

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ ЧЕРЕЗ КАНДИДАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА

Р. Р. Фазылов, И. В. Сапрыкин, Ю. Н. Долинский, Ю. Н. Зув

Российский Федеральный Ядерный Центр им. акад. В. И. Забабахина
dep5@vniitf.ru

Проведено исследование проникновения дейтерия через образец никелевых сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721 (Франция) в диапазоне температур 473–1123 °К при давлении дейтерия 0,14–89,8 кПа. Получены температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия для данных сплавов. Проведено исследование влияния высокотемпературного отжига на воздухе и в водяном паре на проницаемость дейтерия через никелевый сплав ХН80МТЮ. Показано, что величина проницаемости после отжига на воздухе практически не изменяется. Обнаружено увеличение проницаемости после выдержки входной части мембраны в водяном паре при температуре 700 °С.

Введение

Хромоникелевые сплавы получили широкое распространение в химическом и специальном машиностроении благодаря высокой термической и коррозионной стойкости в окислительных средах. Добавки молибдена, вольфрама, ниобия, титана и алюминия улучшают эксплуатационные характеристики этих сплавов, повышая их жаропрочность, коррозионную стойкость и механические свойства [1].

Перечисленный комплекс свойств позволяет использовать хромоникелевые сплавы при разработке ответственных деталей и систем, контактирующих с агрессивными средами при повышенных температурах. В ряде случаев, дополнительно к прочностным и технологическим характеристикам, при разработке таких систем важными являются и параметры взаимодействия материала с водородом. Это особенно актуально при проектировании установок, работающих с прогревом стенок сосудов и трубопроводов.

Методика проведения экспериментов и объект исследования

Изучение проникновения дейтерия через плоские образцы – мембраны из сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721 проведено методом установления стационарного потока (динамический вариант) [2, 3]. Теоретические основы метода были описаны ранее [4].

Метод дает возможность контролировать динамику изменения проникающего потока, изменение состояния материала образца в результате воздействия водорода и температуры, и, после обработки кинетических зависимостей потока, получить температурные зависимости констант взаимодействия водорода с материалом образца.

После окончательной механической шлифовки поверхностей образцы представляли собой диски диаметром 29 мм и толщиной 0,23 мм (ХН80МТЮ) и диаметром 22 мм и толщиной 1,0 мм (ЕМ721). Образец сплава ХН80МТЮ вварен электронно-лучевой сваркой в герметизирующую обойму, изготовленную из стали 12Х18Н10Т (рис. 1, а). Глубина провара по диаметру составила около 1 мм. Диск из сплава ЕМ721 герметизировался в составе диффузионной ячейки пайкой высокотемпературным медно-никелевым припоем ВПр1 (рис. 1, б). Элементный состав сплавов представлен в табл. 1.

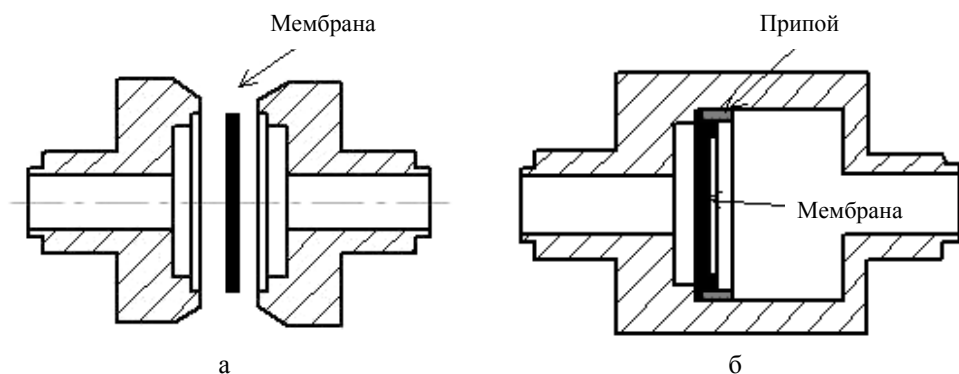


Рис. 1. Схематичное изображение герметизирующих ячеек для экспериментов по исследованию водородопроницаемости сплавов ХН80МТЮ (а) и ЕМ721 (б)

