

## НАКОПЛЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА В ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ РУСФЕР-ЭК-181

*Е. А. Денисов<sup>1</sup>, Т. Н. Компаниец<sup>1</sup>, М. А. Мурзинова<sup>2</sup>, Алекс. А. Юхимчук<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

<sup>2</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

В работе изучалось влияние термообработки на процессы взаимодействия водорода с российской ферритно-мартенситной сталью РУСФЕР-ЭК-181. Исследования проводились методом термодесорбционной масс-спектрометрии. На основании анализа результатов экспериментов с привлечением данных по структуре ферритно-мартенситных сталей, имеющихся в литературе, можно сделать предположение, что выделение мелких карбидов приводит к существенному увеличению сорбции водорода. В работе так же проводилось численное моделирование процессов переноса водорода в стали.

### Введение

В связи с проектированием термоядерных энергетических реакторов (ДЕМО, ПРОТО) [1–4] возникает необходимость в новых конструкционных материалах иного типа, чем те, которые используются в проекте строящегося термоядерного реактора ИТЭР. Новые материалы должны работать при более высоких температурах и выдерживать большие нейтронные потоки и дозы. Предпочтение отдается конструкционным материалам с объемно-центрированной кубической решеткой, что позволит избежать чрезмерных изменений объема под нейтронным облучением. Большие нейтронные потоки и дозы могут приводить к существенной наведенной радиоактивности, поэтому набор элементов, пригодных для создания материалов для таких реакторов весьма ограничен. Современные малоактивируемые ферритно-мартенситные стали обладают объемно-центрированной кубической решеткой, что делает их весьма перспективными материалами для таких реакторов.

Главными преимуществами ферритно-мартенситных сталей являются их высокая теплопроводность, малый коэффициент термического расширения, высокое сопротивление распуханию, низкая скорость радиационной ползучести и относительно невысокий уровень наведенной активности. Немаловажна и их относительная дешевизна по сравнению со стоимостью сталей аустенитного класса.

В результате ( $n, \alpha$ ) и ( $n, p$ ) реакций, в материалах будут накапливаться огромные (до 1000 атом и более) концентрации гелия и водорода. При этом происходит изменение (в основном – деградация) физико-механических свойств металлов, что требует изучения свойств этих материалов при таких концентрациях примесных газообразных элементов [5].

Это выдвигает на первый план задачу исследования процессов взаимодействия водорода с перспективными ферритно-мартенситными сталями, которые должны работать при дозах не менее чем  $\sim 100\text{--}200$  сна, температурах  $300\text{--}700$  °С и при очень высоких концентрациях гелия и водорода. Следует также отметить, что имеющиеся ферритно-мартенситные стали пока еще не полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам для реактора ДЕМО, особенно в отношении их механических свойств. Для улучшения комплекса механических свойств варьируют режимы термической и поверхностной упрочняющей обработки [6–13]. Происходящие при этом изменения структуры сталей (фазового состава, дисперсности фаз и т. д.) могут привести и к изменению процессов сорбции водорода. Поэтому представляется актуальным оценить влияние условий термической обработки на сорбцию водорода во взаимосвязи со структурными изменениями, протекающими при различных температурах. На сегодняшний день процессы взаимодействия водорода с ферритно-мартенситными сталями изучены совершенно недостаточно [1, 6–8]. Исследования поведения водорода в ферритно-мартенситных сталях осложняются тем, что в зависимости от условий термообработки сталь может иметь разный фазовый состав: соотношение феррита, аустенита, мартенсита и карбидов может варьироваться в широких пределах, также как и дисперсность структурных составляющих [9].

В данной работе исследована сорбция водорода сталью РУСФЕР-ЭК-181 после различных режимов термообработки. Такие исследования, несомненно, ценны с точки зрения получения новой информации о влиянии структурно-фазового состава стали на способность сорбировать водород, что необходимо для дальнейшей оценки стали РУСФЕР-ЭК-181 как кандидатного материала для термоядерных реакторов нового поколения.

### Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты из стали РУСФЕР-ЭК-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-спектрометром. Температура образца измерялась с помощью хромель-алюмелевой или вольфрам-вольфрам-рениевой термопары, приваренной в центре образца. Образец помещался в вакуумную камеру, которая затем откачивалась до давления  $10^{-7}$  Торр. Перед каждым экспериментом образец нагревали до температуры  $1000$  °С со скоростью  $1$  °С/с [10], выдерживали при  $1000$  °С в течение 30 мин. и охлаждали со скоростью  $1\text{--}3$  °С/с до комнатной температуры, что близко к скорости охлаждения массивных образцов на воздухе. Такая обработка обеспечивала во-первых, удаление из образца и с его поверхности имеющегося водорода, и, во-вторых, формирование одинаковой во всех случаях исходной структуры стали. Данный режим обработки соответствует условиям закалки стали ЭК-181,

которая выполняется при проведении традиционной термической обработки, включающей выдержку при 1050–1100 °С в течение 1 часа, охлаждение в воде или на воздухе и отпуск при 720 °С в течение 3 часов [11–13], и незначительно скорректирован с учетом малой толщины исследуемых образцов. Согласно [11, 12], после выдержки при 1050–1100 °С и охлаждения на воздухе в стали ЭК-181 образуется мартенсит<sup>1</sup> и небольшое количество карбидов, которые выделяются в процессе самоотпуска. Возможно присутствие  $\delta$ -феррита ( $\leq 5\%$ ) [11] и прослоек остаточного аустенита [13]. Микроструктура образцов, использованных в данных экспериментах, после выдержки при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждения в вакууме, представлена на рис. 1. В теле исходных зерен аустенита наблюдаются пакеты мартенситных пластин, границы которых декорированы дисперсными карбидами. Следовательно, выполненная обработка обеспечивает формирование микроструктуры, близкой к той, которую наблюдают после закалки массивных образцов [11].

