

ПРОНИКНОВЕНИЕ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ В РЕАКТОРЕ ИВГ.1М

И.Л. Тажибаева, А.Х. Клепиков, О.Г. Романенко, В.П. Шестаков
 НИИЭТФ КазГУ
 Республика Казахстан
 г. Алматы

Е.А. Кенжин, А.В. Басов, Л.Н. Тихомиров, А.Н. Колбаенков, Ю.С. Черепнин
 ИАЭ НЯЦ РК
 Республика Казахстан
 г. Семипалатинск-21

ВВЕДЕНИЕ

Диффузионный перенос водорода в материалах под воздействием эксплуатационных и конструктивно-технологических факторов может оказать влияние на физико-химические и прочностные характеристики металлов и сплавов, снижая работоспособность как отдельных узлов, так и изделий в целом. Такими внешними факторами являются механические нагрузки, температурное, химическое и радиационное воздействия. Анализ литературы показал, что работ, посвященных радиационному активированию процесса проникновения водорода в металлы и сплавы, имеется относительно небольшое количество. Результаты, изложенные в них довольно противоречивы. Необходимость анализа информации о влиянии ионизирующего излучения на водородопроницаемость конструкционных материалов и проведение новых экспериментов обусловлена следующими причинами:

- опасностью хрупкого разрушения конструкций изделий с заранее неустановленными границами работоспособности в полях электромагнитных и других видов излучений,
- недопустимостью перетечек или утечек водорода и его изотопов через перегородку, например через первую стенку термоядерного реактора, т.е. прогнозирование и решение проблем экологии и безопасности при работе будущего реактора синтеза.
- большим разбросом, а нередко и противоречивым характером экспериментальных данных.

Настоящая работа посвящена изучению влияния реакторного излучения на процесс проникновения водорода в нержавеющую сталь типа X18H10T.

1. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

1.1. Исследуемый материал

Объектом измерения являлся образец нержавеющей стали 08X18H10T - круглый диск диаметром 20 мм и толщиной 1 мм, закрепленный в диффузионной ячейке путем сварки в атмосфере аргона.

Образец нержавеющей стали, сваренный в диффузионную ячейку и проверенный на герметичность гелиевым течеискателем, устанавли-

вался в экспериментальной установке. Нагрев образца осуществлялся внешним омическим нагревателем и позволял проводить исследование водородопроницаемости нержавеющей стали в интервале температур от 973 К до 573 К. Градиент температуры по диаметру мембраны измерялся тремя термомпарами, равноудаленными от центра к ее краям и составлял 0,5К/мм. Система автоматизации обеспечивала контроль и поддержание температуры с точностью 3 ± 2 К. После размещения образца диффузионная ячейка помещалась в канал реактора ИВГ.1М, установка вакуумировалась до рабочего вакуума $P = 10^{-7}$ Па.

1.2. Экспериментальный стенд

Экспериментальная установка, используемая в данной работе, предназначена для изучения водородопроницаемости металлов, сплавов, материалов с покрытиями в интервале температур 293 - 1273 К и входных давлений водорода от 10^3 Па до 30 МПа, в том числе при воздействии реакторного излучения. Блок-схема экспериментальной установки (ЭУ) приведена на рис. 1.

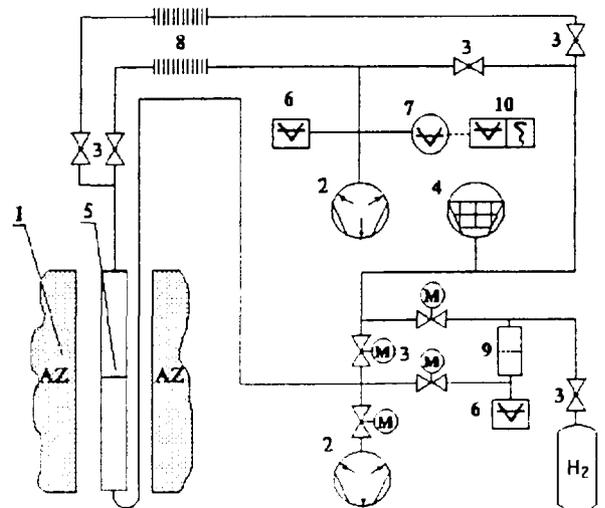


Рис.1. Экспериментальный стенд "Лиана". 1-активная зона реактора ИВГ.1М; 2-гетеро ионный насос; 3-вакуумные вентили; 4-адсорбционный насос; 5-ампула с диффузионной ячейкой; 6-датчики давления; 7-датчики масс-спектрометра; 8-металлорукав; 9-нагреватель водорода; 10-регистрирующее устройство

ЭУ состоит из входной и выходной камер, разделенных исследуемым материалом.