Элементный состав сплавов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав сплавов ХН80МТЮ и ЕМ721

		Элемент															
		Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Mn	Si	Al	Ti	W	Cu	Co	Ce	B	S	C
Состав, % _{масс}	ХН80МТЮ	Основа	6,81	13,2	0,01	0,15	0,013	0,04	1,12	0,93	0,072	0,02	0,003	0,003	0,003	0,001	0,025
	ЕМ721	Основа	5,7	0,07	0	< 0,05	0,086	0,065	0,08	0,13	25,2	0	0	0	< 0,005	0,00017	< 0,002

Эксперименты по определению температурных зависимостей коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплавах включали по две серии опытов:

- первая серия проводилась с образцами в исходном состоянии при последовательном увеличении температуры в каждом последующем опыте;
- вторая серия – с понижением температуры от опыта к опыту с целью выявить возможные изменения материала вследствие отжига мембраны при проведении опытов первой серии.

Кроме того, проведены исследования влияния окисных пленок на поверхности мембраны, сформированных в результате отжига образца в воздушной атмосфере и воздействия паров воды при высоких температурах, на величину проницаемости образцов сплава ХН80МТЮ. Эксперименты со сплавом проводились в диапазоне температур 873–1073 К при давлении дейтерия 0,14–300 кПа.

Окисление мембраны проводилось следующим образом:

- диффузионная ячейка с образцом монтировалась в исследовательскую установку, после чего ячейка со стороны выходного патрубка вакуумировалась до остаточного давления 10^{-4} Па, а со стороны входного патрубка сообщалась с атмосферой воздуха. Ячейка нагревалась и выдерживалась при температуре 750 °С в течение установленного времени. Затем, не снижая температуру образца, диффузионная ячейка откачивалась со стороны входного и выходного патрубков, и проводились опыты по измерению проницаемости.

Исследовано влияние времени отжига в воздушной среде на изменение проницаемости образцов сплава ХН80МТЮ, при этом время отжигов перед опытами по исследованию водородопроницаемости составляло 1, 3 и 5 ч. Отжиги в воздушной среде проводились многократно (3–4 раза) с целью восстановления сплошности окисной пленки перед каждой серией опытов.

После исследований проникновения дейтерия через образец с окисным слоем, сформированным в результате отжига в воздушной среде, было проведено окисление входной стороны мембраны в атмосфере воздуха в присутствии паров воды. Порядок действий при окислении в присутствии паров воды идентичен порядку при окислении в воздухе, но со следующими изменениями:

- входной патрубок диффузионной ячейки соединялся с атмосферой воздуха через клапан, открывающийся при превышении давления 20 торр избыточного;
- ячейка нагревалась до 700 °С в воздухе, затем в течение одного часа во входную полость диффузионной ячейки подавалась порциями дистиллированная вода;

По окончании процедуры окисления при включенном нагреве мембраны ячейка герметизировалась в составе установки для исследования водородопроницаемости, и проводились измерения.

Результаты экспериментов

Характерный вид полученных при опытах со сплавами ХН80МТЮ и ЕМ721 кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 2). На рис. 3, 4 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ и ЕМ721 от температуры.

