контроль их состояний осуществляется через главную мнемосхему АСУ установки. Управляемые вентили и клапаны изображены в виде кнопок с изображением вентиля. Вентиль (клапан) закрывается/открывается, если соответствующую кнопку нажать/отпустить с помощью «мышки». После реального срабатывания вентиля (клапана) его изображение меняет цвет в соответствии с состоянием концевых датчиков. Серый цвет вентиля соответствует закрытому состоянию, а зеленый – открытому.

Кнопка «Напуск газа» используется для того, чтобы одновременно открывать соответственные клапаны (в зависимости от того, какие диффузионные ячейки задействованы в текущем эксперименте) для отпуска газа по диффузионным ячейкам.

Автоматический режим работы системы позволяет проводить эксперименты длительное время без участия обслуживающего персонала. Для автоматического режима работы необходимо указывать время открытия и время закрытия (в минутах), рис. 4, диффузионных ячеек. Время T1 – это время, в течение которого диффузионная ячейка находится в откры-

том состоянии. Время T2 – это время, необходимое для продувки катарометра, то есть диффузионные ячейки закрыты и через катарометр течет чистый газ. Кроме того, необходимо указать, какие диффузионные ячейки должны использоваться при работе в автоматическом режиме, поставив галочку напротив наименования ячейки (Ячейка 1, Ячейка 2, Ячейка 3).

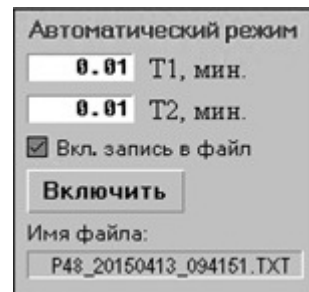


Рис.4. Фрагмент мнемосхемы включения автоматического режима работы.

В автоматическом режиме происходит последовательное открытие/закрытие тех диффузионных ячеек, работа которых разрешена. Также, в автоматическом режиме предусмотрена запись данных в текстовый файл. Запись в файл можно включить, поставив галочку напротив поля «Вкл. запись в файл». Имя последнего записанного файла отображается в поле «Имя файла». Структура записанного файла имеет табличный вид. Строки содержат данные, относящиеся к конкретной ячейке, в столбцах указаны: номер события, номер сработавшей ячейки,

время ее открытия, время закрытия и интеграл (площадь пика зарегистрированного катарометром). Нажатием кнопки «Включить», запускается автоматический режим работы и выключается повторным нажатием этой кнопки.

Программный модуль обработки сохраненных данных

Обработка сохраненных экспериментальных данных может быть произведена двумя способами. Первый способ состоит в обработке *.dat файлов, второй в обработке индексированных файлов с сохраненными экспериментальными данными.

Обработка данным способом предусматривает ручное вычисление площадей каждого пика, построение на их основе S-образной кривой и расчет площади этой кривой. Такой способ слишком долгий и неудобный, так как приходится выполнять очень много ручной работы и расчетов, поэтому необходимо было разработать другой способ обработки, облегчающий работу пользователя.

Второй способ обработки экспериментальных данных, разработанный для установки, значительно упрощает процедуру расчета интегралов, построения S-образной кривой и расчета ее площади. Для этого в системе разработано графическое окно, рис. 5, которое позволяет открыть на обработку исходный файл с экспериментальными данными, построить S-образную кривую и рассчитать площади под кривой и над кривой.



Рис. 5. Окно обработки экспериментальных данных

Для начала обработки необходимо выбрать исходный файл, нажав кнопку «Имя файла». Исходный файл может содержать данные сразу двух или трех диффузионных ячеек. При расчете, данные каждой ячейки нужно отделить друг от друга. Для этого, сразу после выбора исходного файла, запускается процесс его обработки. Файл анализируется построчно, в строке проверяется второе слово (число) и, в зависимости от его значения, эта строка записывается в результирующий файл. Таким образом, после обработки исходного файла, в каталоге будут созданы дополнительные файлы, содержащие данные, относящиеся к конкретной ячейке. Имя этих файлов наследуют имя исходного файла, но в конце дописывается постфикс, обозначающий данные той ячейки, которые содержит этот файл.

