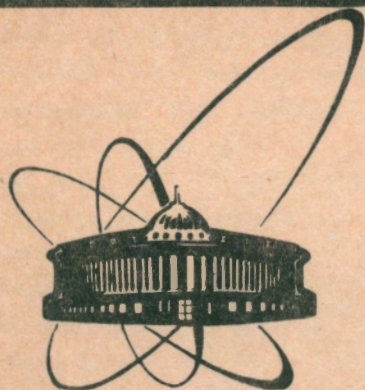


91-128



**сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна**

P13-91-128

В.М.Быстрицкий, Б.М.Вошедченко¹,
В.Б.Грановский², А.И.Канаев³, Е.В.Князев¹,
В.А.Куц², Е.В.Мелешко¹, В.А.Столупин,
Хан Дон Ир, В.М.Шарапов³

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ
ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА ЭИ698**

¹НПО "Красная звезда", Москва

²ИГФМ АН УССР, Киев

³ИФХ АН СССР, Москва

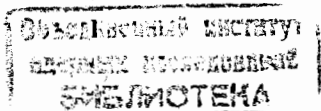
Для исследования мю-атомных и мю-молекулярных процессов в смеси изотопов водорода при высокой температуре и высокой плотности среды необходимы мишени, позволяющие проводить эти исследования при температуре до 1050 К и при давлении водорода до 100 МПа^{/1,2,3/}. С этой целью нами был выполнен цикл работ^{/4,5,6/} по исследованию взаимодействия изотопов водорода с рядом металлов и сплавов. В результате проведенных измерений установлено, что проникновение водорода через стенку мишени становится недопустимо большим при температуре выше ~800 К и при давлении ≥ 10 МПа. Поэтому для уменьшения проникновения водорода проводилось алитирование внутренней поверхности мишени.

Однако исследование влияния алитирования на проникновение водорода^{/7/} показало, что одним из главных вопросов при создании мишени является вопрос о длительной стойкости защитного покрытия при максимальной температуре. Необходимо также рассмотреть возможность использования и других "защитных" покрытий, позволяющих уменьшить проникновение водорода через стенки мишени и соединительных коммуникаций.

Например, существенное влияние на процесс проникновения водорода через металл оказывает окисная пленка на металлической поверхности^{/8,9/}. Специально создавая пленку окиси, можно значительно уменьшить проникающий поток водорода. Немаловажным является также возможность окисления металла в газообразной окислительной атмосфере, что позволяет обрабатывать детали сложной конфигурации.

Другой возможностью создания защитного покрытия является нанесение температуроустойчивой эмали^{/10/}.

Целью настоящего исследования является изучение влияния некоторых покрытий жаропрочного сплава ЭИ698 (хромоникелевый сплав ХН73МБТЮ) на проникновение водорода при высоких температурах (до 1050 К) и высоком давлении (98 МПа). Необходимость данного исследования продиктована тем, что эксперименты по определению параметров мю-атомных и мю-молекулярных процессов будут проводиться с использованием радиоактивного изотопа водорода - трития. Это накладывает повышенные требования к экспериментальной аппаратуре.



Во-первых, надо учитывать опасность потери прочности металла в результате водородного охрупчивания. Во-вторых, необходимо свести к минимуму потери трения при высокой температуре за счет его проникновения через металлические стенки и растворения в используемом для изготовления аппаратуры материале. Кроме этого, исследование влияния поверхности на процесс проникновения водорода представляет также и самостоятельный интерес^{/11/}.

Были исследованы следующие покрытия: оксидирование, алитирование (одностороннее и двухстороннее), эмалирование и двухслойное покрытие эмаль+алитирование. Исследования проводились на экспериментальной установке, описанной в работе^{/4/}.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ЯЧЕЙКИ

Для проведения исследования "защитных" свойств покрытий были изготовлены из сплава ЭИ698 измерительные ячейки двух типов. Конструкция ячеек первого типа приведена на рис.1. Такие ячейки использовались ранее^{/4,5,6,7/} и позволяли проводить исследования при давлении водорода ~100 МПа и при температуре до 1050 К. С помощью системы сбора газа определялось количество водорода, продиффундировавшего через стенку образца 2 (см.рис.1) в его внутреннюю полость (наружный диаметр образца - 6,6 мм, внутренний - 3,0 мм). Ячейки второго типа (рис.2) были выполнены в виде цилиндрических образцов с внутренним диаметром 13,2 мм и с наружным диаметром 20 мм. Водород из компрессора поступал во внутреннюю полость ячейки. Данные ячейки рассчитывались для работы в инертной среде при температуре 1050 К и давлении до 100 МПа. Продиффундировавший через стенку образца водород собирался с наружной (выходной) поверхности, ограниченной кольцевыми выступами, и поступал в систему сбора газа.