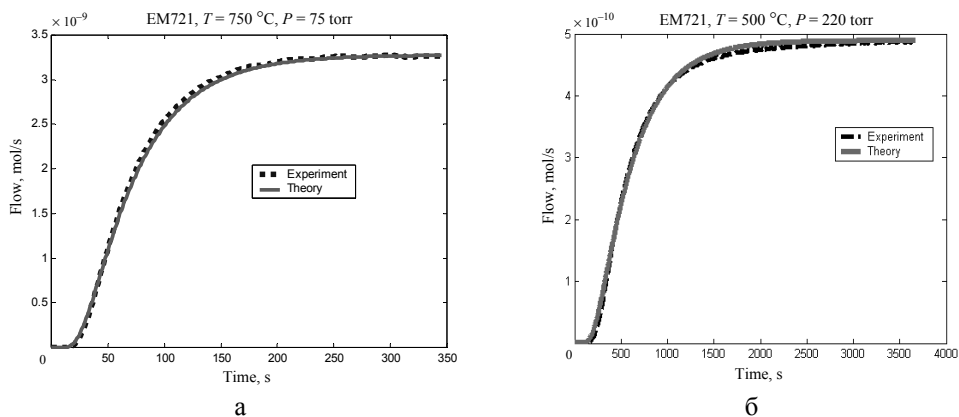


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплавов ЕМ721 (а) и ХН80МТЮ (б).

Расчет проводился по классическому уравнению диффузии Фика с коэффициентом диффузии D определенным экспериментально

