

УДК 544.344.013-16-13:[669.14.018.8'26'24'259:
:546.291.027*3:546.11]

Взаимодействие водорода со сталью 12X18H10T, содержащей радиоактивный гелий

Е. А. Денисов¹, А. А. Курдюмов¹,
Т. Н. Компаниец¹, А. А. Юхимчук²,
С. К. Гришечкин², Б. С. Лебедев²,
И. Л. Малков², А. Hassanein³,
R. Causey⁴, M. Glugla⁵

В работе подводятся итоги исследованиям, результаты которых изложены в статьях [1, 2]. В ней дается интерпретация наблюдавшихся явлений, приводятся результаты моделирования и определения параметров, описывающих взаимодействие водорода со сталью 12X18H10T, содержащей до ~ 75 аттм радиоактивного гелия ³He.

О корректности определения растворимости водорода из данных по диффузии и водородопроницаемости

В работе [1] упоминалось, что водород сорбируется сталью 12X18H10T в два энергетических состояния. Первое, низкотемпературное состояние соответствует растворению водорода в междоузлиях регулярной решетки. Второе, более высокотемпературное состояние связано с поглощением водорода вакансиями и/или другими дефектами структуры. Поскольку в экспериментах по проницаемости мы наблюдаем только диффузионно-подвижный водород, то результат определения растворимости водорода должен быть занижен по отношению к общему количеству сорбированного водорода. Проанализируем этот вывод более подробно на основании имеющихся экспериментальных данных.

Прежде всего, рассчитаем растворимость водорода на основании результатов измерения водородопроницаемости и коэффициентов диффузии (см. рис. 4 и 5 в работе [2]). Воспользовавшись известной формулой

$$S = J/D, \quad (1)$$

где S – растворимость водорода; J – установившийся поток водорода; l – толщина образца; D – коэффициент диффузии, и результатами, представленными на упомянутых рисунках, получим, что при температуре 770 К и давлении 37,4 торр растворимость водорода в стали 12X18H10T составляет $4,8 \cdot 10^{17}$ ат.Н/см³. Интегрируя участок кривой термодесорбции водорода, соответствующий первому состоянию (рис. 1, [1]), получим величину растворимости водорода, равную $6,1 \cdot 10^{17}$ ат.Н/см³.

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, НИИ физики им. В. А. Фока; ² РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.; ³ Аргоннская национальная лаборатория, г. Чикаго, США; ⁴ Национальные лаборатории Сандия, г. Ливермор, США; ⁵ Научно-исследовательский центр Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия.

Учитывая совершенно разный характер этих опытов, разницу в 27 % можно считать погрешностью экспериментов и оценок. Тем более что в опытах по термодесорбции часть растворенного водорода теряется при остывании образца в промежутке времени после окончания насыщения и началом нагрева.

В то же время во втором состоянии накопление водорода при тех же условиях составило $\sim 7 \cdot 10^{18}$ ат.Н/см³, т. е. приблизительно на порядок больше. Учитывая, что второе состояние при этих концентрациях водорода насыщается полностью, можно считать, что в первом состоянии, соответствующем раствору водорода в регулярной решетке, такая же концентрация водорода, в соответствие с законом Сивертса, будет достигнута при давлении около 3700 торр. Для того чтобы концентрация водорода во втором состоянии составляла ~ 10 % от общей концентрации, т. е. находилась на уровне экспериментальной ошибки, необходимы давления водорода в опытах по проницаемости стали 12Х18Н10Т еще в 100 раз больше, т. е. около 400 атм. Таких опытов по водородопроницаемости сталей во всем мире сделаны единицы.

Таким образом, результаты определения растворимости водорода в нержавеющей стали 12Х18Н10Т, полученные на основании данных по проницаемости (а таких в литературе большинство), в большей или меньшей мере занижены и к ним следует относиться с осторожностью. Мы не исключаем, что это в равной мере относится к большинству сложных высоколегированных сталей.