В измерительных ячейках первого типа наружные (входные) поверхности исследуемых образцов имели защитные покрытия четырех видов: оксидирование, алитирование с отжигом по используемой ранее технологии^{/7/}, алитирование с последующим отжигом при дефиците окислительной среды и двухслойное

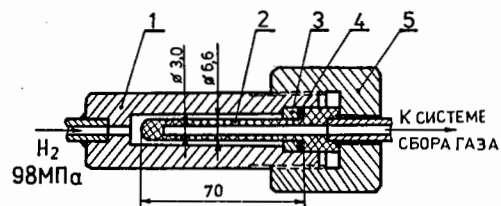


Рис.1. Измерительная ячейка первого типа. 1 - корпус, 2-образец, 3-упорное кольцо, 4 - медная прокладка, 5 - накидная гайка.

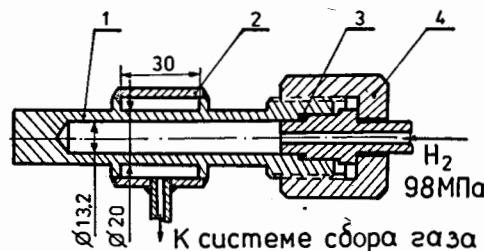


Рис.2. Измерительная ячейка второго типа. 1 - образец, 2 - кожух, 3 - медная прокладка, 4-накидная гайка.

покрытие - алитирование с последующим эмалированием.

Оксидирование образцов из сплава ЭИ698 осуществлялось в окислительной атмосфере при температуре ~1320 К. Толщина слоя окисей ($\text{NiO}, \text{NiCr}_2\text{O}_4, \text{Cr}_2\text{O}_3$) не контролировалась. После алитирования на поверхности сплава образовывался защитный слой общей толщиной 20+25 мкм. Эмалевое покрытие создавалось путем напыления эмали ЭВ27-1М на защищаемую поверхность с последующим оплавлением эмали при температуре ~1320 К^{/10/}. Покрытие состояло из двух слоев эмали. Общая толщина покрытия ~0,5 мм, что соответствует наилучшим условиям для создания плотного и хорошо сцепленного с поверхностью сплава покрытия^{/10/}.

Образцы второго типа имели защитные покрытия трех видов: алитирование внутренней (входной) поверхности, двухстороннее алитирование поверхностей образца (технология алитирования аналогична технологии, описанной в работе^{/7/}) и эмалирование внутренней (входной) поверхности. При нанесении покрытия на одну внутреннюю поверхность наружная поверхность между кольцевыми выступами была защищена цилиндрическим кожухом, герметично приваренным к выступам.

Одновременно с нанесением защитного покрытия образцы подвергались термообработке, необходимой для упрочнения сплава ЭИ698.

Исследования проводились по используемой ранее методике^{/4/}, основанной на измерении потока водорода, проникающего через стенку образца. В настоящем эксперименте поступающий в измерительную ячейку водород подвергался дополнительной очистке в цеолитовых адсорберах, погруженных в жидкий азот. Использование цеолитовых адсорберов позволяет уменьшить суммарное количество примесей до уровня, не превышающего $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ об. д.^{/12/}.

Каждая измерительная ячейка перед измерением подвергалась вакуум-термической тренировке при температуре 1050 К в течение ~ 1 ч. Ячейка считалась подготовленной к измерениям, если скорость газовыделения с исследуемой поверхности и поверхности соединительных коммуникаций не превышала 10^{-7} моль \cdot с $^{-1}$ со стороны высокого давления, а со стороны системы сбора продиффундировавшего газа - менее 10^{-7} моль \cdot м $^{-2}$ \cdot с $^{-1}$ (приведено к площади исследуемой поверхности образца). После этого измерительная ячейка охлаждалась до температуры ~ 750 К и заполнялась водородом до давления 98 МПа.