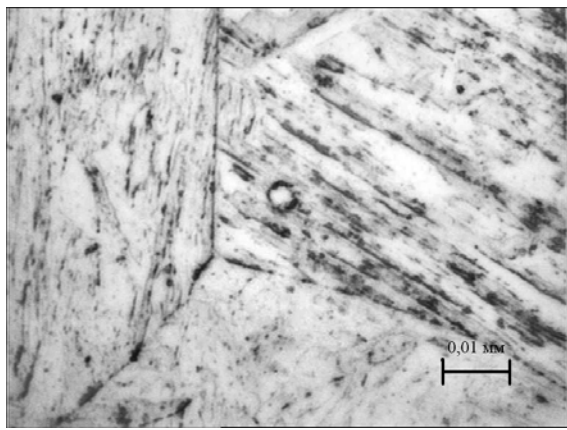


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-181 (лента толщиной 0,2 мм) после выдержки при 1000 °С в течение 30 мин и охлаждения в вакууме (Оптическая металлография)

Закаленные образцы подвергали отпуску и насыщали водородом при 24 °С и давлении 40 торр в течение четырех часов. Температуру отпуска ( $T_{\text{отп}}$ ) изменяли от 120 до 720 °С, длительность отпуска составляла 30 мин. После окончания сорбции камеру откачивали до давления  $10^{-7}$  Торр. Затем производили линейный нагрев каждого образца до температуры 1000 °С со скоростью 1 °С/с (спектр выделения водорода фиксировали масс-спектрометром при непрерывной откачке), образец выдерживали при температуре 1000 °С в течение 30 мин.

---

<sup>1</sup> Операцию термической обработки стали ЭК-181, включающую выдержку при 1050–1100 °С и охлаждения на воздухе в литературе называют как «нормализацией», поскольку охлаждение с температуры существования аустенита проводится на воздухе, так и «закалкой», поскольку после такой обработки в этой стали аустенит претерпевает мартенситное превращение. Термин «закалка», на наш взгляд, является более точным и используется далее в тексте статьи.

и охлаждали до комнатной температуры. Образцы выдерживали многократное повторение циклов обработки (закалка – отпуск – сорбция – десорбция) без существенного изменения спектра термовыделения водорода при одинаковых параметрах отпуска 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 потока водорода, которое не зависело от исследуемого объекта и связано с десорбцией водорода с держателей и деталей установки. В связи с этим, мы будем рассматривать спектры термовыделения водорода до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Рассмотрим, как влияет температура отпуска на спектры термовыделения водорода, сорбированного при комнатной температуре (рис. 2, 3). Экспериментальные спектры условно разделены на три группы. Первая группа спектров термовыделения водорода (рис. 2) получена с образцов, которые подвергали отпуску при температурах ( $T_{\text{отп}}$ ) от  $120$  до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуры низкого отпуска). В эту же группу входит спектр термовыделения с исходного закаленного образца (кривая 1). Вторая группа включает спектры, полученные с образцов, отпущенных при  $T_{\text{отп}} = 400\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуры среднего отпуска) и третья – с образцов, отпущенных при  $T_{\text{отп}} = 600\text{--}720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуры высоко-го отпуска) [14]. Спектры второй и третьей группы представлены на рис. 3.

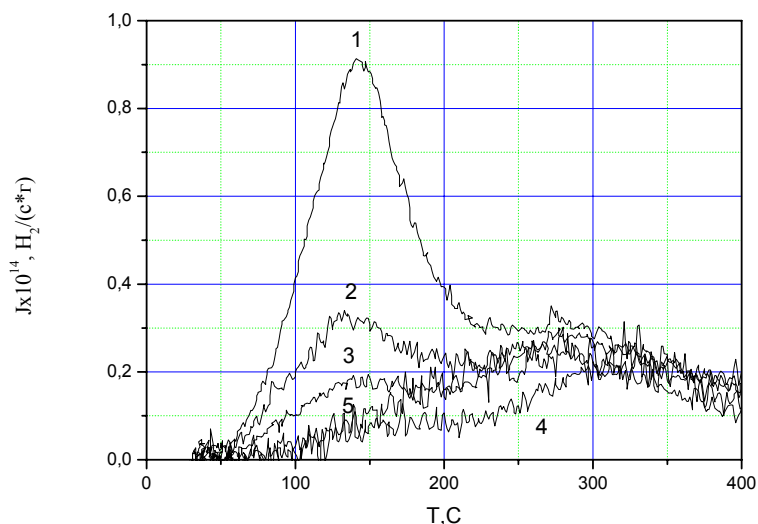


Рис. 2. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на термовыделение водорода: закаленный образец (1),  $T_{\text{отп}} = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $T_{\text{отп}} = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3),  $T_{\text{отп}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4)  $T_{\text{отп}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5). Сорбция водорода при температуре  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр [25]

В спектрах термовыделения, объединенных в первую группу (рис. 2), наблюдается два максимума выделения водорода: I – при температуре около 150 °С и II – при  $T \sim 300$  °С. Количество водорода в первом состоянии существенно уменьшается с повышением температуры отпуска, а во втором – изменяется очень слабо.

