

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛЬЮ

*Е. А. Денисов, Т. Н. Компаниец, И. В. Шикин, Александр А. Юхимчук*

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета  
dr\_livse@mail.ru

*В работе было исследовано влияние термообработки на процессы взаимодействия водорода с российской ферритно-мартенситной сталью RUSFER-EK-181. Исследования проводились методом термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). На основании анализа результатов экспериментов с привлечением литературных данных по структуре ферритно-мартенситных сталей, можно сделать предположение, что мартенсит и карбиды легирующих элементов и/или мелкозернистый цементит – это основные структурные фазы, отвечающие за захват водорода. После нормализации (прогрев при 1000 °С и охлаждение до комнатной температуры) образец стали имеет практически мартенситную структуру, в которой достаточно хорошо растворяется водород. При прогреве до температур порядка 500 °С начинают выделяться карбиды легирующих элементов и/или мелкозернистый цементит, которые захватывают водород, а мартенсит частично переходит в феррит, в котором растворимость водорода существенно меньше, чем в мартенсите. При дальнейшем нагревании зерна карбидов и цементита начинают укрупняться, что сказывается на захвате водорода. В итоге, после прогрева сорбция водорода ферритно-мартенситной сталью уменьшается.*

### Введение

Выбор материалов для первой стенки и дивертора является одной из основных проблем при проектировании и строительстве термоядерных реакторов. Конструкционные материалы для реакторов следующего поколения (например, ДЕМО) будут существенно отличаться от тех, что используются в проекте ИТЕР. Высокие температуры и большие нейтронные потоки накладывают жесткие условия на конструкционные материалы для ДЕМО. Рабочие температуры в ДЕМО (650–700 °С) будут существенно выше, чем в ИТЭР (300–550 °С), что требует хорошей теплопроводности материалов, а большие нейтронные потоки будут приводить к их распуханию. Поэтому предпочтение отдается металлам с объемноцентрированной решеткой, что позволит избежать чрезмерных изменений объема при нейтронном облучении.

Из-за больших нейтронных потоков для ДЕМО нужны материалы, в которых не образуется долгоживущих радиоактивных изотопов. Это необходимо как для безопасности реактора, так и для уменьшения затрат при утилизации и захоронении отходов. С точки зрения наведенной радиоактивности шесть

химических элементов рекомендованы для применения в конструкционных материалах для реакторов следующего поколения (C, Si, Ti, Fe, Cr, V). Это накладывает существенные ограничения на химический состав сталей.

Кроме того, в результате ядерных  $n \rightarrow \alpha$  и  $n \rightarrow p$  реакций в материалах будут нарабатываться огромные (до 1000 атом и более) концентрации гелия и водорода, что требует тщательного изучения зависимости свойств материалов для ДЕМО от концентрации этих примесей [1].

Вместо аустенитных сталей, использующихся в ИТЕР, в ДЕМО предполагается использовать ферритно-мартенситные стали, так как у этих сталей большие теплопроводность и теплоемкость, меньший коэффициент термического расширения, и они меньше подвержены набуханию под действием нейтронного облучения. Все эти свойства должны повысить работоспособность конструкций из этих сталей в условиях больших тепловых и нейтронных потоков.

Для термоядерных реакторов следующего поколения в ряде стран разработаны новые мало активируемые ферритно-мартенситные стали [2–5]. В составе этих сталей легко активируемые элементы Mo и Nb заменены слабо активируемыми Ta и W. В России также создана мало активируемая ферритно-мартенситная сталь RUSFER-EK-181 (Fe – 12Cr – 2W – V – Ta) [3]. Ее термомеханические характеристики несколько лучше, чем у стали Еврофер-97 [6].

Ферритно-мартенситные стали широко исследуются, однако, эти исследования в основном касаются механических свойств в разных температурных условиях, при разных режимах отжига и после облучения потоками частиц [2, 7, 8]. Исследований поведения водорода в ферритно-мартенситных сталях весьма мало и они осложняются тем, что в зависимости от термообработки сталь может иметь разный фазовый состав: соотношение феррита, аустенита, мартенсита и цементита может варьироваться в широких пределах. Это должно приводить к изменению характера взаимодействия стали с водородом, так как известно, что разные фазы по разному сорбируют водород. Например, коэффициент диффузии водорода в ферритной фазе примерно в 5 раз больше, чем в аустенитной, а растворимость водорода наоборот в аустенитной фазе почти в 25 раз выше, чем в ферритной [9].