ЕМ721

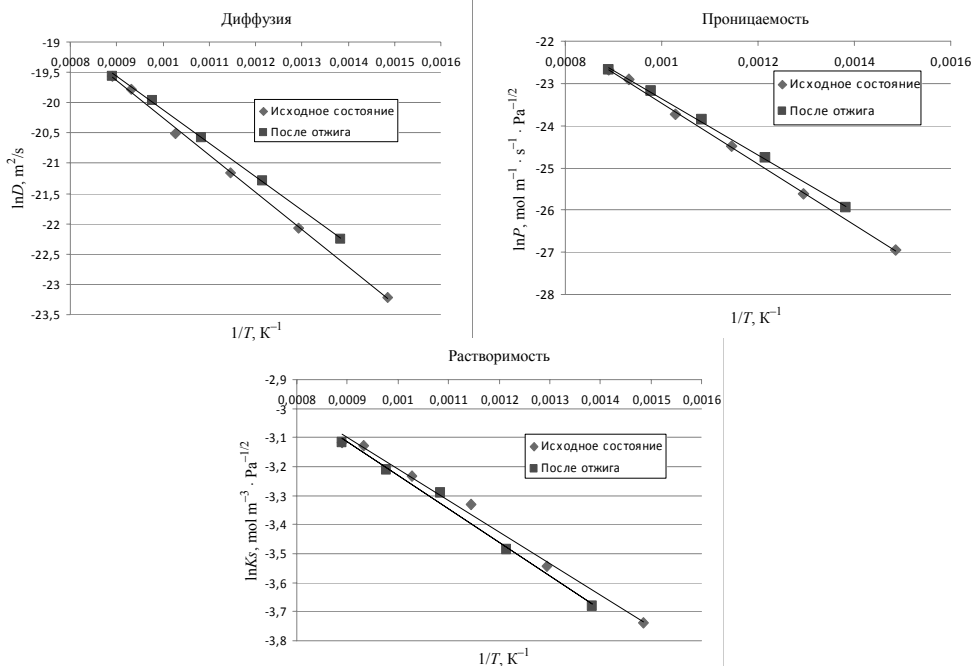


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплаве ЕМ721

ХН80МТЮ

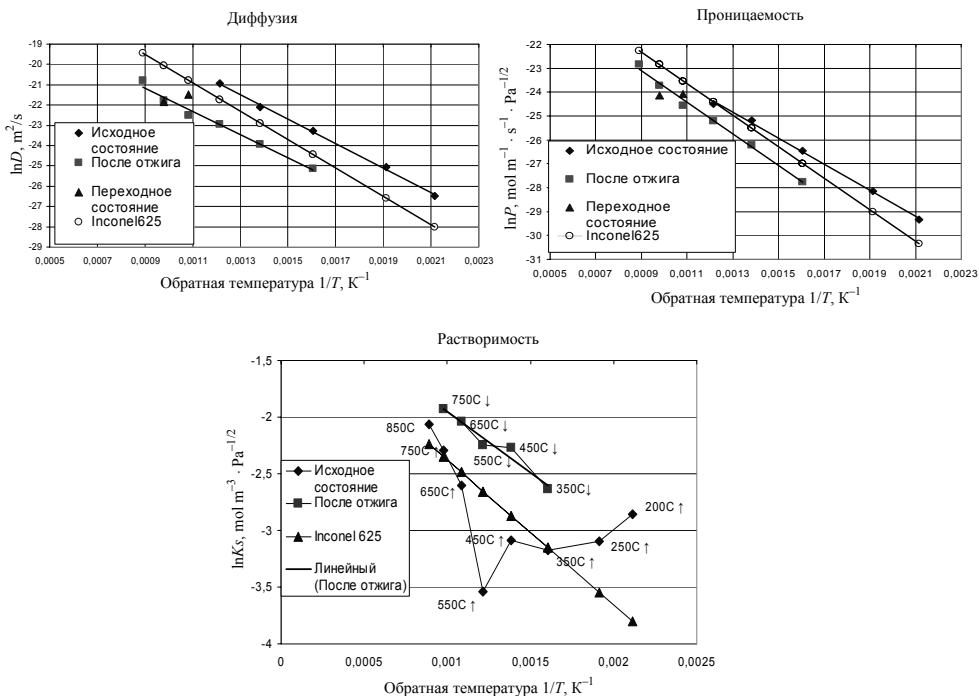


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплавах ХН80МТЮ и Inconel 625 [5]

Дополнительно в каждом эксперименте исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия на входной стороне мембраны. Полученные изотермы приведены на рис. 5.

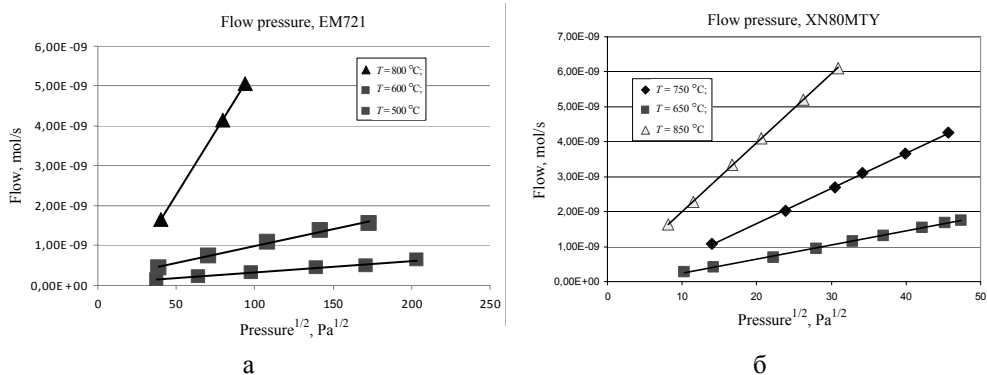


Рис. 5. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия на входной стороне образца для сплава и EM721 (а) и ХН80МТЮ (б)

Проведенный металлографический анализ образцов сплавов EM721 и ХН80МТЮ в исходном состоянии и после серии измерений коэффициентов

диффузии, растворимости и проницаемости не зафиксировал существенных изменений в размерах и форме зерен в сплавах до и после опытов по водородопроницаемости. Размеры зерен составляют в сплаве ХН80МТЮ 20–40 мкм и в сплаве ЕМ721 120–150 мкм.

Отжиг сплава ХН80МТЮ

Отжиг в атмосфере воздуха

Характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика (рис. 6). На рис. 7 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ от температуры для разных времен отжига образца в атмосфере воздуха.