Условия исследований приведены в таблице. Измерения температурной зависимости потока продиффундировавшего водорода проводились при повышении температуры измерительной ячейки до 1050 К с шагом 50 К. В каждой температурной точке измерительная ячейка выдерживалась некоторое время до достижения установившегося потока водорода, после этого производилось измерение. Время измерения в каждой температурной точке ~ 10 ч. Градиент температуры по длине образца не превышал 5 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 3 приведены экспериментально полученные значения проникающего потока водорода при давлении 98 МПа в диапазоне температур от 800 до 1050 К для различных образцов (значения потока приведены к единице площади входной, по отношению к потоку водорода, поверхности). Аппроксимируя

Таблица

Тип ячейки	Исследуемое покрытие	Температура, К
I	окислирование	800 - 1050
	алитирование	800 - 1050
	алитирование со специал.отжигом	800 - 1050
	эмалирование после алитирования	800 - 1050
II	двухстороннее алитирование	850 - 1050
I	окислирование	1050
	алитирование	1050
	эмалирование после алитирования	1050
II	алитирование	1050
	двухстороннее алитирование	1050
	эмалирование	1050
	алитирование	1000
	двухстороннее алитирование	1000

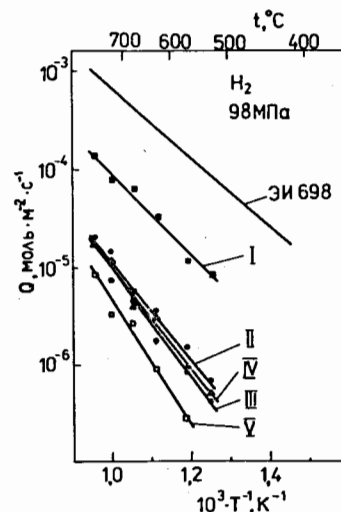


Рис. 3. Зависимость проникающего потока водорода от температуры образца с защитным покрытием: I - окислирование, II - алитирование, III - алитирование с последующим отжигом при дефиците окислительной среды, IV - эмалирование после алитирования, V - двухстороннее алитирование.

полученные экспериментальные данные зависимостью вида:

$$Q = Q_0 \cdot e^{-E_p/2RT}, \quad (1)$$

где Q_0 - константа (моль.м⁻².с⁻¹), E_p - энергия активации процесса проникновения (кал.моль⁻¹), R - универсальная газовая постоянная ($R = 1,987$ кал.моль⁻¹.К⁻¹), T - температура (К), можно определить энергию активации процесса проникновения водорода через стенку образца с защитным покрытием. Для образцов первого типа получены следующие значения E_p : оксидированная поверхность (кривая I на рис.3) - 37 ккал.моль⁻¹; алитированная поверхность (кривая II) - 48 ккал.моль⁻¹; алитированная с последующим отжигом при дефиците окислительной среды (кривая III) - 54 ккал.моль⁻¹; эмалирование после алитирования (кривая IV) - 48 ккал.моль⁻¹. Для образцов второго типа с двухсторонним алитированием (кривая V) - 58 ккал.моль⁻¹. Ошибка найденных значений не превышает 15%. На рис.3 также приведена полученная нами в работе¹⁴ температурная зависимость потока водорода, продиффундировавшего через стенку образца первого типа без защитного покрытия ($E_p = 32$ ккал.моль⁻¹).

Из приведенных данных видно, что после оксидирования поверхности сплава ЭИ698 проницаемость стенки образца по отношению к водороду уменьшилась в несколько раз (в ~7 раз при 1050 К). Алитирование поверхности образца позволило уменьшить проникающий поток водорода в ~50 раз (при 1050 К). Примерно такой же эффект получен на образце с дополнительным эмалевым покрытием. При двухстороннем алитировании поток водорода уменьшился в ~100 раз при температуре 1050 К или в ~2 раза по сравнению со случаем, когда алитировалась только одна, входная, сторона образца.

Испытания на стойкость защитных покрытий проводились при температуре 1050 К (отдельные образцы испытывались при 1000 К) и при давлении водорода 98 МПа. Длительность испытания ~140 ч. Значения проникающего через стенку образца потока водорода в зависимости от продолжительности экспонирования приведены на рис.4. Были исследованы следующие покрытия на образцах первого типа: оксидирование (I), алитирование (II),

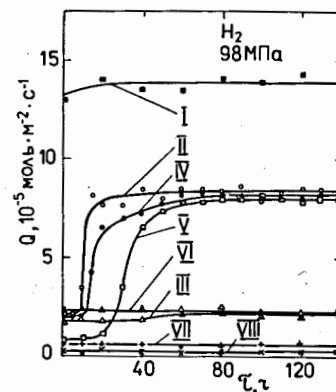


Рис.4. Зависимости проникающего потока водорода от продолжительности экспонирования образца с защитным покрытием при температуре 1050 К (I - оксидирование, II - алитирование, III - эмалирование после алитирования, IV - алитирование, V - двухстороннее алитирование, VI - эмалирование) и при температуре 1000 К (VII - алитирование, VIII - двухстороннее алитирование).