В данной работе исследована сорбция водорода сталью RUSFER-EK-181 после различных режимов термообработки. Такое исследование представляет безусловный интерес с точки зрения выявления роли различных фаз в процессах сорбции-десорбции водорода ферритно-мартенситными сталями.

## Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты из стали RUSFER-EK-181 толщиной 0,2 мм, длиной 40 мм и шириной 2 мм.

Для исследования кинетики взаимодействия образцов с водородом использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС). Состав адсорбируемых и десорбируемых газов регистрировался масс-спектрометрически.

Температура образца измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной в центре образца. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления  $10^{-7}$  Торр. Перед каждым экспериментом (если это не оговорено особо) производился первоначальный нагрев образца до температуры  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , образец выдерживался при температуре  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении  $1800\text{ с}$  и охлаждался до комнатной температуры в течение  $\sim$  минут. Затем производился прогрев образца при различных температурах и временах выдержки в ходе, которого, как мы предполагаем, изменялась структура материала образца и при различных условиях сорбции водорода (варьировались температура, давление и время сорбции) образец насыщался водородом. После окончания сорбции образец охлаждался до комнатной температуры, и из камеры с образцом водород откачивался до давления порядка  $10^{-7}$  Торр. Затем производился нагрев образца до температуры  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , образец выдерживался при температуре  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении  $1800\text{ с}$  (спектр выделения водорода фиксировался масс-спектрометром при непрерывной откачке). Многократное повторение циклов нормализация-прогрев не приводило к существенному изменению спектра термовыделения водорода при одинаковых параметрах прогрева и сорбции.

## Результаты и обсуждение

При нагреве образца со скоростью  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$  выделение водорода происходило в интервале от  $50$  до  $300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем сигнал масс-спектрометра, соответствующий молекулярному водороду, спадал практически до уровня фона. При высоких температурах ( $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) снова наблюдалось увеличение выделения водорода, которое не зависело от исследуемого объекта и было связано с десорбцией водорода из держателей образца и деталей установки. В связи с этим мы будем рассматривать спектры термовыделения водорода только в интервале температур от комнатной до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Спектр термовыделения водорода (рис. 1 кривая 1), полученный после нормализации образца, приводящей к образованию мартенситной структуры [10, 11], имеет максимум при температуре  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  и небольшое плечо при температуре около  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Уже  $5\text{ с}$  прогрева при  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводят к исчезновению максимума при  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при этом состояние, соответствующее плечу на первом спектре, остается практически неизменным, и появляется новое более высокотемпературное состояние. В спектрах (рис. 1 кривые 3, 4), полученных после более длительного прогрева образцов, наблюдается дальнейшее уменьшение десорбции водорода. Известно, что с увеличением времени прогрева образца при  $720\text{ }^{\circ}\text{C}$  мартенсит частично переходит в феррит [11]. По данным работы [12], растворимость водорода в стали уменьшается при переходе от мартенситной структуры к ферритной. Следовательно, можно предположить, что мартенситная структура – это одна из фаз в ферритно-мартенситной стали, захватывающая водород.