Рассмотрим возможные причины изменения спектров термодесорбции водорода при повышении температуры отпуска, используя известные закономерности структурных изменений, протекающих при закалке и отпуске комплексно легированных сталей на основе системы Fe-12Cr-C, которые описаны в работах [14–18], и соответствующие данные, полученные для стали ЭК-181 [11–13]. Привлечение данных о структурных изменениях, протекающих при отпуске сталей системы Fe-12Cr-C, связано с ограниченностью таковых для стали ЭК-181 при  $T_{\text{отп}} < 720$  °С, и допустимо, так как микроструктура стали ЭК-181 в закаленном состоянии, описанная в работах [11–13] и приведенная на (рис. 1) для исследованных образцов, соответствует наблюдаемой в феррито-мартенситных сталях этой системы. В частности показано [17, 18], что при температурах нагрева под закалку в таких сталях присутствуют твердые растворы углерода и легирующих элементов в  $\alpha$ - (ОЦК) и  $\gamma$ - (ГЦК) растворах на основе железа, если время выдержки достаточно для полного растворения карбидов. С увеличением температуры нагрева под закалку и времени выдержки<sup>2</sup> возрастает количество  $\delta$ -феррита, а после закалки – и доля остаточного аустенита [17, 18]. Мартенситное превращение в феррито-мартенситных сталях близкого химического состава развивается при сравнительно высоких температурах:  $M_n = 400\text{--}350$  °С,  $M_k(90\%) = 280\text{--}200$  °С ( $M_n$  и  $M_k$  – точки начала и окончания мартенситного превращения) [17, 19], поэтому в ходе закалочного охлаждения могут развиваться процессы самоотпуска с выделением дисперсных метастабильных карбидов [14, 16–18].

Нагрев закаленной стали приводит к распаду мартенсита и остаточного аустенита, в результате чего формируется феррито-карбидная структура. Полнота развития этих процессов определяется температурой нагрева и длительностью выдержки – условиями отпуска.

После выдержки сталей с мартенситной структурой при  $T_{\text{отп}} < 200\text{--}300$  °С наблюдают скопления атомов углерода, для образования которых необходимо перемещение атомов углерода на малые расстояния (меньше размера кристалла мартенсита) и когерентные промежуточные (метастабильные) карбиды с гексагональной ( $\epsilon$ -карбиды состава  $\text{Fe}_2\text{C}$ ) или ромбической решеткой [14, 16, 17]. В стали ЭК-181 скопления атомов углерода вблизи дислокаций (атмосферы Коттрелла) могли возникнуть при самоотпуске наряду с метастабильными карбидами «типа  $\text{Fe}_3\text{C}$ » [11]. Повышение температуры отпуска в указанном диапазоне может приводить к увеличению количества скоплений в единице объема материала и количества атомов углерода в скоплениях [14, 16]. При этом заметно уменьшается упругая энергия, связанная с искажениями решетки мартенсита атомами углерода, расположенными в междоузлиях [14]

---

<sup>2</sup> Используются экспериментальные данные для 403 и 410 сталей состава Fe-12%Cr-0,15%C-1%Mn-(0,5–1%)Si.

(микродеформация<sup>3</sup> решетки), однако пресыщенность  $\alpha$ -твердого раствора по углероду остается значительной. Величина микродеформации  $\alpha$ -решетки 403 стали после закалки и отпуска в интервале температур от 100 до 800 °С экспериментально определена в работе [20]. Показано, что микродеформация  $\alpha$ -решетки уменьшается с  $\sim 0,0043$  в закаленном состоянии до  $\sim 0,0031$  – после отпуска при 300 °С. При этом растворимость водорода в стали тоже уменьшается с  $4 \times 10^{-3}$  до  $2 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> Fe. Этот результат качественно согласуется с данными, представленными на рис. 2, 4.

Выполненный анализ позволяет считать, что структурное состояние стали ЭК-181 после закалки и низкого отпуска отличается главным образом величиной микродеформации  $\alpha$ -решетки, связанной с расположением атомов углерода по междоузлиям и вблизи дислокаций. С повышением температуры отпуска до 300 °С облегчается переход атомов углерода из междоузлий к дислокациям, что приводит к уменьшению микродеформации решетки и одновременному увеличению концентрации атомов углерода вблизи дислокаций. Оба эффекта вызывают уменьшение сорбции водорода сталью при комнатной температуре и, соответственно, уменьшение термовыделения водорода при последующем нагреве. Согласно [20], определяющее влияние на сорбцию водорода оказывает величина микродеформации решетки. Поэтому можно предположить, что первый максимум в спектре термодесорбции (рис. 2) связан с выделением водорода из мартенсита - пересыщенного по углероду и легирующим элементам  $\alpha$ -раствора на основе железа. Заметное уменьшение его интенсивности при повышении температуры отпуска до 200–300 °С обусловлено уменьшением величины микродеформации  $\alpha$ -решетки.