Моделирование и определение параметров взаимодействия водорода со сталью 12Х18Н10Т

О некоторых параметрах, таких как коэффициенты диффузии и прилипания водорода на стали 12Х18Н10Т, уже говорилось в работах [1, 2]. Здесь предпримем попытку описать достаточно сложную совокупность кривых термодесорбции водорода из образца стали 12Х18Н10Т, содержащего радиоактивный гелий, воспользовавшись для этой цели моделью, учитывающей упоминавшиеся процессы диффузии, захвата в собственные и наведенные дефекты, конечную скорость процессов на поверхности

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} + r_1 N_1(x,t) + r_2 N_2(x,t); \\ \frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} &= -r_1 N_1(x,t); \\ \frac{\partial N_2(x,t)}{\partial t} &= -r_2 N_2(x,t); \\ C(x,0) &= C_0, N_1(x,0) = N_{01}, N_2(x,0) = N_{02}, x \in (0,l); \\ D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} &= b^* C^2, x=0; \\ \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} &= 0, x=l/2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $C(x,t)$ – концентрация растворенного водорода (первое состояние); $D = D_0 \exp(-E_D/kT)$ – коэффициент диффузии; $b^* = b_0 \exp(-E_b/kT)$ – обобщенная константа скорости десорбции; $N_1(x,t)$ – концентрация водорода в собственных дефектах стали (второе состояние) и $N_2(x,t)$ – связанных с присутствием гелия (третье состояние); $r_{1,2} = r_{0,1,2} \exp(-E_{R,1,2}/kT)$ – константы скорости высвобождения водорода из второго и третьего состояний соответственно; x – пространственная координата; t – время.

В этой системе уравнений первое уравнение описывает диффузию с выходом водорода из ловушек двух типов. Второе и третье уравнения описывают динамику опустошения ловушек. Четвертое, пятое и шестое уравнения описывают начальные и граничные условия в нашем эксперименте по термодесорбции.

Применим эту модель для описания совокупности экспериментальных кривых по выделению водорода из образцов стали 12Х18Н10Т, содержащей ~ 75 аppm ³He (рис. 4 в работе [1]).

Процедуру описания кривых термодесорбции водорода построим следующим образом. Данные по диффузии водорода в стали 12Х18Н10Т возьмем из результатов определения коэффициента и энергии активации диффузии методом проницаемости. Далее применим систему уравнений (2) для обработки кривой термодесорбции H₂ на рис. 4 из статьи [2]. Эта кривая термодесорбции водорода воспроизведена на рис. 1.

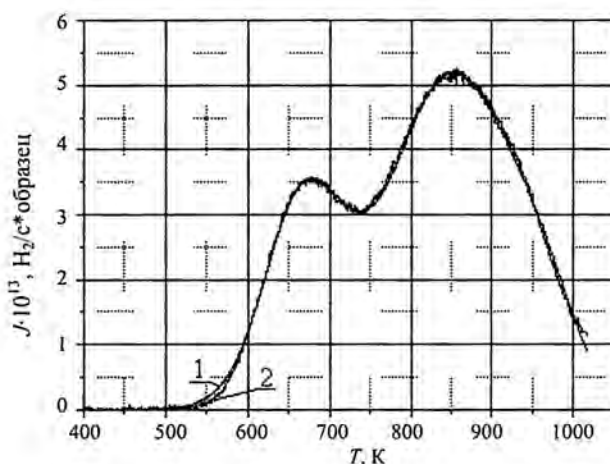


Рис. 1. Расчетная (1) и экспериментальная (2) кривые термодесорбции водорода из стали 12Х18Н10Т, содержащей ~ 75 аppm ³He. Условия сорбции: $p = 20$ торр; $T = 770$ К; время сорбции 6 мин

Так как уже при сорбции в течение 6 мин с хорошей степенью точности достигается равномерное насыщение всего объема образца водородом, то достаточно четко выполняются начальные условия в предложенной модели.