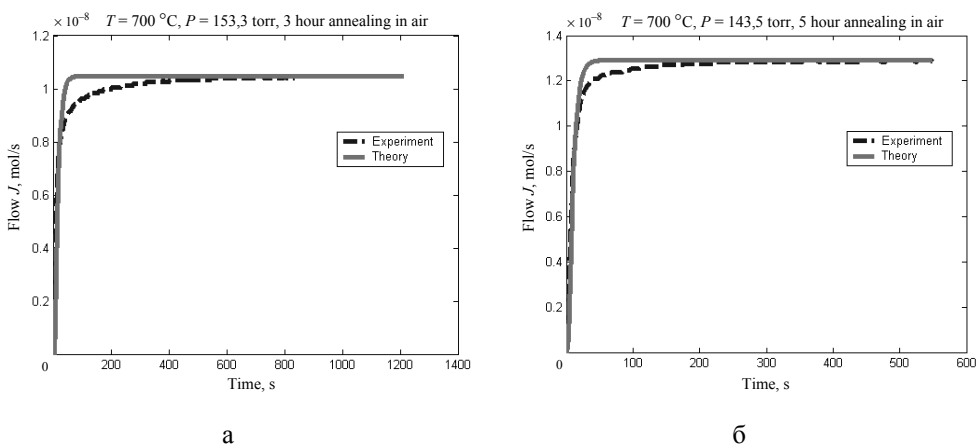


Рис. 6. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплава ХН80МТЮ отожженного на воздухе 3 ч (а) и 5 ч (б)

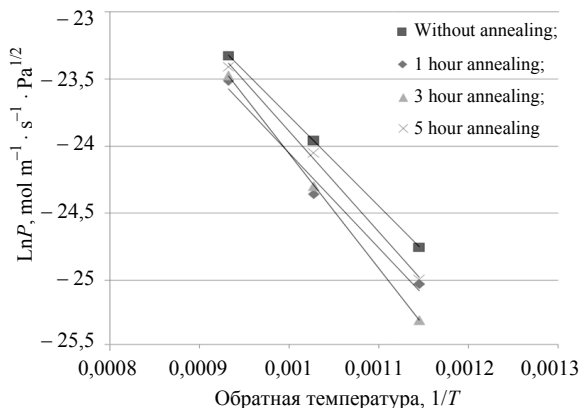


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ для исходного состояния и после отжига на воздухе 1, 3, 5 ч

Отжиг во влажном воздухе

Характерный вид полученных кинетических кривых близок к решению уравнения Фика. На рис. 8, 9 показаны графики зависимостей коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ от температуры для разных времен отжига образца в атмосфере воздуха.

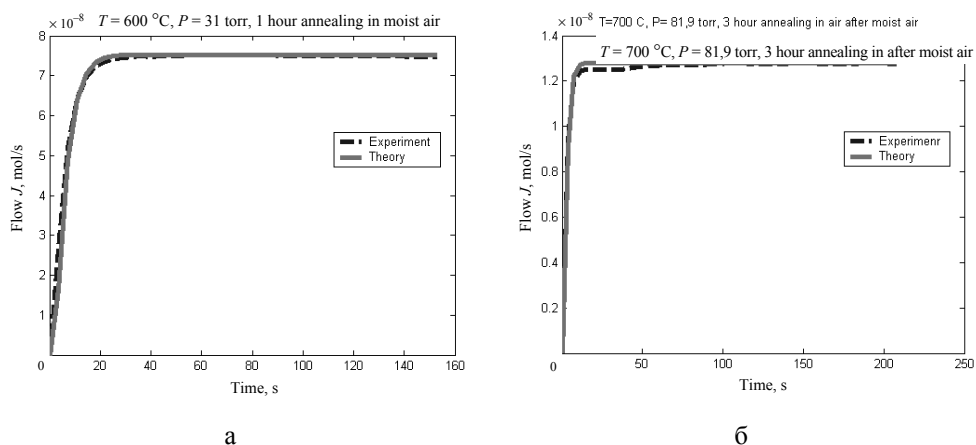


Рис. 8. Экспериментальная и теоретическая зависимости потока проникающего через мембрану дейтерия от времени для сплава ХН80МТЮ отожженного во влажном воздухе 1 ч (а) и последующий отжиг на воздухе 3 ч (б)