Повышение температуры отпуска стали ЭК-181 с 300 до 550–600 °С кардинально изменяет характер ее взаимодействия с водородом. 1) Быстро увеличивается количество сорбированного водорода (рис. 3, 4). 2) После отпуска при 400 °С слабо увеличивается интенсивность низкотемпературного максимума ( $\sim 150$  °С, который приписывали выходу водорода из  $\alpha$ -решетки). 3) После отпуска при 500, 550 и 600 °С появляются еще 2 максимума (хорошо различимые на кривой 4 –  $T_{отп} = 550$  °С) – при  $\sim 125$  и  $\sim 200$  °С – интенсивность которых быстро, но по разному, увеличивается с повышением температуры отпуска.

В интервале температур  $\sim 300$ – $400$  °С подвижность атомов углерода становится достаточной для их перемещения на расстояния, соизмеримые с размерами кристаллов мартенсита, тогда как диффузионное перераспределение атомов железа и легирующих элементов практически подавлено [14–17]. Поэтому после отпуска сталей системы Fe-12%Cr-C при температурах 400–450 °С образуются мелкие когерентные частицы легированного цементита  $(Fe,Cr)_3C$ , которые имеют такую же (орторомбическую) кристаллическую решетку как и цементит –  $Fe_3C$  [14–17]. В комплексно легированных сталях, таких как сталь ЭК-181, легированный цементит может содержать Mn и W [21].

<sup>3</sup> В русскоязычной литературе чаще используется термин «микронапряжения».

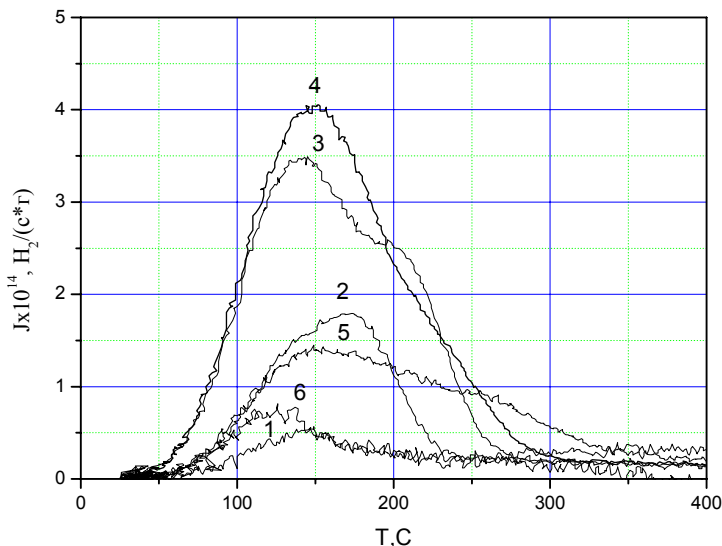


Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска при различных температурах:  $T_{\text{отп}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1),  $T_{\text{отп}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2),  $T_{\text{отп}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (3)  $T_{\text{отп}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (4),  $T_{\text{отп}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5),  $T_{\text{отп}} = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (6). Сорбция водорода при температуре  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $t = 4$  часа, давление водорода  $40\text{ Торр}$  [25]

При температурах выше  $400\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинают диффундировать атомы металлов, [14–17]. В этих условиях становится возможным образование специальных карбидов, в состав которых входят атомы железа, легирующих элементов и углерода, но тип решетки отличается от решетки цементита [14–17]. Например, в феррито-мартенситной стали, содержащей  $12,2\%$  Cr и  $0,9\%$  углерода, после закалки с  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и последующего отпуска в течение 1 часа при температурах от  $525$  до  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдали когерентные специальные карбиды  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  [17]. При выделении дисперсных когерентных и полукogerентных карбидов быстро увеличивается не только удельная протяженность межфазных поверхностей раздела, но и величина упругой микродеформации  $\alpha$ -решетки вблизи когерентных межфазных границ  $\alpha$ -раствор/карбид [15–17]. Так увеличение температуры отпуска 403 стали с  $300$  до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  привело к росту величины микродеформации  $\alpha$ -решетки до значений, характерных для мартенситной структуры, что авторы связывают с выделением при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  когерентных карбидов хрома состава  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$ . При этом растворимость водорода в стали возросла с  $2 \times 10^{-4}$  до  $6 \times 10^{-2}$  моль/см<sup>3</sup> Fe [20].