эмалирование после алитирования (III). На образцах второго типа исследовались покрытия: алитирование входной поверхности (IV), двухстороннее алитирование (V), эмалирование входной поверхности (VI). На рисунке приведены также временные зависимости потока водорода, продиффундировавшего при температуре 1000 К через стенку образца второго типа с алитированной входной поверхностью (VII) и образца с двухсторонним алитированием (VIII).

Из представленных на рис.4 результатов исследований видно, что при оксидированной поверхности проницаемость стенки образца по отношению к водороду практически не меняется в течение всего времени экспонирования. При этом поток продиффундировавшего через стенку образца водорода сохраняется на относительно высоком уровне $Q \approx 14 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹, в то время как для образцов с алитированной поверхностью через ~10 ч с односторонним покрытием (кривые II и IV) и через ~20 ч с двухсторонним покрытием (кривая V) при температуре 1050 К наблюдается резкое увеличение проникающего потока водорода до значения $Q \approx 8 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹. Однако, при температуре 1000 К поток водорода через стенку образца с односторонним алитированием сохранялся на уровне $Q \approx 0,6 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹ в течение всего времени экспонирования, а при двухстороннем алитировании наблюдался непрерывный медленный рост от величины $0,2 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹ до $0,3 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹.

Результаты измерений потока водорода при 1050 К через

стенку образца второго типа с эмалированной входной поверхностью и через стенку образца первого типа с эмалью поверх алитированного слоя (кривые VI и III, соответственно) указывают на величину $Q \approx 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹, что в ~4 раза меньше значения потока водорода через алитированную поверхность при температуре 1050 К по истечении ~60 ч.

При этом надо отметить следующее. Геометрия образцов выбрана таким образом, что несмотря на значительное различие толщин их стенок значения установившихся потоков водорода через стенки образцов (при $T = 1050$ К время установления ~5 мин^{14/}) должны быть примерно равны (значения потоков всегда приведены к ед. площади входной, по отношению к потоку водорода, поверхности стенки образца первого или второго типа), а их различие практически полностью объясняется состоянием и качеством поверхности. Действительно, согласно уравнению Ричардсона, поток водорода, продиффундировавшего через металлическую стенку цилиндрического сосуда, определяется следующим соотношением^{13/}:

$$Q = P \sqrt{p} / d_{\text{eff}}, \quad (2)$$

где P - проницаемость материала по отношению к водороду (моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-1/2}), p - давление водорода (Па), d_{eff} - эффективная толщина стенки образца (м). Для образца первого типа $d_{\text{eff}} = r_2 \ln(r_2/r_1)$, а для образца второго типа $d_{\text{eff}} = r_1 \ln(r_2/r_1)$. Здесь r_1 и r_2 - внутренний и наружный радиусы соответствующих образцов (м). Таким образом, имеем для образцов первого типа $d_{\text{eff}} = 5,2 \cdot 10^{-3}$ м и для образцов второго типа - $d_{\text{eff}} = 5,5 \cdot 10^{-3}$ м, т.е. различие в эффективной толщине стенок исследуемых образцов несущественно для интерпретации результатов измерений, определяемых экспериментальной точностью $\pm 15\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из приведенных выше данных видно, что оксидирование поверхности образцов позволило существенно уменьшить проникновение водорода, причем "защитные" свойства не

изменялись в течение всего времени экспозиции (~140 ч) при максимальной температуре 1050 К. Отсюда можно сделать вывод, что образующаяся при оксидировании поверхности сплава ЭИ698, содержащего ~75% никеля и ~15% хрома, пленка окислов (в основном NiO, NiCr₂O₄, Cr₂O₃) практически не изменяется в среде молекулярного водорода, препятствуя растворению водорода в сплаве.

Характер временной зависимости потока водорода, продиффундировавшего через образцы с алитированной поверхностью при температуре 1050 К (кривые II, IV, V на рис. 4), свидетельствует об изменении качественных или количественных характеристик поверхности образцов. Напомним, что алитирование образцов производилось в специальной порошковой смеси при температуре 1173 К в течение 4 ч. При этом на поверхности сплава ЭИ698 образовывался диффузионный слой, состоящий преимущественно из никеля и алюминия, общей толщиной 20 + 25 мкм. Массовая доля алюминия в слое изменялась от 45% на поверхности (в основном в виде соединения NiAl) до нуля на границе с матрицей. Затем образцы отжигались при температуре 1223 К на воздухе в течение ~1 ч для создания на поверхности NiAl окисной пленки (главным образом Al₂O₃^{14,15/}), определяющей по нашим представлениям "защитные" качества алитированной поверхности. На рис. 5а схематически изображена структура образовавшегося алитированного слоя. После ~140 ч испытания при 1050 К в водороде под давлением 98 МПа на образцах сохранялся алитированный слой. Не наблюдалось также изменения его