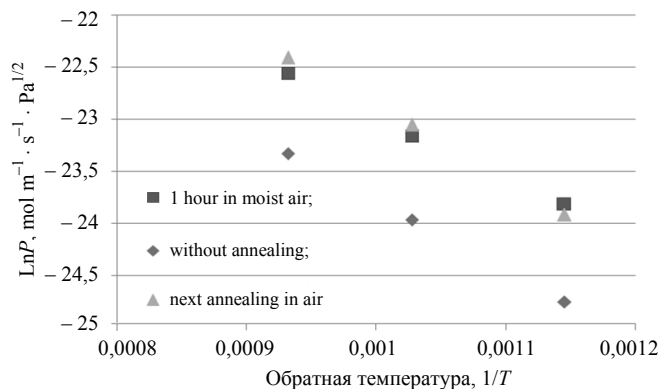


Рис. 9. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости дейтерия в сплаве ХН80МТЮ для исходного состояния, после отжига во влажном воздухе 1ч и последующего отжига на воздухе 3 ч

Дополнительно исследована зависимость величины стационарного проникающего потока от давления дейтерия на входной стороне мембраны после отжига в атмосфере влажного воздуха. Полученные изотермы приведены на рис. 10.

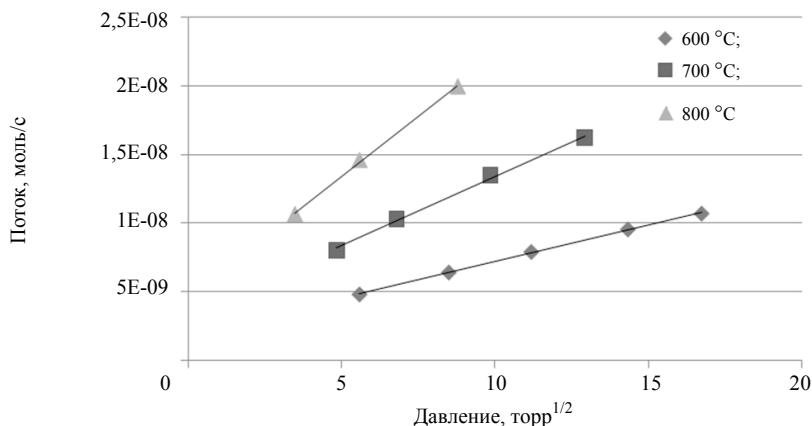


Рис. 10. Зависимость величины установившегося потока от давления дейтерия на входной стороне образца для сплава ХН80МТЮ после отжига во влажном воздухе 1 ч

Обсуждение результатов

Результаты измерения проникающего потока при постоянной температуре образцов сплавов и различных давлениях водорода на входной стороне мембран выявили характерную для диффузионно-лимитируемой проницаемости пропорциональность $J_{st} \propto \sqrt{p}$ (рис. 4, 9). Дополнительным подтверждением диффузионного характера проникновения дейтерия через мембрану служит вид кинетических кривых проникновения, соответствующих решению уравнений Фика с граничными условиями первого рода (рис. 2, 5, 7).

Сплав EM721

Температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости дейтерия в сплаве EM721 с исходным состоянием (I серия опытов) и после отжига (II серия опытов) в координатах $1/T - \lg D$ имеют линейный вид, но параметры линейных зависимостей для каждой серии различны.

$$D_D^I = 7,5 \cdot 10^{-7} \exp(-51,1/RT), \text{ [м}^2/\text{с]};$$

$$D_D^{II} = 4,5 \cdot 10^{-7} \exp(-45,7/RT), \text{ [м}^2/\text{с]};$$

$$P_D^I = 8,9 \cdot 10^{-8} \exp(-60,1/RT), \text{ [моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}\text{]};$$

$$P_D^{II} = 3,7 \cdot 10^{-8} \exp(-55,4/RT), \text{ [моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}\text{]};$$

$$K_S^I = 0,12 \exp(-9,0/RT), \text{ [моль/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}\text{]};$$

$$K_S^{II} = 0,13 \exp(-9,6/RT), [\text{моль/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}].$$

Размерность энергий активации – кДж/моль.