В результате обработки экспериментальной кривой термодесорбции водорода были определены параметры, входящие в модель и описывающие процесс термодесорбции. Хорошее совпадение теоретической и экспериментальной кривых термодесорбции водорода представлено на рис. 1. Затем, зафиксировав все параметры и варьируя только концентрацию водорода в трех состояниях, опишем всю совокупность кривых термодесорбции. Результат такого описания представлен на рис. 2,б, на рис. 2,а – исходные экспериментальные кривые.

Видно, что с помощью модели (2) нам удалось описать основные особенности совокупности экспериментальных кривых термодесорбции водорода: асимметрию высокотемпературного пика и, самое главное, смещение этого пика в область высоких температур по мере увеличения экспозиции образца в водород. Напомним, что никакими моделями с одним энергетическим состоянием подобное поведение термодесорбционных пиков не описывается.

В таблице приведены параметры, определенные в результате применения модели (2) для обработки спектров термодесорбции водорода на рис. 2,а, а также из экспериментов по водородопроницаемости стали 12Х18Н10Т.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА СО СТАЛЬЮ 12Х18Н10Т, СОДЕРЖАЩЕЙ РАДИОГЕННЫЙ ГЕЛИЙ

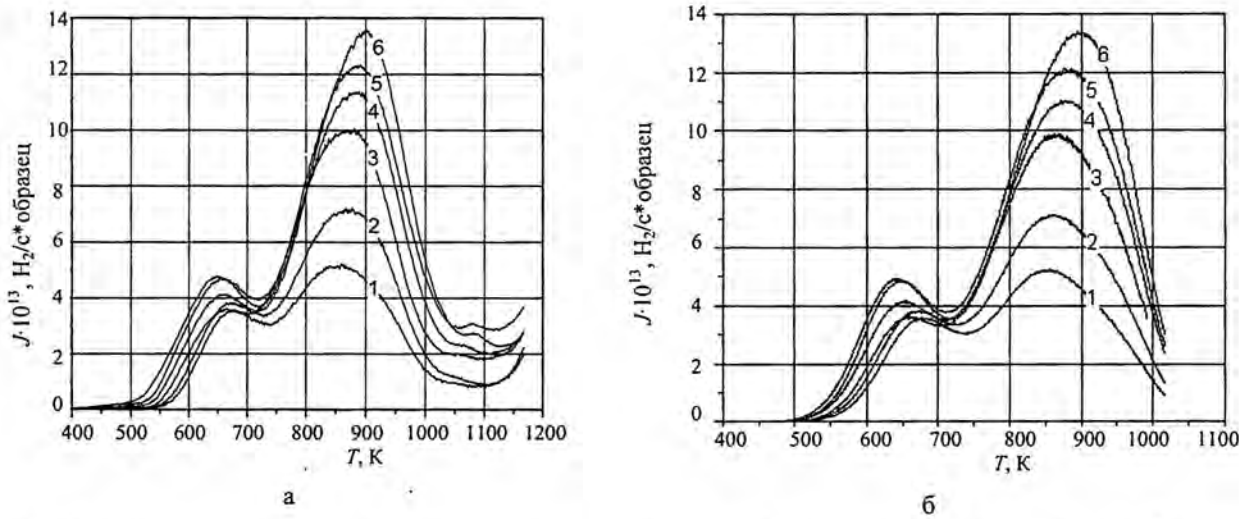


Рис. 2. Экспериментальные кривые термодесорбции водорода из образцов, содержащих ~ 75 appm ^3He , (а) [2] и расчетные по модели (2) кривые термодесорбции водорода (б)