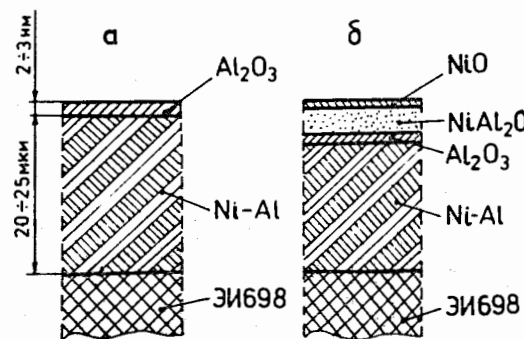


Рис.5. Схематическое изображение структуры алитированной поверхности сплава ЭИ698: а - после отжига при температуре 1223 К на воздухе в течение ~1 ч; б - через ~140 ч экспозиции при температуре 1050 К в водороде при давлении 98 МПа.

структуры и сплошности покрытия. Одной из возможных причин, приводящих к резкому увеличению проникающего потока водорода, может быть изменение состава самой окисной пленки на поверхности NiAl, наблюдавшееся в работе^{/16/}. Авторы исследовали поверхность сплава NiAl после окисления его на воздухе в диапазоне температур от 1073 до 1573 К. Они пришли к выводу, что образовавшийся на поверхности сплава окисный слой имеет сложную структуру. Непосредственно к сплаву NiAl примыкает слой окиси Al₂O₃, затем находится слой, соответствующий по составу шпинели NiAl₂O₄, переходящий в наружный слой NiO. Причем толщина слоя окиси NiO непрерывно растёт. Таким образом, вполне возможно, что при температуре 1050 К в определенный момент происходит изменение состава окисного слоя, связанного с образованием поверхностной пленки NiO вместо Al₂O₃. На рис. 5б изображена предполагаемая структура алитированной поверхности, образовавшейся после длительной экспозиции при температуре 1050 К в водородной среде. Это приводит к резкому увеличению проницаемости стенок образца по отношению к водороду.

Следует отметить, что аналогичная сложная структура поверхностного слоя окиси наблюдалась и для Ni-Cr сплава^{/17/}. Так, для сплава Ni + 4,6% Cr установлен следующий порядок расположения слоев окисей, начиная с поверхности и кончая собственно сплавом: NiO, NiCr₂O₄, Ni + Cr₂O₃, Ni + 4,6% Cr.

Далее, т.к. нами использовался водород высокой степени чистоты, то необходимо учитывать возможность восстановления окислов металлов водородом. Восстановительной средой является такая среда, в которой давление кислорода поддерживается ниже давления диссоциации окисла. При восстановлении окислов металлов водородом образуются пары воды H₂O, поэтому необходимо учитывать парциальное давление H₂O. В том случае, если парциальное давление кислорода, обусловленное термической диссоциацией паров воды, ниже парциального давления при диссоциации соответствующего окисла, то возможно восстановление этого окисла водородом. На рис. 6 приведены зависимости парциального давления кислорода при диссоциации окислов NiO, Cr₂O₃ и Al₂O₃ по данным^{/8/} в исследуемом диапазоне температур. Пунктирной линией изображены кривые

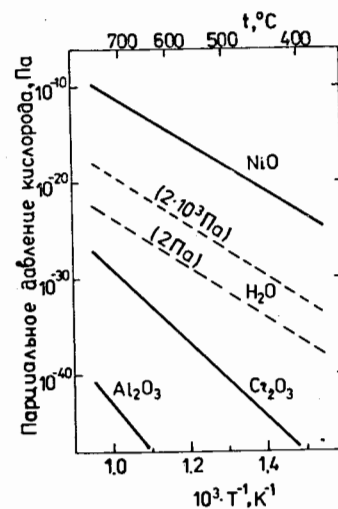


Рис. 6. Зависимость от температуры парциального давления кислорода вследствие диссоциации окислов NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃ и паров воды, содержащихся в водороде при парциальных давлениях 2.10³ Па и 2 Па.