В комплексно легированных сталях (таких как сталь ЭК-181), содержащих наряду с хромом более сильные карбидообразующие элементы, такие как W, V, Ta, Ti, а также N, при  $T_{\text{отп}}$  выше  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  образуются некогерентные двойные специальные карбиды состава MC (VC, TaC, TiC) или  $\text{M}_2\text{C}$  ( $\text{W}_2\text{C}$ ), нитриды MN и карбонитриды M(NC) [14, 16, 21]. На ранних стадиях выделения карбиды и нитриды V, Ta и Ti имеют размеры несколько нанометров, кроме того, карбиды и нитриды V и Ti неограниченно взаимно растворимы, поэтому их экспериментальная идентификация чрезвычайно сложна [12]. Рост этих кар-

бидов обеспечивается диффузией V, Ta и Ti, которая намного выше по субграницам мартенситных реек и границам бывших аустенитных зерен, чем в объеме  $\alpha$ -кристаллов. Поэтому более крупные специальные карбиды наблюдаются именно в этих участках структуры. Тем не менее, даже после отпуска в течение нескольких часов при 600–650 °С размеры частиц VC и TiC составляют 15–30 нм [14]. Присутствие столь дисперсных частиц на дислокациях и субграницах эффективно тормозит их перемещение, поэтому уменьшение плотности дислокаций и замена реечной «мартенситоподобной» дислокационной структуры феррита на равноосную полигонизованную обычно наблюдается после отпуска при температурах выше 650 °С. Например, при введении в сталь 40 ванадия в количестве 0,2 % привело к повышению температуры начала полигонизации с 550 до 680 °С [14].

Из приведенного анализа следует, что повышение температуры отпуска от 400 до 550 °С может приводить к сложному изменению фазового состава стали ЭК-181, который необходимо исследовать. Тем не менее, с достаточной достоверностью можно полагать, что повышение температуры отпуска в указанном диапазоне приводит к увеличению доли дисперсных специальных карбидов ( $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$ , MC и нитридов MN), состав и количественное соотношение которых изменяется с повышением температуры отпуска. При этом резко увеличивается удельная протяженность межфазных границ, величина микродеформации  $\alpha$ -решетки, несмотря на то, что плотность дислокаций практически не изменяется. Возможно развитие коалесценции<sup>4</sup> карбидов хрома и срыв когерентности на их межфазных границах [14, 15].

В связи со сказанным можно предположить, что сложный профиль спектров термодесорбции водорода (кривые 1–4 рис.3), связан с выделением водорода, сорбированного дисперсными специальными карбидами разного состава и/или их межфазными границами, которые после отпуска при 500–650 °С могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

Отпуск стали ЭК-181 при 650 и, особенно, при 720 °С приводит к резкому уменьшению количества сорбированного водорода. Профиль спектра термодесорбции, полученный с образца, подвергнутого отпуску при 650 °С (кривая 5 рис.3) остается сложным. Это, вероятно, связано с одновременным присутствием в его структуре частиц состава  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  [17], MC и MN [14,21]. Коалесценция карбидов и нитридов ванадия, талия и титана, для которых характерна высокая прочность связи атомов [17, 21], при 650 °С развивается вяло, тогда как коалесценция карбидов хрома достаточно быстро [14, 21], что приводит к уменьшению удельной протяженности межфазных границ раздела. После отпуска при температурах выше 700 °С карбиды состава  $M_7C_3$  не обнаруживаются [17]. Формируются сравнительно крупные карбиды  $M_{23}C_6$  [20] и

---

<sup>4</sup> Коалесценция карбидов – это процесс роста более крупных частиц за счет растворения более мелких (того же сорта) [См]. Объемная доля карбидов при коалесценции практически не меняется, но уменьшается удельная протяженность межфазных границ – величина удельной поверхности частиц обратно пропорциональна их линейному размеру. Развитие коалесценции карбидов контролируется скоростью диффузии карбидообразующего элемента замещения в  $\alpha$ -растворе.



развивается коалесценция двойных карбидов, в результате этого исчезает закрепление дислокаций дисперсными частицами, происходит их перераспределение и аннигиляция, быстро уменьшается микродеформация  $\alpha$ -решетки [20].

На рис. 4 приведена зависимость полного количества водорода, сорбированного при комнатной температуре сталью ЭК-181 от температуры отпуска, полученная интегрированием ТДС кривых по времени в интервале температур 24 – 400 °С. Видно, что после отпуска при температуре 720°С, рекомендованного для получения удовлетворительных прочностных свойств [19, 22], сталь сорбирует весьма малое количество водорода.

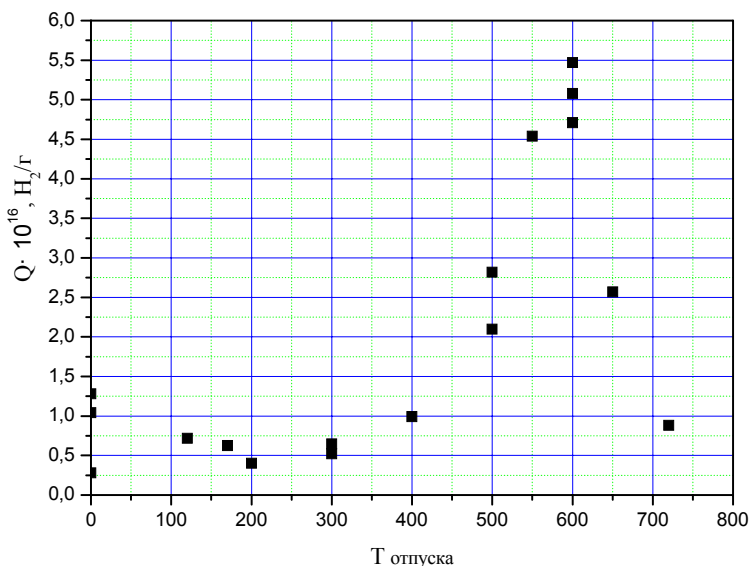


Рис. 4. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на количество водорода, сорбированного в течение четырех часов при комнатной температуре и давлении 40 Торр, на грамм образца [25]

