

Накопление и транспорт водорода в ферритно-мартенситной стали РУСФЕР-ЭК-181

© Е.А. Денисов,¹ Т.Н. Компаниец,¹ М.А. Мурзинова,² А.А. Юхимчук (мл.)¹

¹ Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Санкт-Петербург, Россия

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия
e-mail: yukhimchuk.a@mail.ru

(Поступило в Редакцию 31 октября 2012 г.)

Изучено 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 также проводилось численное моделирование процессов переноса водорода в стали.

Введение

Настоящая работа была выполнена с участием сотрудников кафедры электроники твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета. Именно здесь в начале 60-х годов по инициативе Н.И. Ионова была создана научная группа, основной тематикой которой стали исследования в области взаимодействия водорода с твердым телом. Под его руководством это научное направление в университете динамично развивалось как в плане разработки новых исследовательских методов и теоретических подходов, так и с точки зрения накопления значительной базы знаний о характеристиках и механизмах взаимодействия водорода с различными материалами как чистыми металлами и полупроводниками, так и конструкционными материалами, имеющими важное прикладное значение.

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 объемноцентрированной 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 объемноцентрированной кубической решеткой, что делает их весьма перспективными материалами для таких реакторов.

Главными преимуществами ферритно-мартенситных сталей являются их высокая теплопроводность, малый

коэффициент термического расширения, сравнительно малое распухание под нейтронным облучением, 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, α) - и (n, p) -реакций, в материалах будут нарабатываться огромные (до 1000 аррм 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 ~ 100 – 200 дпа, температурах 300 – 700°C 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 так же, как и дисперсность структурных составляющих [9].

В настоящей 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.

1. Методика эксперимента

Образцы для исследования процессов сорбции и выделения водорода представляли собой ленты стали РУСФЕР-ЭК-181 толщиной 0.2 mm, длиной 40 mm и шириной 2 mm.

Для исследования кинетики взаимодействия образцов с водородом использовался метод термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДС) [10]. Состав адсорбируемых и десорбируемых газов регистрировался масс-спектрометром. Температура образца измерялась с помощью хромель-алюмелевой или вольфрам-вольфрамовой 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°C со скоростью 1°C/s , выдерживали при 100°C в течение 30 min и охлаждали со скоростью $1-3^{\circ}\text{C/s}$ 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, и незначительно скорректирован с учетом малой толщины исследуемых образцов. Традиционная термическая обработка для этой стали включает выдержку при $1050-1100^{\circ}\text{C}$ в течение 1 h, охлаждение в воде или на воздухе и отпуск при 720°C в течение 3 h [11-13]. Согласно [11,12], после выдержки при $1050-1100^{\circ}\text{C}$ и охлаждения на воздухе в стали ЭК-181 образуются мартенсит и небольшое количество карбидов, которые выделяются в процессе самоотпуска. Возможно присутствие δ -феррита ($\leq 5\%$) [11] и прослойки остаточного аустенита [13]. Микроструктура образцов, использованных в данных экспериментах, после выдержки при 1000°C в течение 30 min 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 мик-

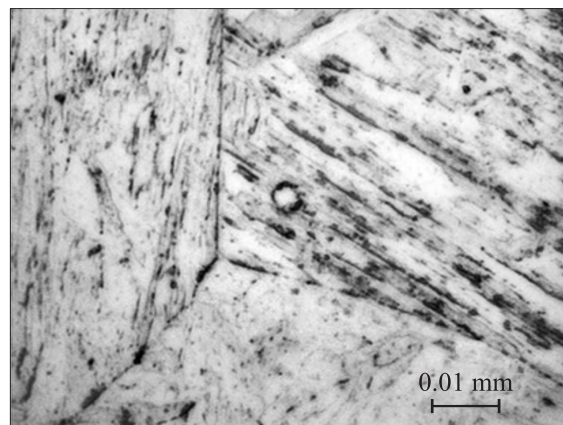


Рис. 1. Микроструктура стали ЭК-181 (лента толщиной 0.2 mm) после выдержки при 1000°C в течение 30 min и охлаждения в вакууме (оптическая металлография).

роструктуры, близкой к той, которую наблюдают после закалки массивных образцов [11] (рис. 1).

Закаленные образцы подвергали отпуску и насыщали водородом при комнатной температуре и давлении 40 Торр в течение 4 h. Температуру отпуска (T_{imp}) изменяли от 120 до 720°C , длительность отпуска составляла 30 min. После окончания сорбции камеру откачивали до давления $10-7$ Торр. Затем производили линейный нагрев каждого образца до температуры 1000°C со скоростью 1°C/s (спектр выделения водорода фиксировали масс-спектрометром при непрерывной откачке), образец выдерживали при температуре 1000°C в течение 30 min 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.