Вакуумная система входной и выходной камер ЭУ собрана по принципу элементарно-конструктивной базы, все компоненты которой имеют единые конструктивные, технологические, функциональные особенности. Вакуумная система выполнена из стали X18H10T и собрана навесным монтажом, оснащена металлокерамическими тоководами и состоит из следующих основных блоков:

- системы откачки;
- системы очистки и напуска газов;
- измерительной системы.

Система откачки безмасляная, трехступенчатая, оснащенная цеолитовыми и магниторядными насосами.

Очистка водорода осуществляется с помощью палладий-серебряного фильтра. Диффузионные натекатели водорода и кислорода позволяют проводить напуск спектрально чистых газов в интервале от 10^{-2} до 10^{-7} Па. Напуск водорода для экспериментов осуществлялся в сборку: датчик ПМДГ-1 и палладий-серебряный фильтр.

Система измерения выполнена на базе омега-тронного масс-спектрометра ИПДО-1 с датчиками РМО-13, что дает возможность определять парциальные давления остаточных газов с точностью $\pm 10\%$, а также снимать кинетические кривые проникновения водорода сквозь образцы во время диффузионных экспериментов.

1.3. Методика определения диффузионных параметров водорода в стали.

Для определения коэффициента диффузии применен метод установления стационарного потока в дифференциальном варианте.

Эксперименты осуществлялись в режиме непрерывной откачки. Данный способ позволяет проводить измерения в лучших вакуумных условиях по сравнению с интегральным вариантом.

В ходе эксперимента водород из баллона напускали в сборку ПМДГ-1 - палладий-серебряный фильтр до заданного значения, измеряемого датчиком ПМДГ-1. Входной объем фильтра был предварительно вакуумирован, а сам фильтр нагрет до $T = 473\text{K}$. Перед напуском водорода во входную камеру определялся парциальный состав остаточных газов как во входной, так и выходной камерах. Затем открывался натекатель сборки хранения газов и водород начинал проникать во входную камеру, время установления заданного давления водорода во входной камере менее 0.5 с. Продиффундировав сквозь мембрану, водород проникал в выходную камеру, где с помощью масс-спектрометра регистрировалось изменение парциального давления водорода со временем (кинетическая кривая).

Начальную оценку параметров диффузии проводили с использованием функционального масштаба во время проведения эксперимента

по программе DIF-02TV. Окончательный расчет параметров диффузии осуществляли путем анализа формы кинетической кривой водородопроницаемости с помощью комплекса программ на ЭВМ IBM/AT.

Константу проницаемости водорода в стали рассчитывали из значений величины стационарного потока по формуле:

$$P_H = \frac{Q_{\infty} \cdot l}{S \cdot \sqrt{P_{ВХ}}} \quad (1)$$

где:

$P_{ВХ}$ - давление во входной камере (Па),

S - эффективная площадь образца (м^2),

Q_{∞} - значение стационарного потока водорода сквозь образец (моль/с),

l - толщина образца (м).

Значение константы растворимости C_s находили из соотношения

$$C_s = \frac{P_H}{D_{эф}} \quad (2)$$

где $D_{эф}$ - эффективный коэффициент диффузии, рассчитанный в рамках классического механизма диффузии из кинетической кривой установления стационарного потока по формуле:

$$D_{эф} = \frac{l^2}{6\Theta} = \frac{l^2}{7,12t_{1/2}} \quad (3)$$

где:

Θ - время запаздывания кинетической кривой установления стационарного потока;

$t_{1/2}$ - время установления половинного значения стационарного потока.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования водородопроницаемости нержавеющей стали в процессе облучения в реакторе ИВГ.1М и контрольные эксперименты проводили в интервале температур 573-973 К. Перед началом реакторных экспериментов были проведены контрольные эксперименты в результате которых были получены параметры аррениусовских зависимостей коэффициентов диффузии и проницаемости.