Объект исследований

Исследование параметров водородопроницаемости проводили на трубчатых образцах, рис. 6.

Трубчатые образцы имеют сварную конструкцию. После изготовления образцы из стали ЭИ481-Ш и образцы из сплава ЭП543У-ИД в количестве 3 штук каждого материала были испытаны на прочность и герметичность давлением азота $P = 1400^{+50}$ атм для ЭИ481-Ш и $P = 2500^{+50}$ атм для ЭП543У-ИД с выдержкой при этом давлении в течение 5 минут после стабилизации давления.

Кроме трубчатых образцов из заготовок той же партии (из одного прутка, с одной и той же термообработкой) были изготовлены стандартные цилиндрические образцы для испытаний на растяжение, рис. 7, что необходимо для уточнения механических свойств материала и испытательных давлений. Партия образцов в стадии поставки (после изготовления) испытывалась на растяжение при температурах 293 и 773 К.

По полученным при испытаниях машинным диаграммам деформирования были построены истинные диаграммы деформирования для стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД и определены следующие параметры:

- временное сопротивление разрыву σ_B ;
- предел текучести условный $\sigma_{0,2}$;
- относительное удлинение после разрыва δ_5 ;
- относительное сужение после разрыва ψ .

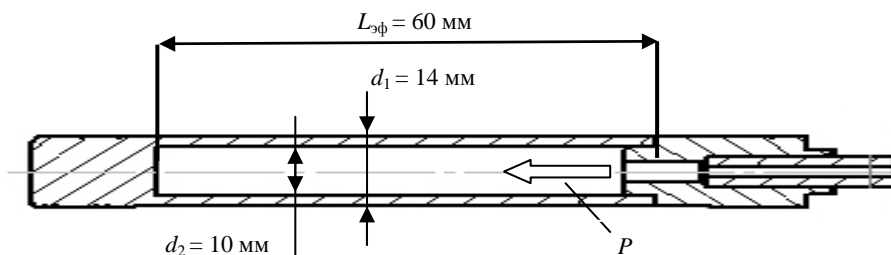


Рис. 6. Трубчатый образец: d_1 – внешний диаметр, d_2 – внутренний диаметр, P – подача давления ИВ, $L_{эф}$ – эффективная длина образца

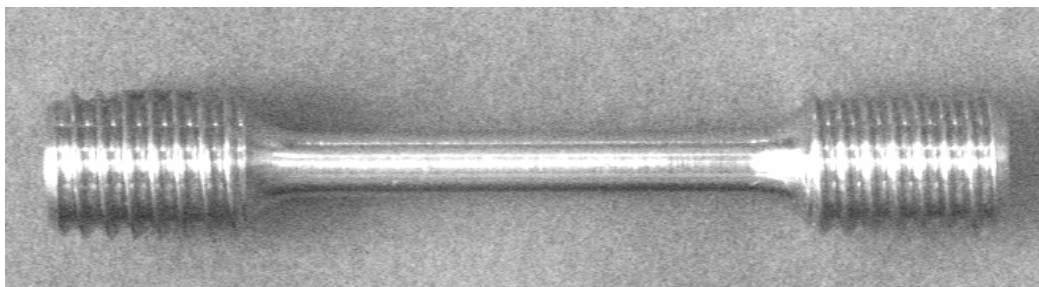


Рис. 7. Вид цилиндрического образца на растяжение

Значения этих параметров для испытанных образцов приведены в табл. 1 и табл. 2. Усредненные значения этих параметров, характеризующие механические свойства стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД, были использованы для уточнения величин испытательных давлений при проведении дальнейших экспериментов по определению параметров водородопроницаемости на трубчатых образцах. При проведении расчетов для уточнения испытательных давлений эквивалентные напряжения в стенках рабочей части трубчатых образцов были выбраны равными пределу текучести, значение которого было получено при испытаниях на растяжение.