2. Результаты и обсуждение

При нагреве образца со скоростью 1°C/s выделение водорода происходило в интервале от 50 до $300-400^{\circ}\text{C}$. Затем сигнал масс-спектрометра, соответствующий молекулярному водороду, спадал практически до уровня фона. При высоких температурах ($\sim 800^{\circ}\text{C}$) 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°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_{imp}) от 120 до 300°C (температуры низкого

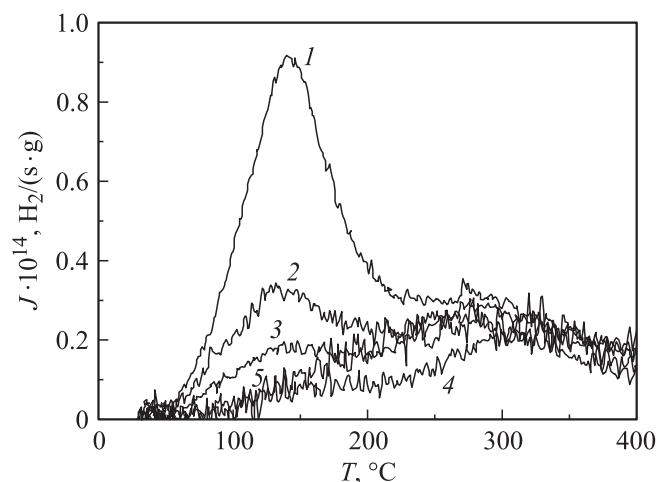


Рис. 2. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на термовыделение водорода: 1 — закаленный образец, 2 — 1200, 3 — 170, 4 — 200, 5 — 300 °С. Сорбция водорода при температуре 24 °; $t = 4$ h, давление водорода 40 Торг [14].

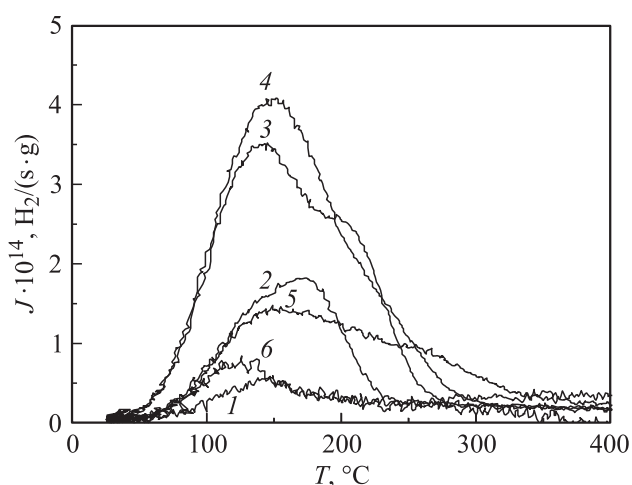


Рис. 3. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска при различных температурах, °С: 1 — 400, 2 — 500, 3 — 550, 4 — 600, 5 — 650, 6 — 720. Сорбция водорода при температуре 24 °С; $t = 4$ h, давление водорода 40 Торг [14].

отпуска). В эту же группу входит спектр термовыделения с исходного закаленного образца (кривая 1). Вторая группа включает спектры, полученные с образцов, отпущенных при $T_{imp} = 400\text{--}550$ °С (температуры среднего отпуска) и третья — с образцов, отпущенных при $T_{imp} = 600\text{--}720$ °С (температуры высокого отпуска) [14]. Спектры второй и третьей групп представлены на рис. 3.

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 (рис. 2).

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 [15–19], 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 $T_{imp} < 720$ °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 ферритно-мартенситных сталях этой системы. В частности, показано [18,19], что при температурах нагрева под закалку в таких сталях присутствуют твердые растворы углерода и легирующих элементов в α -(ОЦК) и γ -(ГЦК) растворах на основе железа, если время выдержки достаточно для полного растворения карбидов. С увеличением температуры нагрева под закалку и времени выдержки возрастает количество δ -феррита, а после закалки — и доля остаточного аустенита [18,19]. Мартенситное превращение в ферритно-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) [18,20], поэтому в ходе закалочного охлаждения могут развиваться процессы самоотпуска с выделением дисперсных метастабильных карбидов [15,17–19].