Параметры взаимодействия водорода со сталью 12Х18Н10Т, содержащей ^3He

Адсорбция		Десорбция H_2 из первого состояния		Диффузия		Десорбция H_2 из второго состояния		Десорбция H_2 из третьего состояния	
$j = s_0 \exp(-E_a/RT) \mu\text{p}$		$j = b_0 \exp(-E_b/RT) \text{C}^2$		$D = D_0 \exp(-E_D/RT)$		$j = r_{01} \exp(-E_{R1}/RT)$		$j = r_{02} \exp(-E_{R2}/RT)$	
S_0	E_a	b_0	E_b	D_0	E_D	r_{01}	E_{R1}	r_{02}	E_{R2}
-	кДж/моль	cm^4/c	кДж/моль	cm^2/c	кДж/моль	c^{-1}	кДж/моль	c^{-1}	кДж/моль
$1,5 \cdot 10^{-2}$	110	$5,1 \cdot 10^{-13}$	90	$3,4 \cdot 10^{-4}$	31	$9,5 \cdot 10^2$	80	$9,8 \cdot 10^{-2}$	91

Соотношение различных энергетических параметров при взаимодействии водорода со сталью 12Х18Н10Т показано на рис. 3.

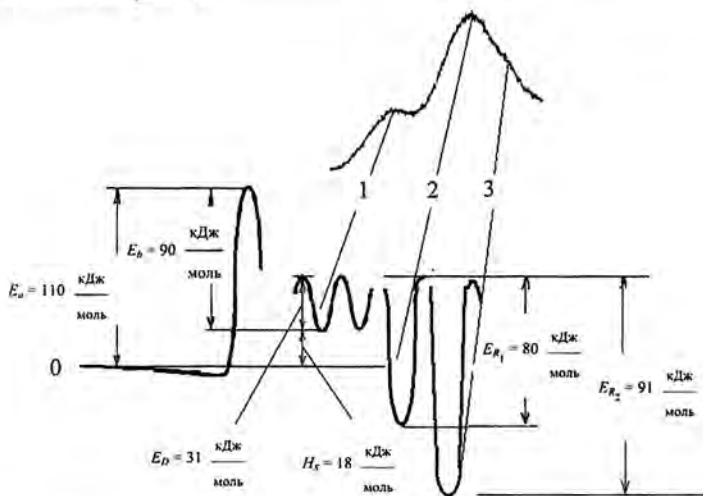


Рис. 3. Энергетическая диаграмма взаимодействия водорода со сталью 12Х18Н10Т, содержащей ~ 75 appm ^3He ; 1, 2, 3 – состояния

Понятно, что таким образом можно описать лишь ту часть термодесорбции водорода, которая происходит благодаря статистическим термически активируемым процессам. С помощью модели (2) мы не можем описать процессы, которые происходят после определенных температурных воздействий на образцы с ^3He [1] и проявляются в спектре термодесорбции как остроугольные пики. Выполненные оценки показывают, что в этом случае энергии связи водорода с ловушками должны быть более 200 кДж/моль. Между тем, совершенно не исключается возникновение таких сильносвязанных состояний. Однако для подтверждения этих результатов требуются дополнительные исследования.

Влияние радиогенного гелия на накопление водорода

На рис. 4 представлены результаты определения концентрации водорода, сорбированного во второе и третье состояния образцами с различной концентрацией ^3He .

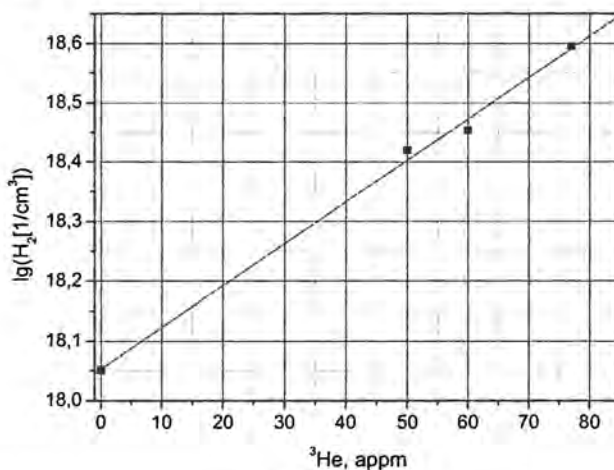


Рис. 4. Зависимость концентрации водорода во втором и третьем состояниях от концентрации ^3He