Оценку значений эффективных коэффициентов диффузии и констант проницаемости водорода через исследуемый образец проводили в рамках классической модели диффузии с граничными условиями первого рода.

Затем диффузионная ячейка была помещена в канал реактора ИВГ.1М и были проведены реакторные эксперименты при потоке тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{14}$ н/см².с.

После остановки реактора, не вынимая диффузионную ячейку из канала реактора, была проведена следующая серия экспериментов по проницаемости.

Аррениусовские зависимости констант диффузии, проницаемости и растворимости по-

казаны на рис. 2-4 и в табл. 1 для всех вышеперечисленных серий экспериментов: контрольные, в процессе облучения, после облучения.

Как показали результаты экспериментов, наблюдается увеличение эффективных коэффициентов диффузии и проницаемости водорода в стали в процессе реакторного облучения. Например, при температуре $T=773$ К эффективный коэффициент диффузии в процессе облучения увеличивается в 3 раза, а эффективная константа проницаемости в 1,7 раза по сравнению с обычной термической диффузией. Эффект влияния облучения уменьшается с увеличением температуры проведения эксперимента.

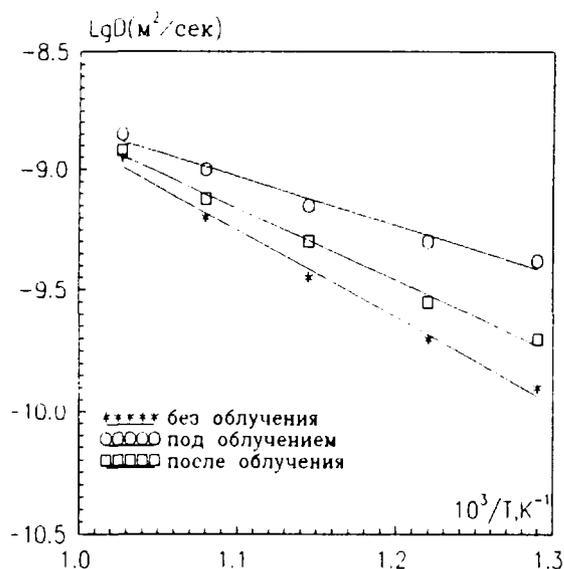


Рис. 2 Аррениусские зависимости коэффициентов диффузии водорода в стали 08Cr18Ni10Ti.

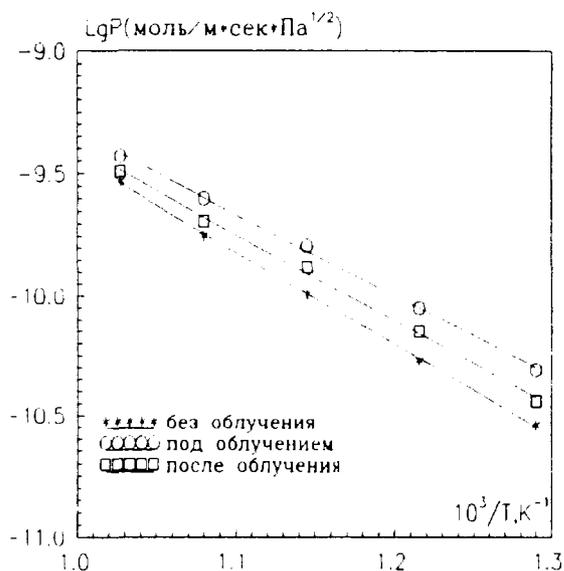


Рис. 3 Аррениусские зависимости коэффициентов проницаемости водорода в стали 08Cr18Ni10Ti.

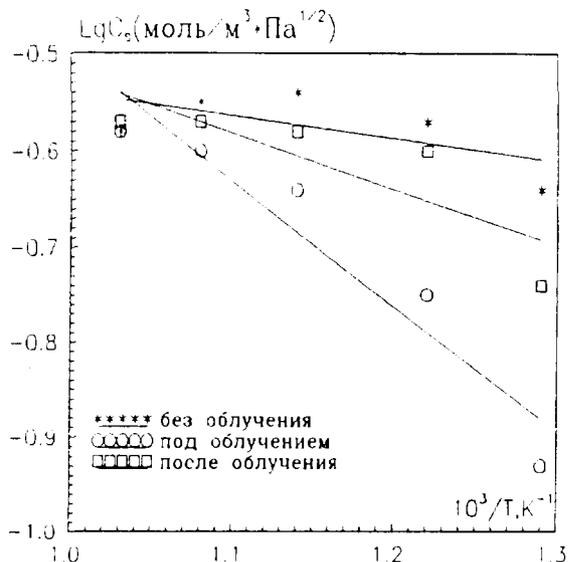


Рис. 4 Аррениусские зависимости коэффициентов растворимости водорода в стали 08Cr18Ni10Ti.