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

После выдержки сталей с мартенситной структурой при $T_{imp} < 200\text{--}300$ °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 (ϵ -карбиды состава Fe_2C) или ромбической решеткой [15,17,18]. В стали ЭК-181 скопления атомов углерода вблизи дислокаций (атмосферы Коттрелла) могли возникнуть при самоотпуске, наряду с метастабильными карбидами „типа Fe_3C “ [11]. Повышение температуры отпуска в указанном диапазоне может приводить к увеличению количества скоплений в единице объема материала и количества атомов углерода в скоплениях [15,17]. При этом заметно уменьшается упругая энергия, связанная с искажениями решетки мартенсита атомами углерода, расположенными в междоузлиях [15] (микродоформация решетки), однако пересыщенность α -твердого раствора по углероду остается значительной. Величина микродоформации α -решетки

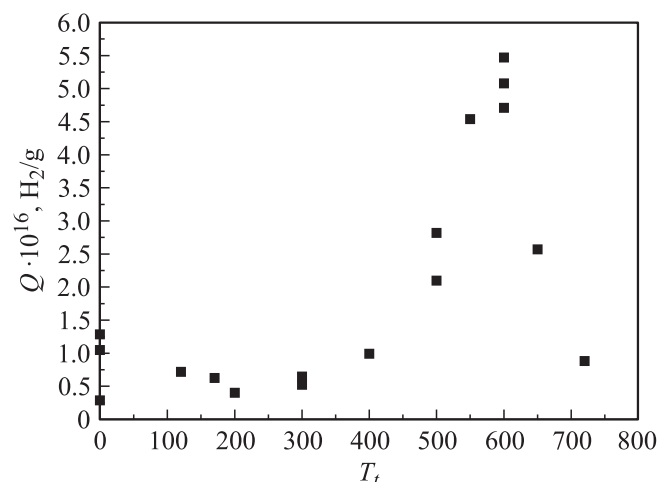


Рис. 4. Влияние температуры отпуска стали РУСФЕР-ЭК-181 на количество водорода, сорбированного в течение 4 h при комнатной температуре и давлении 40 Торг на 1 g образца [14].

403 стали после закалки и отпуска в интервале температур от 100 до 800°C экспериментально определена в работе [21]. Показано, что микродеформация α -решетки уменьшается с ~ 0.0043 в закаленном состоянии до ~ 0.0031 после отпуска при 300°C. При этом растворимость водорода в стали тоже уменьшается с $4 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \text{ Fe}$. 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 α -решетки, связанной с расположением атомов углерода по междоузлиям и вблизи дислокаций. С повышением температуры отпуска до 300°C 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 [21], 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 α -раствора на основе железа. Заметное уменьшение его интенсивности при повышении температуры отпуска до 200–300°C обусловлено уменьшением величины микродеформации α -решетки.

Повышение температуры отпуска стали ЭК-181 с 300 до 550–600°C кардинально изменяет характер ее взаимодействия с водородом. 1. Быстро увеличивается количество сорбированного водорода (рис. 3, 4). 2. После отпуска при 400°C слабо увеличивается ин-

тенсивность низкотемпературного максимума ($\sim 150^\circ\text{C}$, который приписывали выходу водорода из α -решетки). 3. После отпуска при 500, 550 и 600°C появляются еще 2 максимума (хорошо различимые на кривой 4 — $T_{imp} = 550^\circ\text{C}$) — при ~ 125 и $\sim 200^\circ\text{C}$ — интенсивность которых быстро, но по-разному увеличивается с повышением температуры отпуска (рис. 3).

В интервале температур ~ 300 – 400°C 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 [15–18]. Поэтому после отпуска сталей системы Fe–12%Cr–C при температурах 400–450°C образуются мелкие когерентные частицы легированного цементита $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$, которые имеют такую же (орторомбическую) кристаллическую решетку, как и цементит — Fe_3C [15–18]. В комплексно легированных сталях, таких как сталь ЭК-181, легированный цементит может содержать Mn и W [22].

При температурах выше 400–450°C начинают диффундировать атомы металлов [15–18]. 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 [15–18]. Например, в ферритно-мартенситной стали, содержащей 12.2% Cr и 0.9% углерода, после закалки с 1100°C и последующего отпуска в течение 1 h при температурах от 525 до 625°C наблюдали когерентные специальные карбиды $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ [18]. При выделении дисперсных когерентных и полуккогерентных карбидов быстро увеличивается не только удельная протяженность межфазных поверхностей раздела, но и величина упругой микродеформации α -решетки вблизи когерентных межфазных границ α -раствор/карбид [16–18]. Так, увеличение температуры отпуска 403 стали с 300 до 500°C привело к росту величины микродеформации α -решетки до значений, характерных для мартенситной структуры, что авторы связывают с выделением при 500°C когерентных карбидов хрома состава $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$. При этом растворимость водорода в стали возросла с $2 \cdot 10^{-4}$ до $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/cm}^3 \text{ Fe}$ [21].

