

**ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

P13-86-161

**В.М.Быстрицкий, Я.Возняк, В.Б.Грановский*,
В.П.Джелепов, А.П.Захаров**, В.Г.Зинов,
А.И.Канаев**, Э.Лончки, Ю.П.Мельник*,
В.А.Столупин, В.М.Шаралов****

**ПРОНИКНОВЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА
ЧЕРЕЗ ЖАРОПРОЧНЫЙ СПЛАВ ЭИ 698
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Направлено в журнал "Атомная энергия"

* Институт геохимии и физики минералов
АН УССР

** Институт физической химии АН СССР

1. Введение

Для исследования взаимодействия изотопов водорода с различными веществами, а также для изучения химических и ядерных реакций, происходящих в смесях изотопов водорода при высоких давлениях ($p \approx 1000$ ат) и температурах ($T \approx 1000$ К) необходимы сосуды из жаропрочных сплавов, позволяющие производить подобные эксперименты. Основная трудность, возникающая при создании таких сосудов, связана с так называемой водородной коррозией материала стенок сосуда, что, в свою очередь, приводит к потере необходимой механической прочности.

С другой стороны, в области высоких температур существует достаточно высокая скорость проникновения изотопов водорода через стенки сосуда, что приводит к заметному уменьшению количества газа, заключенного внутри сосуда. Поэтому знание этой величины необходимо для правильной интерпретации результатов, полученных при исследовании процессов, происходящих в смеси изотопов водорода.

Следует отметить, что вопрос разрушения жаропрочных сплавов под действием водорода в этих условиях изучен слабо и представляет самостоятельный интерес ^{1/1}. Поэтому результаты исследования взаимодействия водорода с жаропрочными сплавами при высоких температурах и давлениях позволяют дать однозначный ответ о возможности использования данных сплавов для изготовления сосудов, работающих в водородной среде.

Целью настоящей работы являлось исследование проникновения водорода при высоких температурах ($T \approx 1050$ К) и давлениях ($p \approx 1000$ ат) через стенки цилиндрических образцов, изготовленных из сплава ЗИ698 (Ni-Cr-Mo сплав ХН73МБТЮ). Одновременно определялся временной ресурс работы подобных сосудов.

Выбор данного сплава обусловлен достаточно высокими характеристиками жаропрочности ($\sigma_s 1000$ при 1000 К составляет 30 кг/мм^2) ^{1/2/1}, которые сочетаются с достаточной пластичностью. Следует отметить, что данные результаты получены при работе со сплавом ЗИ698 в инертной среде.

2. Методика эксперимента

Для изучения проникновения изотопов водорода через жаропрочные сплавы нами была создана установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1. Водород (дейтерий) из баллона поступает в мембран-

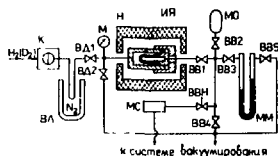


Рис. 1. Принципиальная схема установки. К- компрессор, ВЛ- вымораживающая ловушка, ВД- вентиль высокого давления, М- манометр высокого давления, ИЯ- измерительная ячейка, Н- электрический нагреватель, ВВ- вакуумный вентиль, МО- мерный объем; МС- квадрупольный масс-спектрометр.

ный компрессор К ^{3/}, позволяющий компримировать газ до давления 2000 ат. Для очистки газа от примесей, находящихся в нем, используется вымораживающая ловушка ВЛ с жидким азотом. Газ из компрессора поступает в измерительную ячейку (диффузионный блок) ИЯ через вентиль высокого давления ВД, имеющий гидравлический привод ^{4/}. Давление газа в ячейке ИЯ определяется по показаниям манометра М. Конструкция измерительной ячейки приведена на рис. 2.

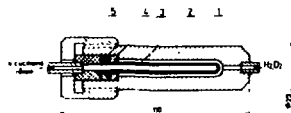


Рис. 2. Измерительная ячейка. 1- корпус, 2- образец, 3- упорное кольцо, 4- медная прокладка, 5 - накидная гайка.

Корпус 1 измерительной ячейки представляет собой цилиндрический сосуд высокого давления наружным диаметром 23 мм и внутренним диаметром 9,6 мм. Образец 2 из исследуемого материала выполнен в виде полого цилиндра наружным диаметром 6,6 мм и внутренним диаметром 3,3 мм. Длина рабочей части образца составляет 53 мм. Оба сосуда изготовлены из сплава ЭИ698. Расчет на прочность корпуса и образца проводился по формуле ^{5/}

$$p = \frac{\sigma_s}{\sqrt{3}} \frac{r_2^2 - r_1^2}{r_2^2}, \quad (1)$$

где σ_s - длительная прочность сплава ЭИ698 при $T = 1050$ К и $\tau = 1000$ ч работы в инертной среде, кгс·см⁻²;

r_1, r_2 - внутренний и наружный радиусы для каждого цилиндра соответственно, см;

p - максимально допустимое внутреннее давление, не вызывающее пластической деформации, кгс·см⁻².