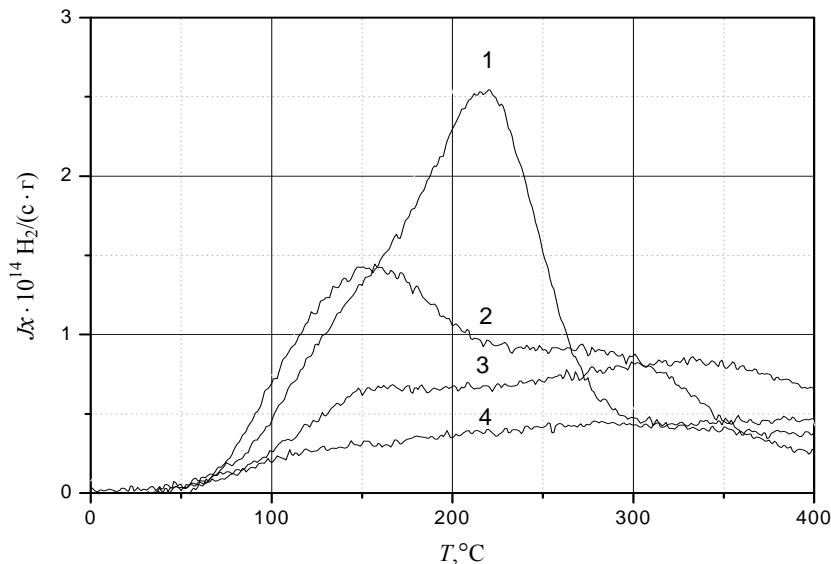


Рис. 1. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 с различными по времени прогревами при 720 °С: 1 – без отжига; 2 –  $t_2$  – 5 с; 3 –  $t_3$  – 6 мин; 4 –  $t_4$  – 180 мин. Сорбция водорода при температуре 500 °С;  $t$  = 30 мин, давление водорода 40 Торр

Другой причиной уменьшения десорбции водорода может быть то, что отжиг при 720 °С изменяет состояние поверхности образца, например, в результате сегрегации углерода на ней, что может приводить к уменьшению скорости адсорбции водорода. Чтобы проверить это предположение был проделан эксперимент, суть которого заключается в следующем: после прогрева при 1000 °С образец охлаждался до 720 °С и выдерживался 6 мин, и только затем охлаждался до комнатной температуры. После этого проводилась стандартная сорбция водорода при 500 °С. В результате была получена кривая 1 (рис. 2), совпадающая со спектром выделения водорода из образца, подвергнутого лишь нормализации (рис. 2, кривая 2). Таким образом, прогрев при 720 °С до и после охлаждения до комнатной температуры образца прогретого при 1000 °С приводят к разным результатам. Из этого эксперимента следует, что изменение спектра термовыделения водорода связано не с сегрегацией примесей в процессе прогрева, а, скорее всего, является результатом изменений мартенситной структуры при прогреве при 720 °С.

Сложный пик, наблюдаемый на кривых 1, 2, 3 (рис 3) после сорбции водорода при различных температурах, свидетельствует о наличии нескольких состояний, в которые сорбируется водород. В данной работе мы исследовали только два из наблюдавшихся состояний с максимумами выделения водорода при  $T \sim 150$  °С и  $\sim 200$  °С. Третье состояние с максимумом выделения водорода при температуре  $\sim 300$  °С наблюдалось не всегда, и воспроизводимость результатов была не всегда хорошей.

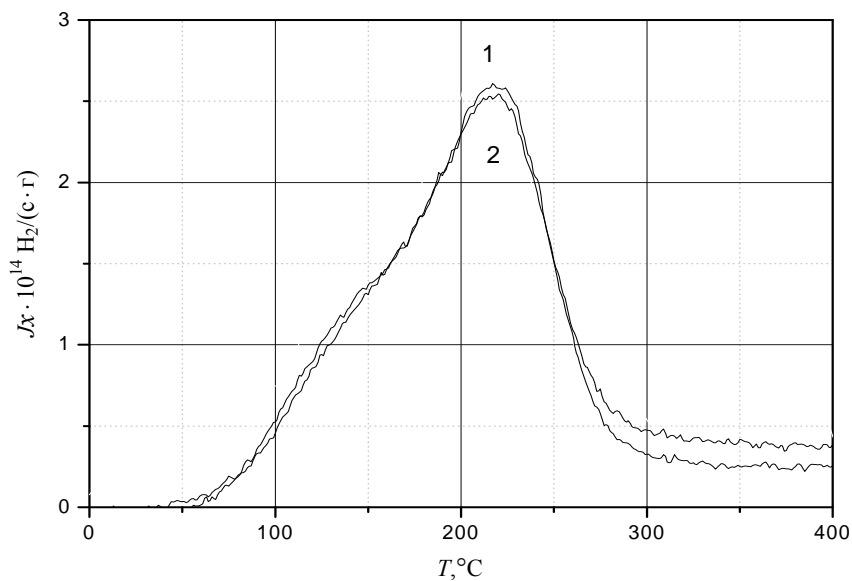


Рис. 2. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181: 1 – образец прогрет при 1000 °С и охлажден до комнатной температуры; 2 – после прогрева до 1000 °С образец охлажден до 720 °С выдержан в течение 6 мин при этой температуре и охлажден до комнатной температуры. Сорбция водорода при температуре 500 °С,  $t = 30$  мин,  $p = 40$  Торр

