

DIFFUSION PARAMETERS OF HYDROGEN IN LOW-ACTIVATION REACTOR STEELS AND THEIR WELDED JOINTS

Zasadnyy T.M.* , Fedorov V.V., Dyomina Ye.V.⁽¹⁾, Prusakova M.D.⁽¹⁾

Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, 5, Naukova St., Lviv, 79601, Ukraine

⁽¹⁾Institute of metallurgy and materials science of RAS,
49, Leninskii Prosp., Moscow, 119991 Russia

Introduction

One of the main problems of the exploitation of nuclear and thermonuclear energy plants is the prevention of leakage of hydrogen and its isotopes into environment. Practically all studied reactor steels have hydrogen permeability exceeding the environmentally safe level and therefore they need and additional protection. In addition, some losses of tritium proceeds through the welded joints. In this work we studied permeability (P), diffusion constant (D), and solubility (S) of hydrogen in low-activation ferrite-martensite and chrome-manganese steels and made the estimation of the leakage of tritium through welded joints in 673-1173 K temperature range.

Results and discussions

Basing on the condition that the leakage of tritium from power plant of 1 MW output should not exceed 1 Ci we calculated that the environmentally safe value of its permeation is $P_{kp} = 2,4 \cdot 10^{-12}$ mole/m·s·Pa^{1/2}. Direct measurements of hydrogen permeability, recalculated afterwards to the tritium permeation (isotopic effect - $P_T / P_H = (m_H / m_T)^{1/2}$, where m is the weight of corresponding isotope) showed, that the Cr12Mn20W steel with different content of alloying elements (W, Ti, Si, C, P3M) satisfies this requirement, whereas the 10Cr9WVA steel needs and additional protection.

Since permeation measurements do not allow distinguishing hydrogen flow through the bulk metal and the welded joint we have proposed the following combined approach. On the basis of measurements of hydrogen permeability of a sample – a membrane with the welded seam – we calculated the permeability of the seam itself, whereas diffusion constant was determined by the method of electric conductivity by the kinetics of the changes in this characteristic in the process of hydrogenation different samples: cut from the bulk metal, from the zone of thermal influence and from the welded seam. The hydrogen solubility was determined as the $S=P/D$ ratio.

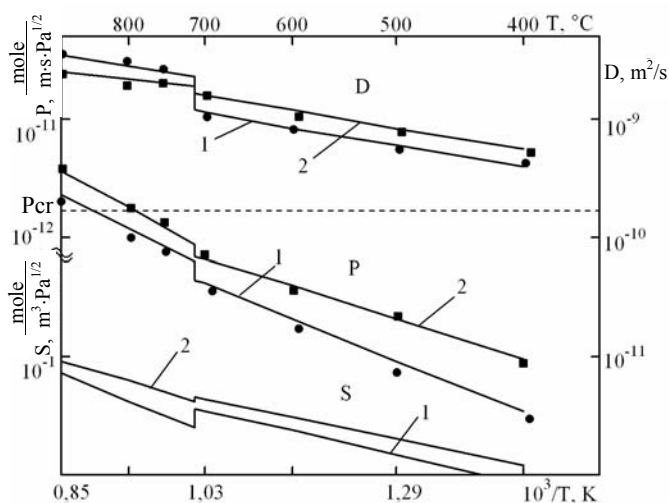


Fig. Diffusion parameters of hydrogen in the 25Cr12Mn20W steel. 1- the bulk material, 2- with welded seam.

We shall illustrate the obtained regularities using the chrome-manganese 25Cr12Mn20W steel (Fe-base, Cr-11,5%, Mn-20,8%, W-2,01%, Si-0,02%, Ti-0,22%, C-0,22%) as an example. The value of hydrogen permeability and diffusion constant we were determining in the same experiment, using volumetric equipment with McLeod's automatic manometer. The welded seam was obtained by the laser welding with the use of LT-5M laser of 2.5 kW output at 5m/min welding rate. As can be seen from the Figure, the presence of the welded seam gives the rise in the hydrogen flow and diffusion constant (polyterms 2). This gives a corresponding rise in hydrogen solubility as well. Since the permeability is the integral characteristics, directly proportional to the area of the sample surface, then, accounting that the area of welded seam is 1/16 of the area of the entire sample, we calculated the hydrogen permeability of the welded joint itself (see Table). However, from the value of D measured by Barrer method (polyterm 2) it is impossible to determine the hydrogen diffusion constant in the welded seam. We have found that