Таблица 1

Результаты испытаний на растяжение образцов из стали ЭИ481-Ш

Условия испытаний	№ образца	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
		МПа		%	
T = 20 °C	Ш-4	900	540	32	47
	Ш-5	910	540	32	49
	Среднее значение	910	540	32	48
T = 500 °C	Ш-8	630	410	21	45
	Ш-12	630	400	21	45
	Ш-13	620	380	22	41
	Ш-14	628	400	21	42
	Среднее значение	630	400	21,5	43

Таблица 2

Результаты испытаний на растяжение образцов из сплава ЭП543У-ИД

Условия испытаний	№ образца	σ_b	$\sigma_{0,2}$	δ_5	ψ
		МПа		%	
T = 20 °C	П-2	1340	920	18,5	39
	П-4	1340	920	28	41
	П-7	1330	910	24,5	35
	Среднее значение	1340	920	23,5	38
T = 500 °C	П-13	1170	830	22	20,5
	П-14	1170	840	24	34
	П-15	1190	850	25	24,5
	Среднее значение	1180	840	23,5	26

Таким образом, с учетом коэффициента запаса прочности для проведения экспериментов по ВП при напряжениях соответствующих упругой области в диапазоне температур от 573 до 773 К максимальное давление водорода для стали ЭИ481-Ш не должно превышать 1100 атм, а для сплава ЭП543У-ИД 2000 атм.

Результаты испытаний

Температурная зависимость параметров водородопроницаемости

Исследования температурной зависимости ВП стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД проводились при температурах от 573 до 773 К в интегральном режиме работы установки, на трех образцах каждого из материалов. В качестве рабочего газа в экспериментах использовался диффузионно-чистый протий.

По полученным экспериментальным данным в полулогарифмических координатах построены температурные зависимости растворимости, коэффициентов проницаемости и диффузии, графики на рис. 8 и 9. По данным графикам определялись значения энергий активации и предэкспоненциальные множители в уравнениях Аррениуса для процессов проницаемости, диффузии и растворимости:

$$P_H = P_o \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right), \quad (1)$$

$$D_H = D_o \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (2)$$

$$S_H = S_o \exp\left(-\frac{H_S}{RT}\right). \quad (3)$$

Энергии активации коэффициентов проницаемости, диффузии и теплота растворения (энергия активации растворимости) определялись из значения тангенса угла наклона графика, рис. 8 и 9, к температурной оси и рассчитывались, соответственно, по формулам:

$$E_P = \frac{R}{\lg e} (\lg P_{H_1} - \lg P_{H_2}) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}; \quad (4)$$

$$E_D = \frac{R}{\lg e} (\lg D_{H_1} - \lg D_{H_2}) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}; \quad (5)$$

$$H_S = \frac{R}{\lg e} (\lg S_{H_1} - \lg S_{H_2}) \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}. \quad (6)$$

Здесь: P_{H_1} , P_{H_2} , D_{H_1} , D_{H_2} , S_{H_1} , S_{H_2} – значения, полученные при различных температурах T_1 и T_2 , R – универсальная газовая постоянная.

Предэкспоненциальные множители P_0 , D_0 , S_0 находили из следующих соотношений:

$$\lg P_0 = \lg P_{H_1} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} (\lg P_{H_1} - \lg P_{H_2}), \quad (7)$$

$$\lg D_0 = \lg D_{H_1} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} (\lg D_{H_1} - \lg D_{H_2}), \quad (8)$$

$$\lg S_0 = \lg S_{H_1} + \frac{T_2}{T_1 - T_2} (\lg S_{H_1} - \lg S_{H_2}). \quad (9)$$

Найденные значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации кинетических параметров ВП для стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические параметры ВП стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД

Материал	P_0 , (см ³ см)/(см ² с·атм ^{1/2})	D_0 , см ² /с	S_0 , (см ³ Н ₂)/(см ³ Ме)	E_P , Дж/моль	E_D , Дж/моль	H_S , Дж/моль
ЭИ481-Ш	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$2,526 \cdot 10^3$	$1,156 \cdot 10^5$	$3,913 \cdot 10^4$	$7,499 \cdot 10^4$
ЭП543У-ИД	$1,33 \cdot 10^{-4}$	6,91	1,33	$5,53 \cdot 10^4$	$6,75 \cdot 10^4$	$4,00 \cdot 10^4$