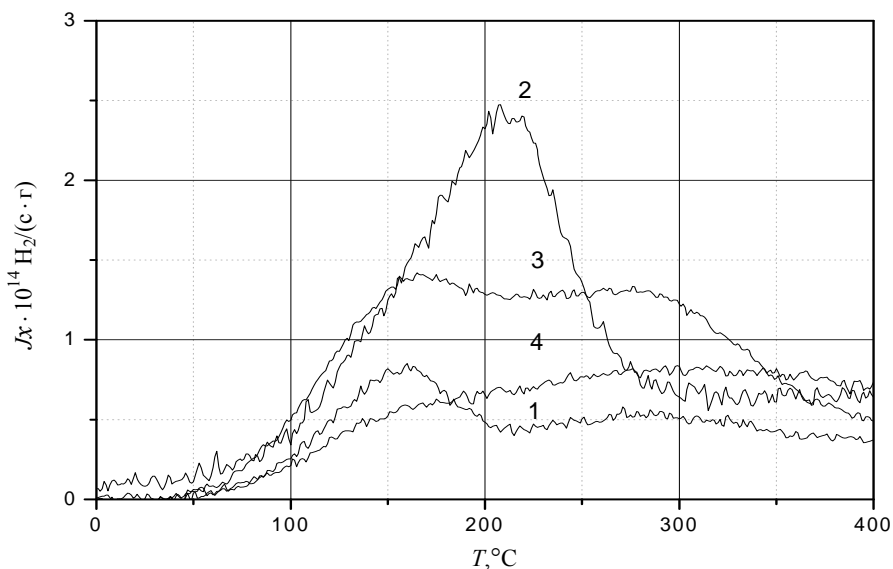


Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода в течение  $t = 30$  мин при  $p = 40$  Торр и различной температуре: 1 – 400 °С; 2 – 500 °С; 3 – 600 °С; 4 – 660 °С

Как известно [13], при отжиге по границам и внутри мартенситных реек выпадают карбиды и мелкозернистый цементит, распределенный в ферритной матрице, увеличение зерен которого зависит от температуры и времени отжига. Можно предположить, что захват водорода происходит на зернах карбидов и мелкозернистого цементита, так как его растворимость в феррите значительно меньше, чем в мартенсите [14]. Во время сорбции водорода при повышенных температурах также могут выделяться карбиды и мелкозернистый цементит. Таким образом, по нашему мнению, после прогрева до 1000 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры и прогрева при промежуточных температурах в ферритно-мартенситной стали присутствуют два основных состояния, захватывающие водород: одно – мартенсит, другое – карбиды и/или мелкозернистый цементит. Для уточнения этих предположений нужны подробные структурные исследования.

Для выяснения вопроса о том, какое из состояний связано с сорбцией водорода в мартенсите был проведен следующий эксперимент: образец ферритно-мартенситной стали был нагрет до температуры  $T = 1000$  °С со скоростью 1 °С/с, выдержан при этой температуре 30 мин, далее образец охлаждался до температуры  $T = 500$  °С, и экспонировался в водороде при  $p = 40$  Торр в течение 30 мин. В результате нагрева при  $T = 1000$  °С сталь имеет аустенитную структуру, а за время охлаждения до 500 °С, по крайней мере, часть аустенита перешла в мартенсит. Т. е. во время сорбции водород захватывался, как в аустенитную, так и в мартенситную фазу. При остывании образца после сорбции с 500 °С до комнатной температуры аустенитная фаза, по-видимому, переходит в мартенситную. По данным работы [13] для образования ферритной фазы нужны очень маленькие скорости охлаждения ( $\sim 50$  С/ч). В результате термодегазации была получена кривая (рис. 4, кривая 1), характеризующая выход водорода только из мартенситной структуры. В отличие от обычной сорбции водорода при  $p = 40$  Торр,  $T = 500$  °С и  $t = 30$  мин на образцах, прошедших нормализацию (рис. 4, кривая 2), в проделанном эксперименте не образовывались карбиды и/или мелкозернистый цементит, так как для его образования необходим прогрев мартенситной структуры, образовавшейся в процессе нормализации. По данным работы [14] начало зарождения карбидов можно заметить уже после часового отжига мартенситной структуры при 300 °С, а отжиг в течение часа при 500 или 780 °С приводит к более интенсивному образованию и укрупнению карбидов. Кривая выхода водорода из мартенситной структуры (рис. 4, кривая 1) имеет максимум при температуре порядка 130 °С, что примерно соответствует температуре, при которой наблюдается «плечо» на рис. 4. (кривая 2). Более явно это «плечо» заметно на кривых, приведенных на рис. 2.