* Факс: 38 (0322) 64-24-27 E-mail: zasadnyy@ipm.lviv.ua

the measurement of hydrogen diffusion constant by

Table. Diffusion parameters of tritium in steels and welded joints under investigation at 873 K

Steel	$P, \frac{\text{mole}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2}}$	$D, \frac{\text{M}^2}{\text{c}}$	$S, \frac{\text{mole}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{1/2}}$
10X9BΦA	$1,12 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
10X9BΦA welded seam	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$
10X12Γ20B	$7,78 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
10X12Γ20B welded seam	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$9,72 \cdot 10^{-3}$
25X12Γ20B	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$
25X12Γ20B welded seam	$8,09 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$

permeation and electric conductivity methods correlate well for the bulk metal. Therefore we applied the techniques based on the proportionality of the changes in electric resistance and concentration of absorbed gas for determination of D in the welded seam as well.

The observed 1st type change of phases at 980 K is stipulated by the $\alpha \rightarrow \beta$ transformation in the manganese-enriched micro-regions (Fe₃Mn). Similar studies have been performed for other reactor steels as well. The calculated on the basis of obtained data values of P, D and S for tritium in welded seam and in bulk material are given in the Table. The diffusion constant and solubility of tritium in the welded seam was found to exceed these characteristics of the bulk metal by one or even by two orders, respectively.

Conclusions

A new methodological approach to the measurements of diffusion parameters of hydrogen and its isotopes in welded joints has been developed, which for the first time allowed obtaining values of permeability, diffusion constant and solubility of tritium at 673–1173 temperature range.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДОРОДА В МАЛОАКТИВИРУЕМЫХ РЕАКТОРНЫХ СТАЛЯХ И ИХ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Засадный Т.М. *, Федоров В.В., Демина Е.В.⁽¹⁾, Прусакова М.Д.⁽¹⁾

Физико-механический институт НАН Украины,
ул. Научная 5, Львов, 79601 Украина

⁽¹⁾ Институт металлургии и материаловедения РАН,
Ленинский пр. 49, Москва, 119991 Россия

Введение

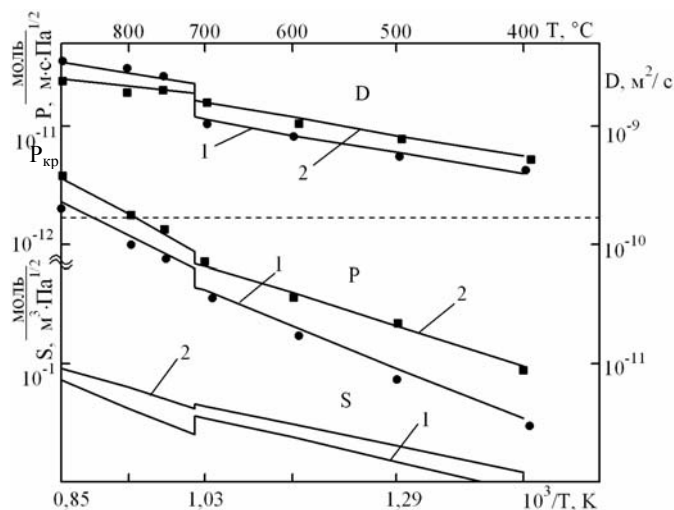
Одна из основных проблем эксплуатации атомных и термоядерных энергетических установок – это предотвращение потерь водорода и его изотопов в окружающее пространство. Практически все исследуемые реакторные стали имеют водородопроницаемость превышающую экологически безопасный уровень и поэтому нуждаются в дополнительной защите. Кроме того, наибольшие потери трития происходят через сварные соединения. В настоящей работе исследованы проницаемость P , коэффициент диффузии D , растворимость S водорода в малоактивируемых ферритно-мартенситных и хромомарганцевых сталях и впервые сделана оценка потерь трития через сварные соединения в интервале температур 673-1173 К.