Исследования микроструктуры сплава не выявили существенных различий в размерах и форме зерен в состояниях до и после отжига. Наблюдаемые изменения в диффузионных характеристиках вероятнее всего связаны с процессами атомного масштаба.

Сплав ХН80МТЮ

Опыты с образцом показали, что температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия в сплаве ХН80МТЮ с исходным состоянием в координатах $1/T - \lg D$ имеет линейный вид до температуры 823 К, что говорит о сохранении механизма диффузии и стабильности состояния образца до этой температуры (рис. 3). При температуре 650 °С и выше наблюдается отклонение графика коэффициента диффузии от классической зависимости Аррениуса (7). При последующих исследованиях температурная зависимость коэффициента диффузии дейтерия в этом же образце так же имеет линейный вид в координатах $1/T - \lg D$ в диапазоне температур (350–850 °С) но смещена вниз по оси ординат и имеет другой угол наклона (рис. 3). Характер изменений температурной зависимости коэффициента проницаемости в процессе отжига (рис. 2) соответствует таковому для зависимости $D(T)$ (рис. 3). Анализ температурных зависимостей (рис. 2, 3) позволяет выделить три состояния материала:

I – исходное состояние (до температуры 823 К). Диффузионные характеристики стабильны и соответствуют материалу в состоянии поставки (не подвергнутому отжигу при температурах выше 823 К);

II – переходное состояние (в промежутке температур 823–923 К). Состояние материала с изменяющимися диффузионными характеристиками по мере увеличения времени и температуры отжига;

III – состояние после отжига. Состояние исследуемого материала, подвергнутого вакуумному отжигу при $T > 923$ К. Диффузионные характеристики стабильны на всем температурном интервале, но отличаются от характеристик материала в состоянии поставки.

В состояниях I и III температурные зависимости коэффициентов диффузии D и проницаемости P имеют аррениусовский вид со следующими параметрами:

$$D_D^I = 1,19 \cdot 10^{-6} \exp(-50,1/RT), [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$D_D^{II} = 1,12 \cdot 10^{-7} \exp(-47,7/RT), [\text{м}^2/\text{с}];$$

$$P_D^I = 2,03 \cdot 10^{-8} \exp(-45,5/RT), [\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}];$$

$$P_D^{II} = 3,53 \cdot 10^{-8} \exp(-55,0/RT), [\text{моль/м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}].$$

Размерность энергий активации – кДж/моль.

Для сравнения на рис. 2–4 приведены температурные зависимости коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости для сплава Inconel 625 имеющего сходный элементный состав (вес. % Ni 61,0; Cr 21,5; Mo 9,0; Nb 3,6; Fe 2,5; Mn 0,25; Si 0,25; Al 0,20; Ti 0,20; C 0,05; S 0,008) [5].

Как в состоянии I, так и в состоянии III процесс проницаемости дейтерия лимитируется диффузией, что подтверждается как существованием линейной пропорциональности между стационарным потоком J_{st} и корнем из давления на входной стороне мембраны \sqrt{p} (рис. 5) так и соответствием профилей экспериментальных кинетических кривых проникновения и теоретических являющихся решением уравнений Фика с граничными условиями первого рода рис. 1.

Температурная зависимость коэффициента растворимости K_s (рис. 4) имеет сложный вид, с минимумом в области температур 350 °С, и может быть описана аррениусовской зависимостью только для отожженного образца. Уравнение зависимости имеет вид:

$$K_s = 0,41 \exp(-8,85/RT), \text{ [моль/м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}\text{]}.$$

Размерность энтальпии растворения – кДж/моль.

Металлографические исследования микроструктуры сплава до и после опытов по водородопроницаемости не выявили заметных изменений в размерах и форме зерен. Поэтому вероятнее всего наблюдаемые изменения вероятнее всего связаны с процессами атомарного масштаба. В работе [6] сделано предположение, что нагрев сплава состава Ni 75 %; Cr 20 %; Ti 2,5; Al 0,7 до температур выше 773–873 К «вызывает перераспределение атомов внутри кристаллической решетки твердого раствора, при котором увеличивается число пар атомов, дающих наиболее прочные связи с образованием малых областей, обогащенных титаном и алюминием». Сплавы такого состава относят к дисперсионно-твердеющим, нагрев которых до определенных температур приводит к образованию в объеме материала частиц второй фазы [1, 6].