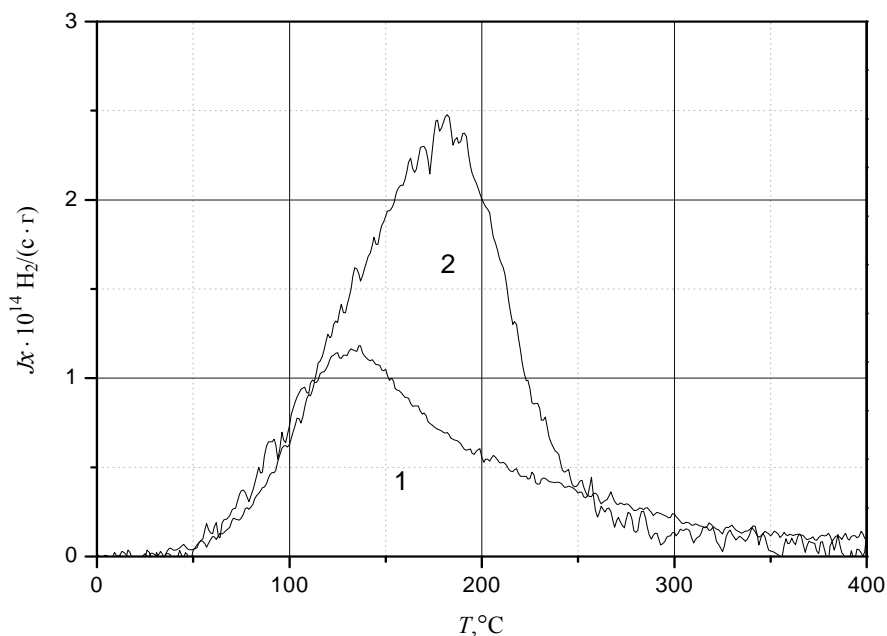


Рис. 4. Кривые термовыделения водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода при  $p = 40$  Торр и  $t = 30$  мин. Условия сорбции: 1 – после прогрева при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  образец охлажден до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и произведена сорбция водорода; 2 – после прогрева при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  образец охлажден до комнатной температуры, а затем нагрет до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и произведена сорбция водорода

Результаты этого эксперимента, по-видимому, указывают на то, что состояние с максимумом при  $T \sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  – это водород, растворенный в мартенситной фазе. Что касается состояния с максимумом выделения при  $T \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , то, скорее всего, это водород, захваченный карбидами и/или мелкозернистым цементитом.

Рассмотрим термовыделение водорода из образцов после нормализации с последующей различной по времени сорбцией при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 5).

Движение суммарного максимума в сторону увеличения температур с ростом времени сорбции водорода можно объяснить разным насыщением двух состояний с течением времени: первое насыщается быстрее, второе – медленнее. Другим объяснением может быть то, что при более длительной сорбции образуется больше карбидов и/или мелкозернистого цементита, которые в свою очередь больше сорбируют водород.

Из экспериментов с различными температурами прогрева видно, что при прогреве в интервале температур  $625\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 6, кривые 3, 4, 5) наблюдается уменьшение выделения водорода. По-видимому, это связано с тем, что мартенсит при этих температурах частично переходит в феррит, в котором растворимость водорода мала, и происходит изменение состава и размеров зерен карбидов и цементита. Таким образом, при отжиге сорбционные свойства ферритно-мартенситной стали изменяются в сторону уменьшения накопления водорода