температурной зависимости парциального давления кислорода, образовавшегося при диссоциации паров воды^{/8/}, находящейся под парциальным давлением 2.10³ Па и 2 Па. Давление ~2.10³ Па является верхним пределом парциального давления H₂O и определяется упругостью паров воды при температуре ~20°C. (При парциальном давлении воды выше ~2.10³ Па избыток влаги будет конденсироваться в системе газообеспечения экспериментальной установки.) Минимальное парциальное давление паров воды, равное ~2 Па, соответствует условию, когда весь кислород, оставшийся в водороде после очистки, вступит в соединение с водородом. Т.е. в этом случае достигаются минимальные значения парциального давления кислорода. Из рис. 6 видно, что при наших экспериментальных условиях возможно восстановление окиси никеля NiO.

Для проверки этого предположения мы проделывали следующую процедуру. После резкого увеличения проникающего потока водорода до значения Q ≈ 8.10⁻⁵ моль.м⁻².с⁻¹ измерительная ячейка выдерживалась ~20 ч при температуре 1050 К и давлении водорода 98 МПа. Затем мы откачивали водород из измерительной ячейки до давления несколько мм рт.ст. и напускали воздух до атмосферного давления. По истечении выдержки ~1 ч при температуре 1050 К воздух откачивали и напускали чистый водород до первоначального давления 98 МПа.

Проделанная процедура практически не отражалась на величине проникающего потока водорода. Т.е., по всей видимости, образовавшийся на поверхности слой NiO не успевает восстановиться в среде молекулярного водорода при 1050 К за время экспозиции ~140 ч, что можно объяснить существованием на поверхности окиси слоя хемосорбированного кислорода^{/9,18/}.

Интересная особенность селективного окисления бинарных сплавов наблюдалась в работе^{/19/}. В этой работе исследовалось окисление железо-хромовых сплавов вблизи равновесия диссоциации Cr_2O_3 . Установлено, что для сплавов с содержанием Cr от 2,6% до 45% при окислении в водородной среде с относительной концентрацией паров воды от $1,5 \cdot 10^{-4}$ об.д. до $2,5 \cdot 10^{-2}$ об.д. в диапазоне температур от 1323 до 1573 К на поверхности образовывался плотный слой окиси хрома Cr_2O_3 . Учитывая этот факт, мы приготовили образцы с алитированной поверхностью, отжиг которых проводился при температуре 1223 К в условиях дефицита окислительной среды. Для этого скорость натекания воздуха в отжигаемый объем поддерживалась на уровне ~1000 л.мк рт.ст./с. Результаты исследования температурной (см. кривую III на рис. 3) и временной (при 1050 К) зависимостей потока водорода, проникающего через стенку такого образца, не позволяют сделать вывод о существенном различии соответствующих параметров полученных зависимостей и параметров аналогичных зависимостей для образцов, алитированных и окисленных обычным способом.

Исследование, проведенное с образцами, алитированными с двух сторон, показало, что в рассмотренном температурном диапазоне (см. кривую V на рис. 3) проникающий поток водорода примерно в 2 + 3 раза меньше по сравнению с потоком водорода через стенку образца с односторонним алитированием. Далее, как видно из временных зависимостей, представленных на рис. 4 (кривые II, IV, V), по истечении достаточно большой экспозиции (~60 ч при температуре 1050 К) проникающий поток водорода через стенку образца с двухсторонним алитированием достигает значения потока, характерного для образцов с односторонним алитированием, т.е. величины $\sim 8 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹. При этом наблюдается более медленный и задержанный на ~20 ч рост потока водорода по сравнению с измерениями потока водорода через стенку образца с односторонним алитированием.

Задержку во времени достижения значений потоков водорода, характерных для случая одностороннего алитирования, можно объяснить накоплением растворенного в материале стенок образца водорода из-за наличия барьера на выходной (внешней) поверхности образца. Действительно, принимая объем образца второго типа (на этих образцах исследовались свойства двухстороннего алитирования) равным $V = \pi (r_2^2 - r_1^2) l$, где $r_1 = 1,32$ см и $r_2 = 2,00$ см - внутренний и наружный радиусы образца, а $l = 3,00$ см - длина исследуемой цилиндрической поверхности, имеем $V \approx 21$ см³. Тогда при среднем потоке водорода $Q \approx 5 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹ для достижения концентрации водорода, растворенного в сплаве ЭИ698 при давлении 98 МПа и при температуре 1050 К, равной $C \approx 560$ моль.м⁻³ /4/, необходимо время $\tau \sim VC/QS$, где $S = \pi l r_1 \approx 12,5$ см² - площадь внутренней цилиндрической поверхности. Отсюда время задержки - $\tau \sim 50$ ч, что согласуется с результатами измерений.