Согласно уравнению (1) цилиндр из сплава ЭИ698 при указанных размерах и температуре 1050 К способен держать внутреннее давление, равное 1500 ат.

Уплотнение сосудов осуществляется с помощью медных прокладок 4. Измерительная ячейка располагается внутри электрического нагревателя

Н (см. рис. 1). Измерение температуры производилось с помощью трех хромель-алюмелевых термопар. Градиент температуры по длине корпуса не превышал 5°C.

Водород (дейтерий), продиффундировавший через стенки образца в его внутреннюю полость, поступает в мерный объем МО. Давление газа в МО измеряется с помощью масляного U-образного манометра и квадрупольного масс-спектрометра МС. Количество продиффундировавшего газа определяется по формуле

$$\rho V = \frac{m}{\mu} RT. \quad (2)$$

Все коммуникации выполнены из нержавеющей стали. Герметичность системы определялась с помощью гелиевого течеискателя ПТИ-7А.

Перед началом заполнения измерительной ячейки водородом (дейтерием) производилась вакуумно-термическая тренировка газовых коммуникаций. Ячейка считалась подготовленной к заполнению, если скорость газовыделения с внутренних поверхностей коммуникаций и ячейки со стороны высокого давления не превышала 10^{-1} мм рт.ст./ч, а в системе сбора продиффундировавшего газа менее $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст./ч.

Измерение проникновения изотопов водорода через сплав ЖВ98 производилось в диапазонах давлений от 1 ат до 1000 ат и температур от 600 до 1050 К. При каждом переходе к новым значениям параметров p и T проводилась вакуумно-термическая тренировка измерительной ячейки при $T = 1100$ К в течение нескольких часов до указанного выше уровня газоразделения.

3. Результаты измерений

Условия проведения измерений проникновения изотопов водорода приведены в таблице 1.

Таблица 1

Газ	p , ат	T , К
H_2	440	600 + 1050
	950	600 + 1050
	1 + 1000	1050
D_2	440	600 + 1050
	950	600 + 1050
	1 + 1000	1050

На рис. 3 приведены зависимости значений потока P продиффундировавшего через стенку образца газа (H_2 , D_2) при температуре 1050 К от давления в измерительной ячейке. Как видно из рисунка, данная зависи-

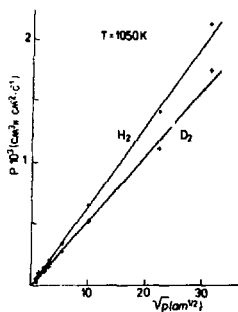


Рис. 3. Зависимость потока продиффундировавшего через стенку образца газа от давления в измерительной ячейке при температуре 1050 К.

мость подчиняется закону Сиверта и описывается линейной функцией от \sqrt{p} .

На рис. 4 и 5 изображены зависимости от температуры потоков газа, продиффундировавшего через единицу наружной поверхности образца при давлениях 440 ат и 950 ат. В исследуемых диапазонах давлений и температуры нами не наблюдалось заметное отклонение

отношения проницаемостей для водорода и дейтерия от величины, равной $\sqrt{\frac{D_2}{D_1}} = \sqrt{2}$. Все измерения проводились после установления стационарного потока.

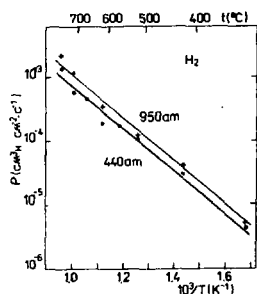


Рис. 4. Зависимость потока водорода от температуры образца при давлениях газа в измерительной ячейке, равных 440 ат и 950 ат.

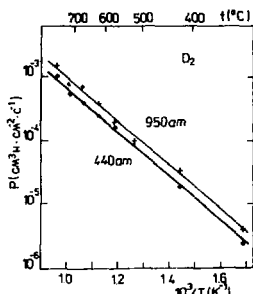


Рис. 5. Зависимость потока дейтерия от температуры образца при давлениях газа в измерительной ячейке, равных 440 ат и 950 ат.