Результаты и обсуждение

Исходя из условия, что потери трития из энергетической установки мощностью 1 МВт не должна превышать 1 Кюри в день, нами рассчитано, что экологически безопасный уровень его проникания равен $P_{кр} = 2,4 \cdot 10^{-12}$ моль/м²·с·Па^{1/2}. Непосредственные измерения водородопроницаемости, которые затем пересчитывались на проницаемость трития (изотопический эффект - $P_T / P_H = (m_H / m_T)^{1/2}$, где m - масса соответствующего изотопа) показали, что сталь X12Г20В с различным содержанием легирующих элементов (W, Ti, Si, C, PЗМ) удовлетворяет этому требованию, а сталь 10Х9ВФА нуждается в дополнительной защите.

Поскольку методом проникания нельзя разделить величину потока водорода через основной металл и сварной шов, нами предложен комбинированный подход, состоящий в следующем. На основании измерения водородопроницаемости образцов мембраны со сварным швом рассчитывали проницаемость самого шва, а коэффициент диффузии водорода определяли методом

электропроводности по кинетике изменения



этой характеристики в процессе

Рис. Диффузионные параметры водорода в стали 25X12Г20В. 1- исходная, 2-со сварным швом.

наводороживания соответственно для образцов, вырезанных из основного металла, зоны термического влияния и сварного шва. Растворимость водорода определяли по соотношению $S=P/D$.

Полученные закономерности проиллюстрируем на примере хромомарганцевой стали 25X12Г20В (Fe-осн., Cr-11,5%, Mn-20,8%, W-2,01%, Si-0,02%, Ti-0,22%, C-0,22%). Значение водородопроницаемости и коэффициента диффузии определяли в одном эксперименте, используя объеметрическую аппаратуру с автоматическим манометром Мак-Леода. Сварной шов получали лазерным свариванием с помощью лазера ЛТ-5М мощностью 2,5 кВт и скоростью сваривания 5 м/мин. Как видим (рис.) наличие сварного шва приводит к повышению величины потока и коэффициента диффузии водорода (полетермы 2). Соответственно увеличивается и

растворимость. Поскольку проницаемость является интегральной характеристикой, прямопропорциональной площади поверхности образца, то учитывая, что площадь сварного шва соотносится с площадью образца как 1/16, нами рассчитана водородопроницаемость самого сварного шва (см. табл.).

Таб. Диффузионные параметры трития в исследуемых сталях и сварных соединениях при 873 К

Сталь	$P, \frac{\text{моль}}{\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}^{1/2}}$	$D, \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	$S, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{Па}^{1/2}}$
10Х9ВФА	$1,12 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$
10Х9ВФА сварной шов	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$
10Х12Г20В	$7,78 \cdot 10^{-13}$	$7,5 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$
10Х12Г20В сварной шов	$2,34 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$9,72 \cdot 10^{-3}$
25Х12Г20В	$1,42 \cdot 10^{-13}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$
25Х12Г20В сварной шов	$8,09 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,39 \cdot 10^{-3}$

Однако из данных измерения D методом Бэррера (политерма 2) нельзя определить коэффициент диффузии водорода в сварном шве. Нами установлено, что измерения коэффициента диффузии водорода методами проникания и электропроводности хорошо

согласуются для основного металла. Поэтому для определения D в сварном шве мы также применили методику, основу которой положена пропорциональность между изменением электросопротивления и концентрацией внедренного газа.

Наблюдаемый фазовый переход 1-го рода при 980 К обусловлен $\alpha \rightarrow \beta$ превращением в обогащенных марганцем микрообластях (Fe₃Mn). Аналогичные исследования проведены и для других реакторных сталей.

Рассчитанные на основании полученных данных значения P, D и S трития для сварного шва и основного металла приведены в таблице. Установлено, что коэффициент диффузии и растворимость трития в сварном шве превышают эти же характеристики для основного металла на один и почти на два порядка соответственно.

Выводы

Предложен новый методологический подход к измерению диффузионных параметров водорода и его изотопов в сварных соединениях, что позволило впервые получить численные значения проницаемости, коэффициента диффузии и растворимости трития в сварных соединениях малоактивируемых реакторных сталей в области температур 673-1173 К..