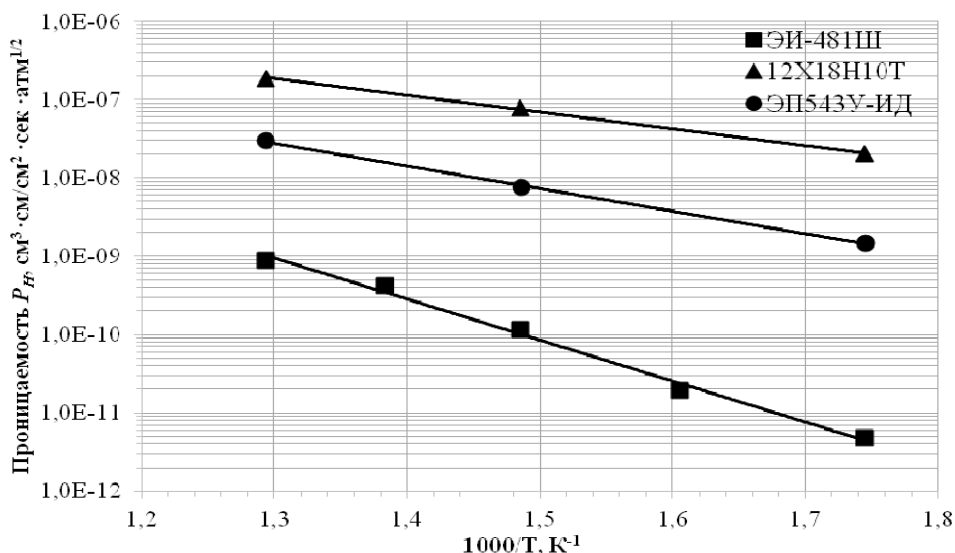


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента проницаемости стали ЭИ481-Ш, 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД

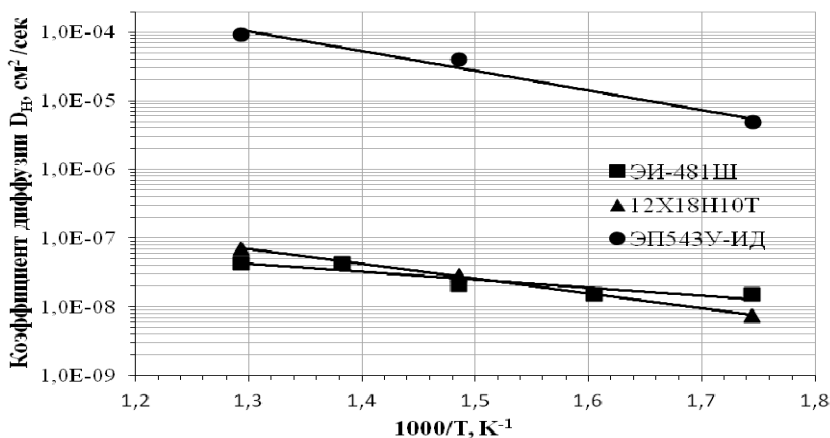


Рис. 9. Температурная зависимость коэффициента диффузии стали ЭИ481-Ш, 12Х18Н10Т и сплава ЭП543У-ИД

Заключение

В ходе проведенных работ была модернизирована установка «Пегас», обновлена газовая схема (аналитический блок), а также усовершенствована АСКУ:

- изменен и улучшен интерфейс мнемосхемы управления установкой;

- внедрен ПИД-регулятор обеспечивающий нагрев и поддержание заданной температуры детектора теплопроводности или катарометра (КТ);

- сбор основных данных с КТ (площади пиков и соответствующее им время) пишется в отдельный файл;

- добавлена программа «Обработки экспериментальных данных», которая рассчитывает площади над и под графиком типовой S – образной кривой полученной в ходе эксперимента для каждой ДЯ отдельно.

Построены зависимости параметров водородопроницаемости от температур, найдены энергии ак-

тивации и предэкспоненциальные множители коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости для стали ЭИ481-Ш и сплава ЭП543У-ИД.

Литература

1. Marchi C. San, Somerday B. P., Robinson S. L. Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 100–116.

2. Вертей А. В., Фильчагин С. В., Юхимчук А. А. Установка для изучения водородопроницаемости конструкционных материалов. IHISM'08 Четвертая международная школа молодых ученых и специалистов. Сборник докладов. Нижний Новгород 2008, С. 299–305.