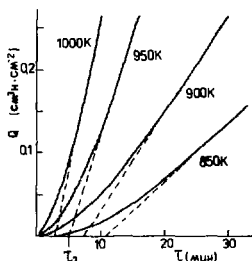


Рис. 6. Временные зависимости количества продиффундировавшего водорода, приведенного к единице наружной поверхности образца, при давлении 950 ат и разных температурах.

На рис. 6 в качестве примера приведены характерные временные зависимости количества газа H_2 , продиффундировавшего через единицу наружной поверхности образца, при различных температурах.

Количество Q , продиффундировавшего через стенки образца за единицу времени водорода (дейтерия), и проницаемость P материала по отношению к водороду (дейтерию), согласно уравнению Ричардсона, связаны следующим соотношением ¹⁷⁾:

$$Q = \frac{P \cdot S}{d_{эфф.}} \sqrt{P}, \quad (3)$$

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{E_f}{RT}}; \quad (4)$$

Q - количество газа, $см^3 \cdot н \cdot с^{-1}$ (при $20^\circ C$ и 760 мм рт.ст.);

P_0 - константа, $см^3 \cdot н \cdot с^{-1} \cdot см^{-1} \cdot атм^{-1/2}$;

E_f - энергия активации процесса проникновения, кал/г-атом;

$d_{эфф.}$ - эффективная толщина стенки образца, для цилиндрического сосуда $d_{эфф.} = r_2 \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}$;

r_1, r_2 - внутренний и наружный радиусы образца соответственно, см;

S - площадь поверхности образца, через которую происходит диффузия газа, $см^2$;

P - давление газа в измерительной ячейке, атм;

R - универсальная газовая постоянная, равная $1,987$ кал/г-атом·К;

T - температура, К.

В допустимом приближении (диффузия является самым медленным из всех процессов, происходящих при взаимодействии водорода с металлом) коэффициент диффузии может быть определен как ¹⁸⁾

$$D = \frac{(r_1^2 - r_2^2) + (r_1^2 + r_2^2) \ln \frac{r_2}{r_1}}{4 \bar{c}_2 \ln \frac{r_2}{r_1}}, \quad (5)$$

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_D}{RT}}, \quad (6)$$

где \bar{c}_2 - характерное время запаздывания (см. рис. 6), с;

D_0 - константа, $см^2 \cdot с^{-1}$;

E_D - энергия активации процесса диффузии, кал/г-атом.

На рис. 7 приведены зависимости коэффициентов диффузии водорода и дейтерия от температуры. Их отношение для исследуемого интервала температур совпадает с ожидаемой теоретической оценкой, равной $\approx 1/2$. Как видно из рисунка, коэффициент диффузии водорода в сплаве $Zr698$ меньше, чем в сплаве $Inconel 600$ ¹⁶⁾.

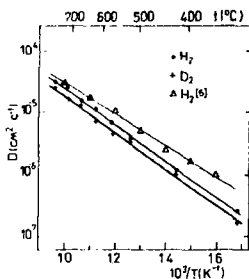


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в сплаве ЗИ698. Для сравнения приведена зависимость коэффициента диффузии водорода в сплаве *Inconel 600* [6].

Если скорость проникновения водорода через сплав определяется диффузией, то должно быть справедливо следующее соотношение [7]:

$$P = D \cdot S, \quad (7)$$

где S - растворимость водорода в сплаве.

На основании формул (4) и (6) можно определить величину

$$S = S_0 \cdot e^{-\frac{E_S}{RT}}, \quad (8)$$

где $S_0 = \frac{P_0}{D_0}$ - константа, $\text{см}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{Ме} \cdot \text{атм}^{-1/2}$;

$E_S = E_P - E_D$ - энергия активации процесса растворимости, кал/г-атом.

На рис. 8 изображены зависимости вычисленных значений растворимости водорода и дейтерия в ЗИ698 от температуры. Как видно, в пределах ошибок измерений, для диапазона температур 600 + 1050 К не наблюдается различия в значениях S для водорода и дейтерия.

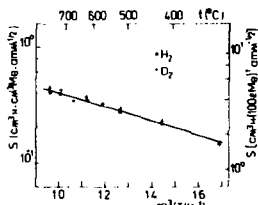


Рис. 8. Растворимость водорода и дейтерия в сплаве ЗИ698 в зависимости от температуры.

Вычисленные значения постоянных P_0 , D_0 , S_0 , а также соответствующих энергий активации E_P , E_D , E_S приведены в таблице 2. Ошибки найденных значений P_0 , D_0 ,

S_0 , E_P , E_D , E_S определяются погрешностью измерений величин P и τ_j и не превышают 10%.