Таблица 1.
Параметры взаимодействия водорода со сталью 08Cr18Ni10Ti

Параметры	без облучения	при облучении	после облучения
$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$E_d, \text{кДж/моль}$	68,6	38,8	57,0
$P_0, \text{моль} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1/2}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$E_p, \text{кДж/моль}$	73,4	64,1	68,4
$C_{s0}, \text{моль} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1/2}$	0,5	6,5	1,1
$E_{cs}, \text{кДж/моль}$	4,5	25,2	11,0

Как видно из рис. 2-4, наблюдается пострадиационный эффект влияния облучения, проявляющийся в том, что значения эффективных коэффициентов диффузии, проницаемости и растворимости не возвращаются в свое исходное значение при обычной термической диффузии.

В настоящее время существуют несколько феноменологических теорий диффузии водорода в металлах с учетом реальной структуры материала: равновесных дефектов - вакансий и междоузлий и неравновесных дефектов - границ зерен, дислокаций, включений инородных фаз [1, 2]. Теории диффузии водорода при внешних воздействиях: радиационном, химическом и т. д., практически не существует. Для создания даже простейшей теории диффузии в системе, содержащей диффузионные пути и один тип дефектов, необходимо учитывать распределение дефектов по толщине образца, энергетические характеристики (высоты энергетических барьеров), размер, геометрию и пространственную ориентацию дефектов.

Радиационное усиление диффузии водорода в металлах и сплавах при данном флюенсе и энергиях излучения может быть объяснено появлением в материале неравновесной концентрации элементарных возбуждений-фононов и плазмонов, фото- и электронно-стимулированными процессами диссоциации квазимолекул водорода и водородных кластеров, освобождения атомов и молекул водорода с границ зерен, поверхностей пор, дислокаций, а также диссоциации соединений C_nH_m и NH_3 .

Вероятным объяснением пострадиационного эффекта могут быть: гамма-фон в канале реактора, где была расположена диффузионная ячейка, водородостимулированная сегрегация примесей, усиленная облучением, на границах зерен, поверхностях пор и дислокации, дислокация соединений типа C_nH_m на границах зерен, структурные и фазовые изменения в поле радиации (выделение ферромагнитной α -фазы, карбидов и карбонитридов).

Результаты проведенных исследований являются предварительными и требуют проведения дополнительных экспериментов. Поэтому окончательный механизм диффузии водорода в материалах в процессе реакторного облучения на сегодняшний момент не может быть предложен.

ВЫВОДЫ

1. Проведены внутриканальные реакторные и вне реакторные эксперименты по исследованию водородопроницаемости нержавеющей стали аустенитного класса X18H10T. Исследования проведены на реакторе ИВГ.1М ИАЭ НЯЦ РК при плотности потока тепловых нейтронов $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале температур 773...973 К методом проницаемости с масс-спектрометрической регистрацией количества прошедшего газа.
2. Определены эффективные константы проницаемости, диффузии и растворимости водорода

в стали X18H10T в процессе реакторного облучения. Показано, что смешанное n - γ излучение стимулирует процесс проникновения водорода в данной стали, что проявляется в увеличении эффективных коэффициентов диффузии в 3 раза, а проницаемости в 1,7 раза в присутствии излучения по сравнению с контрольными экспериментами на необлученных образцах. Эффект воздействия излучения уменьшается с возрастанием температуры.

3. Наблюдается пострадиационный эффект воздействия реакторного облучения на диффузионные параметры водорода в стали, заключающийся в том, что измеряемые параметры не принимают исходные начальные значения после выключения реактора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Взаимодействие водорода с металлами. Под ред. А.П. Захарова, - М., Наука, 1987.
2. Mc Lellan R.V., - Scr. met., 1982. v. 16, p. 973.