Если бы данный класс сталей полностью удовлетворял всем требованиям, предъявляемым к конструкционным материалам реактора ДЕМО, полученный результат можно было бы считать более чем удовлетворительным. Однако, в настоящее время предпринимаются усилия по улучшению прочностных свойств ферритно-мартенситных сталей путем уменьшения размеров МХ карбидов/карбонитридов [23]. В связи с этим, следует обратить внимание на то, что существенное увеличение сорбции водорода наблюдается после отпуска при температурах 500–650 °С, т. е. именно в том температурном интервале, в котором происходит выделение мелких карбидов/карбонитридов. Влияние карбидов/карбонитридов ванадия на сорбцию водорода отмечалось в работе [24]. Поэтому не исключено, что попытки улучшить прочностные свойства сталей приведут к ухудшению их свойств по отношению к водороду.

## Обработка результатов и определение энергии связи и кинетики заполнения ловушек

Чтобы получить первоначальные данные о кинетических параметрах переноса водорода в стали Русфер-ЭК-181, были проделаны серии экспериментов с разными скоростями нагрева образцов, подвергшихся различным предварительным термообработкам (рис. 5–7).

Понятно, что сразу выбрать модель, которая учитывала бы все структурные особенности данной стали, не представлялось возможным. Поэтому численное моделирование процесса выделения водорода из стали было проведено с помощью достаточно стандартной модели. Используемая модель учитывала как диффузию водорода, так и высвобождение его из ловушек (без повторного перезахвата в ловушки). Эта модель описывается следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + r \cdot N(x,t), x \in (0, l/2), t \in (0, t \max); \quad (1)$$

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = -r \cdot N(x,t), x \in (0, l/2), t \in (0, t \max); \quad (2)$$

$$C(x,0) = C_0, N(x,0) = N_0, x \in (0, l); \quad (3)$$

$$D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = b^* C^2(x,t), x = 0; \quad (4)$$

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = 0, x = l/2; \quad (5)$$

$$J(t) = 2b^* C^2(0,t), \quad (6)$$

где уравнение 1 описывает диффузию водорода в толще образца, уравнение 2 описывает изменение концентрации водорода в ловушках, уравнение 3 – начальные условия, уравнения 4 и 5 – граничные условия 3-го рода.  $C(x,t)$  – концентрация растворенного водорода,  $D = D_0 \cdot \exp(-E_D/kT)$  – коэффициент диффузии,  $b^* = b_0 \cdot \exp(-E_b/kT)$  – обобщенная константа скорости десорбции,  $N(x,t)$  – концентрация водорода в ловушках,  $r = r_0 \cdot \exp(-E_r/kT)$  – константа скорости высвобождения водорода из ловушек,  $x$  – пространственная координата,  $t$  – время.

При аппроксимации варьировались кинетические параметры, описывающие взаимодействие водорода с материалом (предэкспоненты и энергии активации), а также начальные концентрации диффузионно подвижного водорода и водорода, захваченного в ловушки. Кривые термовыделения водорода, рассчитанные по этой модели, удовлетворительно совпадают с экспериментальными (рис. 5–7).

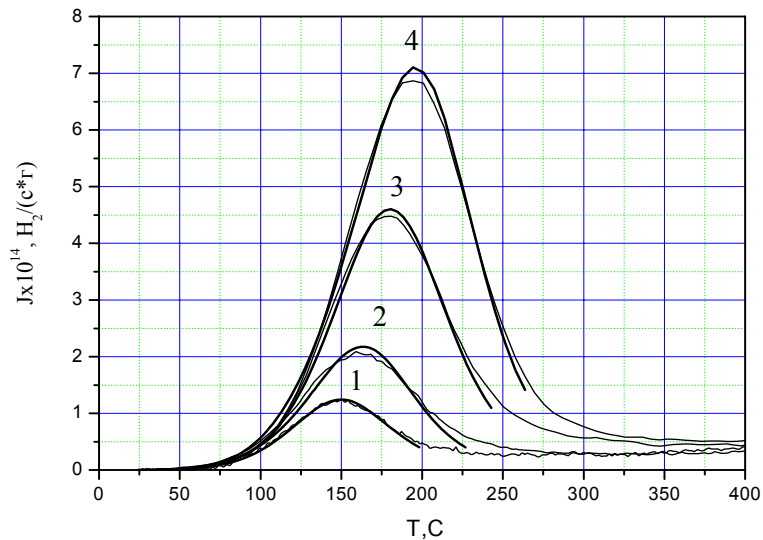


Рис. 5. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭЖ-181 при различных скоростях нагрева: 1–1 °C/c, 2–2 °C/c, 3–4 °C/c, 4–6 °C/c. Сорбция водорода при температуре 30 °C;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