Таким образом, из результатов исследования проницаемости стенок образцов с двухсторонним алитированием видно, что при температуре 1050 К и при достаточно большой выдержке (~10 + 20 ч) наблюдается деградация алитированного слоя как на входной, так и на выходной поверхностях образца.

На рис. 4 приведены также результаты измерения проникающего потока водорода при температуре 1000 К через стенки образцов с односторонним (VII) и двухсторонним (VIII) алитированием. Поток водорода в случае одностороннего алитирования был равен $0,6 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹ и сохранялся в течение всего времени экспонирования, а при двухстороннем алитировании возрастал от величины $0,2 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹ до величины $0,3 \cdot 10^{-5}$ моль.м⁻².с⁻¹. Такую временную зависимость потока водорода при двухстороннем алитировании (см. кривую VIII на рис. 4) можно объяснить накоплением растворенного в объеме стенок образца водорода из-за наличия барьера на выходной поверхности. Исходя из представленных данных, можно утверждать, что при температуре 1000 К "защитные" свойства алитированной поверхности практически не изменялись в течение длительного времени (~140 ч).

Резюмируя результаты исследования алитированных образцов,

можно сделать вывод, что при использовании алитирования для создания барьера на пути проникающего потока водорода необходимо учитывать при температуре выше 1000 К возможность резкого увеличения потока водорода, причем в момент, зависящий как от условий создания алитированного слоя, так и от его предьстории.

В отличие от алитирования при использовании эмалевого покрытия проникающий поток водорода сохраняется практически неизменным на протяжении всего времени экспонирования даже при максимальной температуре, равной 1050 К. Причем, как просто эмалевое покрытие, так и поверхностный барьер, созданный из нанесенной на алитированную поверхность эмали, позволяют уменьшить поток водорода при температуре 1050 К и давлении 98 МПа до значения $Q \approx 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹. Из результатов измерения температурной (кривая IV на рис.3) и временной (кривые III,VI на рис.4) зависимостей потока водорода, продиффундировавшего через стенку образца, следует, что эффект от эмалирования поверхности в исследованном диапазоне температур (кроме температуры 1050 К и при выдержке свыше ~10 ч) примерно таков же, как и при алитировании. При этом "защитные" свойства двойного покрытия определяются наружным эмалевым слоем. Таким образом, видно, что такое двойное покрытие не обладает аддитивным свойством.

Однако вопрос об использовании эмали остается открытым. Во-первых, по истечении ~140 ч экспозиции при 1050 К поверхность эмали была покрыта визуальной различимой сетью трещин, что говорит о необходимости исследования циклической стойкости эмалевого покрытия при многократном повышении и понижении температуры образца и давлении водорода. (Применяемое нами двухслойное эмалирование, по всей видимости, способствовало сохранению герметичности покрытия.) Во-вторых, значительная толщина слоя (~0,5 мм) и практически гарантированная неравномерность покрытия затрудняют использование эмалей для защиты от воздействия водорода плотно сопрягаемых деталей и узлов аппаратуры. Тем не менее использование эмалевого покрытия имеет свои преимущества, связанные с относительной простотой технологии нанесения покрытия и более высокой температуроустойчивостью по сравнению с алитированной поверхностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены проникающие потоки водорода и определены энергии активации процесса проникновения водорода при давлении 98 МПа в диапазоне температур 800 + 1050 К через стенки образцов, выполненных из жаропрочного сплава ЭИ698 с различными защитными покрытиями. Исследована стабильность "защитных" свойств покрытий при давлении водорода 98 МПа и при высокой температуре (1000 К и 1050 К).

1. Показано, что алитирование поверхности сплава ЭИ698 позволяет уменьшить проникновение водорода в ~50 раз, а двухстороннее алитирование - в ~100 раз.

2. Установлено, что при температуре 1050 К и давлении водорода 98 МПа алитированная поверхность сохраняет указанные выше свойства в течение ~10 + 20 ч. После выработки этого ресурса проникающий поток водорода увеличивается в несколько раз. При температуре 1000 К проникающий поток водорода сохранялся неизменным в течение всего времени экспонирования (~140 ч).

3. После оксидирования поверхности образцов, выполненных из сплава ЭИ698, проникновение водорода при давлении 98 МПа уменьшилось в ~7 раз в исследованном диапазоне температур 800 + 1050 К.

4. Нанесение температуроустойчивой эмали ЭВ27-1М на поверхность образцов позволило уменьшить проникновение водорода в условиях эксперимента в ~40 раз. Вопрос об использовании эмали в качестве защитного покрытия может быть решен после проверки циклической стойкости покрытия.