Таблица 2

Газ	$P_0 \cdot 10^2$ $\text{см}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{Ме} \cdot \text{атм}^{-1/2}$	$D_0 \cdot 10^2$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	S_0 $\text{см}^3 \cdot \text{н} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{Ме} \cdot \text{атм}^{-1/2}$	E_P кол. г-атом ⁻¹	E_D кол. г-атом ⁻¹	E_S кол. г-атом ⁻¹
Водород	2,6	1,9	1,4	15800	13300	2500
Дейтерий	2,1	1,5	1,4	15900	13400	2500

Изготовленные нами измерительные ячейки (см. рис. 2) экспонировались в течение 600 ч при давлении 1000 ат и температуре 1050 К.

3. Заключение

Исследованы параметры процессов проникновения и диффузии изотопов водорода через жаропрочный сплав ЭИ 698 в температурном диапазоне 600 + 1050 К и при давлениях до 1000 ат.

1. Показано, что величина проникающего потока изменяется пропорционально \sqrt{t} в диапазоне давлений от 1 ат до 1000 ат.

2. Коэффициент диффузии водорода (дейтерия) не зависит от концентрации растворенного водорода (дейтерия), достигающей величины $4 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3 / \text{см}^3 \text{ Me}$ при давлении 1000 ат и температуре 1050 К.

3. Указанные концентрации растворенного водорода не являются критическими для сплава ЭИ 698 с точки зрения водородного охрупчивания при механических нагрузках, обусловленных давлением 1000 ат в течение 600 ч.

4. Полученные в работе величины скоростей проникновения водорода и дейтерия через сплав ЭИ 698 позволяют при проведении экспериментов по исследованию процессов мо-катализа корректно учитывать уменьшение количества газа, находящегося в сосуде.

Авторы выражают благодарность за плодотворные дискуссии и помощь при проведении измерений Капышеву В.К. и Ривкису Л.А., за полезные обсуждения Авдееву В.В. и Голованову Л.Б., за помощь при проведении измерений Архипову А.П., Кулагину Б.М., Куцу В.А., Мокренко П.И., Петровскому М.М., Соковнину И.С., Чибисову А.Н., Шамсутдинову Ш.Г.

Литература

1. Арчаков Ю.И. Водородная коррозия стали. "Металлургия", М., 1985.
2. Хмлушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. "Металлургия", М., 1969.
3. Бондаренко М.Д., Бандур А.М. ПТЭ, 1977, 4, 278.
4. Выстрицкий В.М., Грановский В.Б., Куц В.А. и др. ОИИИ, 13-85-835, Дубна, 1985.
5. Ильшин А.А., Огибалов П.М. Уруглопластическая деформация полых цилиндров, МГУ, М., 1960.
6. Rota E., Zuehlbroeck P., Henholt P. et al. J.Nucl.Eat., 1982, 111, 112, 233.
7. Баррер Р. Диффузия в твердых телах. ИЛ, М., 1948.
8. Зенгер Г.А. Транс.Фар.Зос., 1946, 42, 615.

Рукопись поступила в издательский отдел
16 марта 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги,
если они не были заказаны ранее.

Д17-81-758	Труды 11 Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
Д3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
Д11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
Д2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
Д13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
Д2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30
Д1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50
Д17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75
Д10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программирования и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983	3 р. 50
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50
Д4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

Быстрицкий В.М. и др.

P13-86-161

Проникновение изотопов водорода через жаропрочный сплав ЭИ698 при высоких давлениях и температурах

Работа посвящена исследованию процесса проникновения водорода и дейтерия через жаропрочный сплав ЭИ698 при давлениях до 1 кбар и температурах до 1050 К. Параметры процесса подчиняются закону Сиверкса и описываются уравнениями Аррениуса и Вант-Гоффа. Из полученных результатов следует, что сплав ЭИ698 может использоваться для изготовления сосудов, работающих в водородной среде.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Bystrytsky V.M. et al

P13-86-161

Hydrogen Isotope Penetration through Heat-Resistant Alloy EI 698 at High Temperatures and Pressures

The paper deals with investigations of the process of hydrogen and deuterium penetration through the high-temperature alloy EI-698 at a pressure up to 1 kbar and temperature up to 1050 K. Parameters of the process obey Sieverts's law and can be described by Arrenius's and Vant-Goff's equations. The obtained results lead to a conclusion that the alloy EI-698 is good for vessels to be employed in hydrogen media.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986

10 коп.

Редактор М.И.Зарубина.

Макет Р.Д.Фоминой.

Подписано в печать 03.04.86.

Формат 60x90/16. Офсетная печать. Уч.-изд.листов 0,69.

Тираж 450. Заказ 37499.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.
Дубна Московской области.