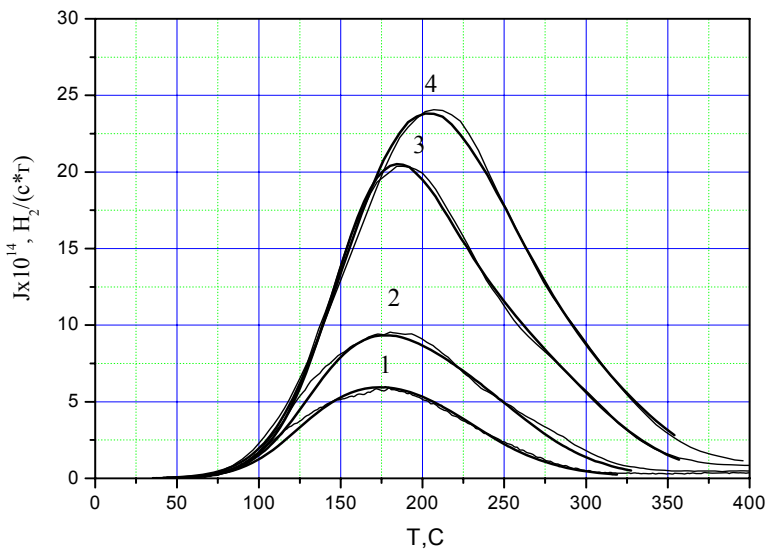


Рис. 6. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭЖ-181 после отпуска 600 °C при различных скоростях нагрева: 1–1 °C/c, 2–2 °C/c, 3–4 °C/c, 4–6 °C/c. Сорбция водорода при температуре 30 °C;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

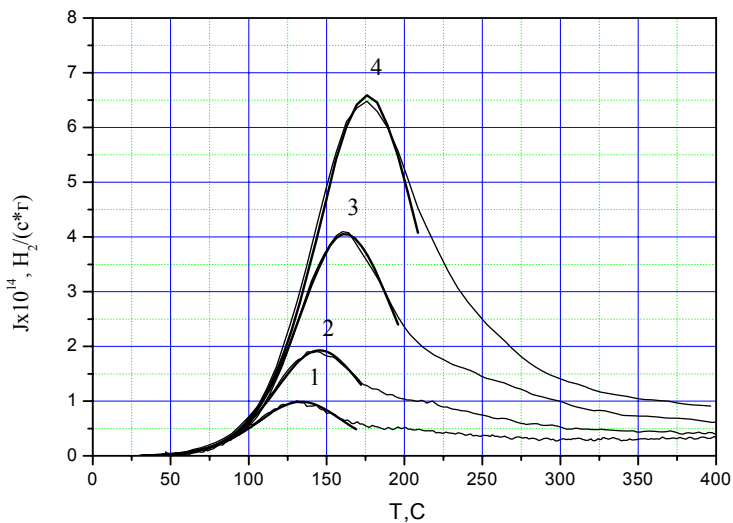


Рис. 7. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска 720 °С при различных скоростях нагрева: 1–1 °С/с, 2–2 °С/с, 3–4 °С/с, 4–6 °С/с. Сорбция водорода при температуре 30 °С;  $t = 4$  часа, давление водорода 40 Торр

Обратим внимание на то обстоятельство, что экспериментальные кривые (рис. 5 и 7) вполне симметричны и не имеют никаких особенностей ни на переднем фронте, ни на спаде. Это говорит о том, что это состояние может быть описано моделью с одной энергией активации выделения водорода.

$D_0 = 25 \text{ см}^2/\text{с}$  – предэкспонента коэффициента диффузии,

$E_d = 46 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации диффузии.

Полученная величина передэкспоненциального множителя свидетельствует о том, что в данном случае мы, скорее всего, имеем дело с поверхностной диффузией. Подобные величины предэкспонент для поверхностной диффузии наблюдались ранее [26].

Кривые десорбции на рис. 6 асимметричны: спад существенно затянут и на нем можно заметить небольшое плечо. Это, по всей видимости, говорит о необходимости учитывать водород, захваченный в ловушки.

$D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  – предэкспонента коэффициента диффузии,

$E_d = 14.6 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации диффузии,

$E_r = 34 \text{ кДж/моль}$  – энергия активации ловушек,

$\tau_0 = 170 \text{ 1/с}$  – предэкспонента константы скорости высвобождения водорода из ловушек.

В данном случае предэкспонента коэффициента диффузии имеет разумную величину, но следует отметить, что величина коэффициента диффузии получилась в 10–15 раз меньше, чем для аналогичных западных сталей [27]. На данном этапе трудно сказать является ли это особенностью данной стали, или связано с режимом термообработки, приводящем к образованию большого числа карбидов.

## Выводы

В результате исследования влияние температуры отпуска на сорбцию водорода сталью Русфер-ЭК-181 при комнатной температуре получено:

1. При низком отпуске и при отпуске при температуре 720 °С сорбция водорода сталью Русфер-ЭК-181 минимальна.

2. Отпуск в интервале температур 500–650 °С приводит к существенному увеличению сорбции водорода.

3. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что этот эффект связан с выделением водорода, сорбированного дисперсными специальными карбидами разного состава и/или их межфазными границами, которые после отпуска при 500–650 °С могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

4. Для дальнейшего уточнения роли отдельных фаз в процессах сорбции водорода нужны подробные структурные исследования.

5. Процессы выделения водорода из закаленных образцов и из образцов, подвергнутых отжигу при 720 °С имеют сходный характер. Величина передэкспоненциального множителя свидетельствует о вероятной поверхностной диффузии. Выделение водорода, по всей видимости, может быть описано с помощью простой диффузионной модели с одной энергией активации.

6. Процесс выделения водорода из образцов, прогретых при 600 °С, имеет более сложный характер. В этом случае, помимо диффузии, необходимо учитывать выделение водорода захваченного в ловушки.

Авторы благодарят проф. В. М. Чернова за предоставление образцов стали РУСФЕР-ЭК-181.

## Список литературы

1. Liu Sh., Huang Q., Huang Li Ch. B. Influence of non-metal inclusions on mechanical properties of CLAM steel // *Fusion Engineering and Design*. 2009. 84. P. 1214–1218.

2. Леонтьева-Смирнова М. В. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 // *Перспективные материалы*. 2006. 6. С. 40–44.

3. Robin S., Jean H., Yong D. Helium and point defect accumulation: microstructure and mechanical behaviour // *Comptes Rendus Physique*. 2008. 9. P. 389–400.

4. Klueh R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next generation reactors // *J. N. M.* 2007. 371. P. 37–52.

5. Юхимчук А. А. Актуальные задачи тематики «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2009. Вып. 3. С. 49–55.

6. Chernov V. M. et al. Structural materials for fusion power reactors – the RF R&D activities // *Nucl. Fusion*. 2007. 47. P. 1–10.

7. Panin A.V. et al. Strengthening of the RAFMS Rusfer – EK181 through nanostructuring surface layers // *J. N. M.* 2009. 386–388. P. 466–470.

8. Li Y. F., Nagasaka T. et al. Effect of thermal ageing on tensile and creep properties of JLF-1 and CLAM steels // J. N. M. 2009. 386–388. P. 495–499.
9. Zakroczyński T., Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel // Acta Materialia. 2002. 50. P. 2701–2713.
10. Денисов Е. А. и др. Влияние радиогенного гелия на сорбцию и термодесорбцию водорода никелем // Сб. докл. Третьей Международной конференции и Третьей Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». Саратов, 2008. С. 100–113.
11. Леонтьева-Смирнова М. В., Агафонов А. Н., Ермолаев Г. Н. и др. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-ЕК-181) // Перспективные материалы. 2006. 6. С. 40–52.
12. Тюменцев А. Н., Чернов В. М., Леонтьева-Смирнова М. В. и др. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной (12 % Cr) стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам // ЖТФ. 2012. 82. Вып. 1. С. 52–58.
13. Синякова Е. А. Механизмы деформации и разрушения ферритно-мартенситной стали ЭК-181: влияние нано(субмикро-)структурного поверхностного слоя: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2012.
14. Смирнов М. А., Счастливец В. М., Журавлев Л. Г. Основы термической обработки стали: учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
15. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов, 4-е издание. М.: Металлургия, 1986.
16. Leslie W. C., Hombogen E. Physical metallurgy of steels. In Physical Metallurgy, Fourth, revised and enhanced edition / Ed. by W. Robert. Vol. II, North-Holland, 1996. P. 1042.
17. Гудремон Э. Специальные стали / Под ред. А. С. Займовского, М. Л. Бернштейна, В. С. Меськина. Т. 1. М.: Металлургия, 1966.
18. Heat Treating of Stainless Steels. Revised by Joseph Douthett. ASM Handbook 4. 1990. P. 769–792.
19. Danon A., Alamo A. Behavior of Eurofer97 reduced activation martensitic steel upon heating and continuous cooling // J. N. M. 2002.
20. Sakamoto Y., Hanada U. Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel. Trans // JIM. 1977. 18. P. 466–470.
21. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985.
22. Тюменцев А. Н., Чернов В. М., Леонтьева-Смирнова М. В. Особенности микроструктуры феррито-мартенситной (12 % Cr) стали ЭК-181 после термообработок по разным режимам // ЖТФ. 2012. 82. P. 52–58.
23. Klueh R. L., Hashimoto N., Maziasz P. J. Development of new nanoparticle-strengthened martensitic steels // Scripta Materialia. 2005. 53. P. 275–280.
24. Yokota T., Shiraga T. Evaluation of hydrogen content trapped by vanadium // JSIJ International. 2003. 43. P. 534–538.
25. Денисов Е. А., Компаниец Т. Н., Мурзинова М. А. и др. Исследования взаимодействия водорода с ферритно-мартенситной сталью РУСФЕР-ЭК-181 //

Сб. докл. Седьмой Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами». 2011. С. 573–583.

26. Долбак А. Е. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41, вып. 6. С. 1489–1494.

27. Causey R. A., Karnesky R. A. // Comprehensive Nuclear Materials. 2012. Vol. 4.16. P. 531.