Видно, что полученная нами зависимость концентрации водорода во втором и третьем состояниях от концентрации ^3He вполне удовлетворительно может быть описана экспоненциальной функцией. Иными словами, система тритий – сталь 12X18Н10Т представляет собой систему с "положительной обратной связью". Нароботка ^3He даже в минимальном количестве приводит к дополнительному захвату трития в сильносвязанное третье состояние, что, в свою очередь, ускоряет накопление гелия и т. д. В итоге это должно приводить к ускоренной (нелинейной во времени) деградации механических свойств, в первую очередь – к снижению пластичности.

Из этого же рис. 4 следует необходимость дополнительной проверки вида зависимости концентрации водорода во втором и третьем состояниях от концентрации ^3He при малых (~20–40 аррм) концентрациях ^3He и концентрациях ^3He , превышающих ~100 аррм. Маловероятно, что данная зависимость будет линейной (в полулогарифмических координатах) при дальнейшем росте концентрации ^3He . Скорее всего, при определенных концентрациях ^3He должно наступить насыщение. Выяснение этих закономерностей очень важно с точки зрения практического использования материала и прогнозирования его физико-механических свойств при работе в тритийсодержащих средах, а также и при оценках захвата и накопления материалом изотопов водорода в процессе эксплуатации.

Выводы

1. В стали 12X18H10T имеются дефекты структуры, захватывающие и удерживающие водород. В связи с этим определение растворимости водорода из экспериментов по водородопроницаемости даёт при низких давлениях, как правило, заниженный результат.

2. Присутствие ^3He в стали 12X18H10T вызывает формирование дополнительных энергетических состояний поглощенного водорода. Создана феноменологическая модель взаимодействия водорода с этими состояниями и определены параметры, описывающие это взаимодействие. Количество водорода, захваченного в эти состояния, при давлениях до нескольких атмосфер соизмеримо с количеством водорода в регулярной решетке металла. Энергия связи водорода в этих состояниях такова, что его выделение происходит лишь при температурах выше ~ 900 К. Дополнительное поглощение трития в эти состояния может вызывать ускоренную наработку ^3He и ускорение изменений механических свойств КМ.

3. Количество захваченного водорода в энергетические состояния, вызванные присутствием ^3He в решетке металла при концентрациях до ~ 75 аргп, экспоненциальным образом зависит от концентрации ^3He .

Список литературы

1. Денисов Е. А., Курдюмов А. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А., Гришечкин С. К., Малков И. Л., Канашенко С. Л., Hassanein A., Causey R., Glugla M. Сорбция и накопление водорода сталью 12X18H10T, содержащей радиогенный гелий // Сб. докл. 3-й междунар. конф. и 3-й междунар. школы молодых ученых и специалистов "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM-07)", 2-7 июля 2007, Санкт-Петербург. Саров: ФГУП "РФЯЦ-ВНИИЭФ". 2007. С. 114-125.

2. Денисов Е. А., Курдюмов А. А., Компаниец Т. Н., Юхимчук А. А., Гришечкин С. К., Лебедев Б. С., Малков И. Л., Канашенко С. Л., Hassanein A., Causey R., Glugla M. Водородопроницаемость стали 12X18H10T, содержащей радиогенный гелий // Там же. С. 126-132.

Interaction of Hydrogen With 12X18H10T Steel, Containing Radiogenic Helium

E. A. Denisov, A. A. Kurdyumov, T. N. Kompaniets, A. A. Yukhimchuk,
S. K. Grishechkin, B. S. Lebedev, I. L. Malkov, A. Hassanein, R. Causey,
M. Glugla

The present paper summarizes the results of studies, briefly reported in papers [1, 2]. Interpretation of the phenomena observed is given alongside with the results of simulation and identification of parameters, describing interaction of hydrogen with 12X18H10T steel, containing up to ~ 75 аргп radiogenic ^3He .