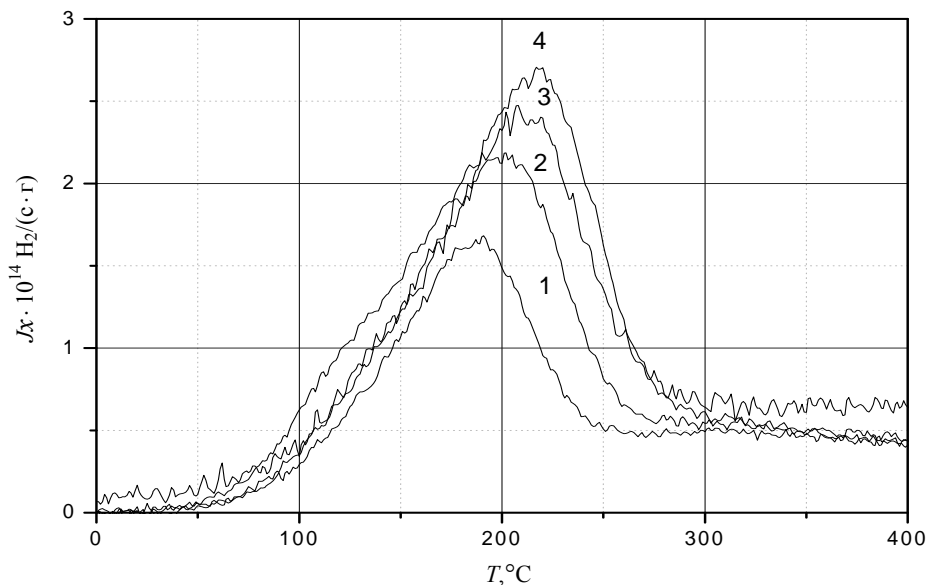


Рис. 5. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 после сорбции водорода при температуре 500 °С,  $p = 40$  Торр и различном времени сорбции: 1 –  $t_1 = 5$  мин; 2 –  $t_2 = 15$  мин; 3 –  $t_3 = 30$  мин; 4 –  $t_4 = 60$  мин

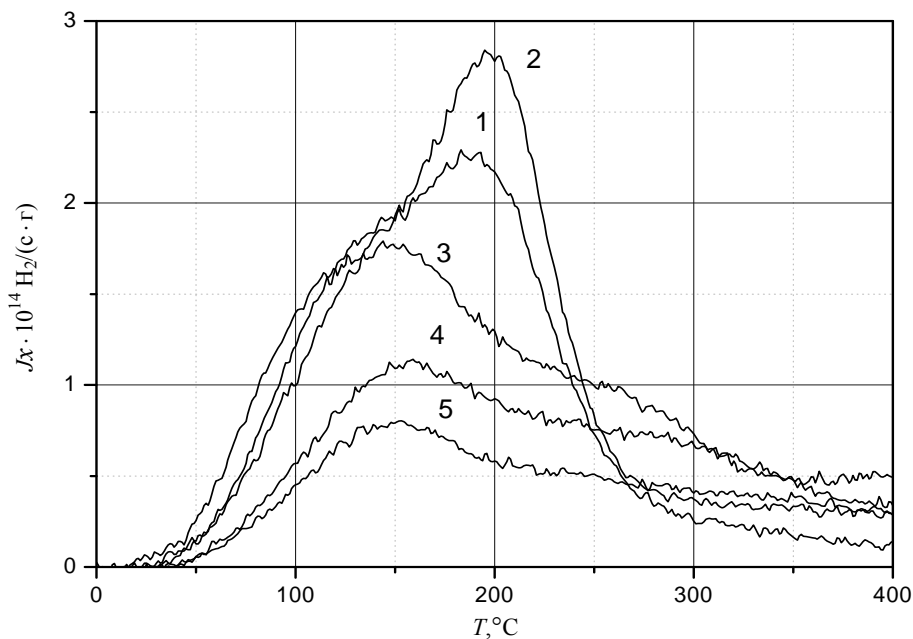


Рис. 6. Термовыделение водорода из образцов RUSFER-EK-181 с прогревом в течение 6 мин при различной температуре после стандартной нормализации: 1 – без прогрева; 2 – 500 °С; 3 – 625 °С; 4 – 650 °С; 5 – 720 °С. Сорбция водорода при температуре 500 °С,  $t = 30$  мин,  $p = 40$  Торр



## Выводы

Исследовано влияние термообработки на сорбционные свойства ферритно-мартенситной стали RUSFER-EK-181. Показано, что количество водорода, выделяющегося при нагреве образцов, и характер спектра термовыделения зависят как от температуры предварительного прогрева, так и от температуры сорбции водорода, что связано, по-видимому, с изменениями структуры ферритно-мартенситной стали при различных режимах термообработки. Высказано предположение, что основными структурными составляющими, отвечающими за захват водорода в стали RUSFER-EK-181, являются мартенсит и карбиды и/или мелкозернистый цементит. Для подтверждения этого предположения нужны дальнейшие более подробные исследования, в том числе и структурные.