Установленные нами закономерности позволяют надеяться на создание условий, обеспечивающих значительное уменьшение проникновения водорода через стенки мишени. Результаты данного исследования были использованы при разработке и создании газонаполненной мишени^{/20/}, предназначенной для работы с тяжелыми изотопами водорода при высоких давлениях и температурах.

Авторы выражают благодарность Архипову А.П., Кулагину Б.М., Меркулову Д.Г., Соковнину И.С., Шамсутдинову Ш.Г. за помощь в проведении измерений и Антонову В.Н. за подготовку образцов.

Литература

1. Быстрицкий В.М. и др. - ЖЭТФ, 1981, т.80, с.1700-1714.
2. Jones S.E. et al. - Atomkernenergie / Kerntechnik, 1982, v.43, p.179-183.
3. Breunlich W.H. et al. - Muon Catalyzed Fusion, 1987, v.1, p.121-125.
4. Быстрицкий В.М., Возняк Я., Грановский В.Б. и др. - Атомная Энергия, 1988, т.65, с.395-399.
5. Быстрицкий В.М., Возняк Я., Грановский В.Б. и др. - Атомная Энергия, 1988, т.65, с.422-423.
6. Быстрицкий В.М., Грановский В.Б., Желепов В.П. и др. - Атомная Энергия, 1989, т.66, с.413-416.
7. Быстрицкий В.М., Вошедченко Б.М., Грановский В.Б. и др. - Атомная Энергия, 1990, т.69, с.101-102.
8. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир 1964.
9. Черепнин Н.В. Вакуумные свойства материалов. М.: Советское радио, 1966.
10. Аппен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия. Л.: Химия, 1976.
11. Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука, 1987.
12. Быстрицкий В.М. и др. - ПТЭ, N 6, с.27-29.
13. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: ИЛ, 1948.
14. Князев Е.В., Вошедченко Б.М., Ценин А.И. - Металловедение и термическая обработка металлов, 1982, N 5, с.45-47.
15. Князев Е.В. и др. - Металловедение и термическая обработка металлов, 1983, N 2, с.35-36.
16. Morean J., Benard J. - Collog. nat. Centre nat. rech. scient., 1955, N 10, p.83-97.
17. Morean J. - Rev. nickel, 1956, v.22, N 4, p.79-86.
18. Benard J. et al. - Comp. Rend. Acad. Sci., 1958, v.246, p.756-758.
19. Morean J., Benard J. - J. chim. phys. et phys. chim.-biol., 1956, v.53, p.787-796.
20. Архипов А.П., Быстрицкий В.М., Грановский В.Б. и др. - ПТЭ, 1989, N 6, с.47-50.

Рукопись поступила в издательский отдел
14 марта 1991 года.

Быстрицкий В.М. и др.

P13-91-128

Исследование водородопроницаемости защитных покрытий жаропрочного сплава ЭИ698

Измерены проникающие потоки и определены энергии активации процесса проникновения водорода при давлении 98 МПа в диапазоне температур от 800 до 1050 К через стенки образцов, выполненных из жаропрочного сплава ЭИ698 с различными защитными покрытиями: оксидирование, алитирование и эмалирование. Показано, что после оксидирования поверхности образца проникающий поток водорода уменьшился в ~7 раз. Алитирование позволило уменьшить проникновение водорода в ~50 раз, а двухстороннее алитирование в ~100 раз. После нанесения эмали на поверхность образца проникновение водорода уменьшилось в ~40 раз. Исследована стабильность защитных покрытий при давлении водорода 98 МПа и при температурах 1000 и 1050 К.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод авторов

Bystritsky V.M. et al.

R13-91-128

Investigation of Hydrogen Permeability of Protective Coating for High-Temperature Alloy EI698

Permeating fluxes are measured and activation energies are determined for the process of hydrogen permeation at the pressure of 98 MPa in the temperature range from 800 K to 1050 K through the walls of the samples made of high-temperature alloy EI698 with different types of protective coating (oxide coating, enameling, aluminizing). Oxide coating is shown to reduce the hydrogen flux permeation by a factor of ~7. Aluminizing allowed a decrease in hydrogen permeation by a factor of ~50, and double-sided aluminizing decreased it by a factor of ~100. After enameling hydrogen permeation decreased by a factor of ~40. Stability of protective coating at the hydrogen pressure of 98 MPa and at temperatures 1000 K and 1050 K investigated.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1991