Измерения, проведенные в данной работе, также указывают на изменение диффузионных характеристик материала при нагреве до температур выше 873 °С. Природа такого изменения может быть связана с образованием в сплаве дополнительных центров захвата водорода (ловушек), замедляющих кинетику проникновения и увеличивающих растворимость.

Отжиг входной части мембраны на воздухе привел к небольшому (~ 20–30 %) уменьшению значения проницаемости рис. 9. Причем угол наклона температурных зависимостей практически не изменился, что говорит о неизменности механизма диффузии. Вероятнее всего окисление на воздухе привело к образованию тонкой оксидной пленки на входной поверхности мембраны, препятствующей проникновению дейтерия.

Как видно из экспериментов длительность отжига не влияет на величину уменьшения проницаемости, вероятнее всего оксидная пленка быстро образуется и остается неизменной в дальнейшем.

После одночасового отжига во влажном воздухе величина проницаемость дейтерия через сплав ХН80МТЮ сильно выросла (~ в 2–2,5 раза) (см. рис 10). Было сделано предположение, что отжиг во влажном воздухе приводит к удале-

нию оксидной пленки с поверхности и за счет этого увеличению проницаемости. Для получения дополнительной информации был проведен отжиг входной стороны данной мембраны на воздухе в течение 3 ч с целью восстановить оксидную пленку, и проведены измерения проницаемости дейтерия после этого. Результаты, представленные на рис. 10 показывают, что изменений в величинах проницаемости не произошло. Поэтому причина увеличения проницаемости пока не ясна.

Выводы

1. Проведены эксперименты по исследованию проникновения дейтерия через хромоникелевые сплавы ХН80МТЮ и ЕМ721. На основании результатов опытов построены температурные зависимости проницаемости, коэффициентов диффузии и растворимости дейтерия в сплаве.

2. Нагрев образца сплава ЕМ721 до температур выше 1123 К приводит к незначительному увеличению параметров температурных зависимостей коэффициентов диффузии и проницаемости дейтерия. Для растворимости наблюдается незначительное уменьшение параметров после отжига.

3. Металлографические исследования до и после опытов по водородопроницаемости не зафиксировали заметных изменений в структурном состоянии сплавов ЕМ721 и ХН80МТЮ.

4. Установлено, что выдержка образца сплава ХН80МТЮ при температуре 1023 К в течение 5 ч приводит к уменьшению величины проницаемости на 20–30 %.

5. Обнаружен эффект увеличения проницаемости дейтерия, через сплав ХН80МТЮ после выдержки его во влажном воздухе при температуре 1023 К в течение 1 ч. Природа данного эффекта нуждается в дальнейшем анализе.

Список литературы

1. Циммерман Р., Гюнтер К. *Металлургия и металловедение*. Справочник. М.: *Металлургия*, 1982.

2. Бэррэр Р. *Диффузия в твердых телах*. М.: Государственное издательство иностранной литературы, 1948.

3. *Взаимодействие водорода с металлами* / Под ред. А. П. Захарова. М.: Наука, 1987.

4. Калинин В., Сорокин В., Зуев Ю., Долинский Ю. Автоматизированная система научных исследований // *Современные технологии автоматизации*. 1998. № 2. С. 42–44.

5. Reiter F., Forcey K. S., Gervasini G. A compilation of tritium – material interaction parameters in fusion reactor materials. *Обзор Joint Research Centre – Ispra Site and CNR – Istituto di Fisica del Plasma*, 1993.

6. Химушин Ф. Ф. *Легирование и термическая обработка и свойства жаропрочных сталей и сплавов*. Оборонгиз, 1962.