Авторы благодарят проф. В. М. Чернова за предоставление образцов стали RUSFER-EK-181.

## Список литературы

1. Юхимчук А. А. Актуальные задачи тематики «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 49–55.
2. Shaojun Liu, Qunying Huang, Chunjing Li, Bo Huang. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // Fusion Engineering and Design. 2009. Vol. 84. P. 1214–1218.
3. Леонтьева-Смирнова М. В. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // Перспективные материалы. 2006. Вып. 6. С. 40–44.
4. Schäublin Robin, Henry Jean, Dai Yong. Helium and point defect accumulation: (i) microstructure and mechanical behaviour // Comptes Rendus Physique. 2008. Vol. 9. P. 389–400.
5. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next generation reactors // Journal of Nuclear Materials. 2007. Vol. 371. P. 37–52.
6. Chernov V. M., Leonteva–Smirnova M. V., Potapenko M. M. et al. Structural materials for fusion power reactors – the RF R & D activities // Nucl. Fusion. 2007. Vol. 47. P. 1–10.
7. Panin A. V., Chernov V. M., Leontieva–Smirnova M. V., Melnikova E. A. Strengthening of the RAFMS Rusfer – EK181 through nanostructuring surface layers // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 386–388. P. 466–470.
8. Li Y. F., Nagasaka T., Muroga T., Huang Q. Y., Wu Y. C. Effect of thermal ageing on tensile and creep properties of JLF-1 and CLAM steels // Journal of Nuclear Materials. 2009. Vol. 386–388. P. 495–499.
9. Zakroczymski T., Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. P. 2701–2713.
10. Esteban G. A., Perujo A., Douglas K., Sedano L. A. Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel ORTIFER-IVb // J. N. M. 2000. Vol. 281. P. 34–41.

11. Leont'eva–Smirnova M. V. et al. Investigation of heat treatment conditions on the structure of 12 % chromium reduced activation steels // J.N.M. 2002. Vol. 307–311. P. 466–470.
12. Parvathavarthini N. et al. Studies on hydrogen permeability of 2,25 % Cr–1 % Mo ferritic steel correlation with microstructure // J.N.M. 2001. Vol. 288. P. 187–196.
13. Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer 97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling // J.N.M. 2002. Vol. 307–311. P. 479–483.
14. Hurtado Norena C., Bruzzoni P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9 % Cr–1 % Mo steel. Materials Sci.&Eng. A 527. 2010. P. 410–416.

## **STUDIES OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON SORPTION-DESORPTION PROPERTIES OF FERRITE-MARTENSITE STEEL**

*A. A. Yukhimchuk, I. V. Shikin, E. A. Denisov, T. N. Kompaniets*

Saint.-Petersburg State University, Physical Faculty  
dr\_livse@mail.ru

*The effects of thermal treatment on the processes of hydrogen interaction with Russian ferrite-martensite steel RUSFER-EK-181 has been investigated. The studies were performed by means of thermal programmed desorption technique. On the basis of experimental results and data on the structure of ferrite-martensite steels available in literature is possible to conclude that martensite and carbides and/or fine-grained cementite are the main structural phases absorbing hydrogen. The sample of steel has almost entirely martensite structure after normalization (austenizing at 1000 °C and fast cooling to room temperature) where hydrogen dissolves sufficiently well. In the course of annealing at 500 °C precipitation of carbides of alloying elements and/or the fine-grained cementite occur, hydrogen is trapped on its grain boundaries, and martensite is partially transforming into ferrite, which dissolves hydrogen considerably lower in comparison to martensite. Carbides and cementite grains grow in size during further annealing affecting hydrogen trapping, and martensite is transforming to ferrite. As a result hydrogen sorption in ferrite-martensite steel decreases after annealing.*