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_{imp} выше 500°C образуются некогерентные двойные специальные карбиды состава MC (VC, TaC, TiC) или $M_2\text{C}$ ($W_2\text{C}$), нитриды MN и карбонитриды M(NC) [15,17,22]. 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 карбидов обеспечивается диффузией V, Ta и Ti, которая намного выше по субграницам мартенситных реек и границам бывших аустенитных зерен, чем в

объеме α -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°C размеры частиц VC и TiC составляют 15–30 nm [15]. 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°C. Например, при введении в сталь 40 ванадия в количестве 0.2% привело к повышению температуры начала полигонизации с 550 до 680°C [15].

Из приведенного анализа следует, что повышение температуры отпуска от 400 до 550°C 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 α -решетки, несмотря на то, что плотность дислокаций практически не изменяется. Возможно развитие коалесценции карбидов хрома и срыв когерентности на их межфазных границах [15,16].

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°C могут одновременно присутствовать в структуре стали ЭК-181.

Отпуск стали ЭК-181 при 650 и, особенно, при 720°C приводит к резкому уменьшению количества сорбированного водорода. Профиль спектра термодесорбции, полученный с образца, подвергнутого отпуску при 650°C (кривая 5 рис. 3) остается сложным. Это, вероятно, связано с одновременным присутствием в его структуре частиц состава M_7C_3 , $M_{23}C_6$ [18], MC и MN [15,22]. Коалесценция карбидов и нитридов ванадия, талия и титана, для которых характерна высокая прочность связи атомов [18,22], при 650°C развивается вяло, тогда как коалесценция карбидов хрома достаточно быстро [15,22], что приводит к уменьшению удельной протяженности межфазных границ раздела. После отпуска при температурах выше 700°C карбиды состава M_7C_3 не обнаруживаются [18]. Формируются сравнительно крупные карбиды $M_{23}C_6$ [21] и развивается коалесценция двойных карбидов, в результате этого исчезает закрепление дислокаций дисперсными частицами, происходит их перераспределение и аннигиляция, быстро уменьшается микродеформация α -решетки [21].

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°C. Видно, что после отпуска при температуре 720°C, рекомендованного для получения удовлетворительных прочностных свойств [20,23], сталь сорбирует весьма малое количество водорода (рис. 4).

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 карбидов/карбонитридов [24]. В связи с этим следует обратить внимание на то, что существенное увеличение сорбции водорода наблюдается после отпуска при температурах 500–650°C, т. е. именно в том температурном интервале, в котором происходит выделение мелких карбидов/карбонитридов. Влияние карбидов/карбонитридов ванадия на сорбцию водорода отмечалось в работе [25]. Поэтому не исключено, что попытки улучшить прочностные свойства сталей приведут к ухудшению их свойств по отношению к водороду.

3. 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).

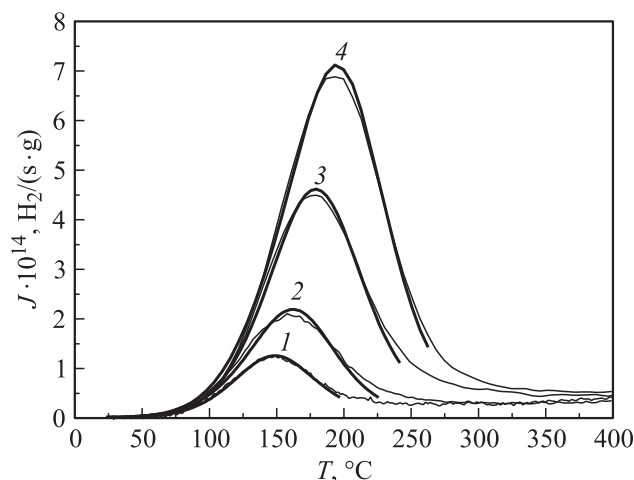


Рис. 5. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 при различных скоростях нагрева, °C/s: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6. Сорбция водорода при температуре 30°C; $t = 4$ h, давление водорода 40 Торг.

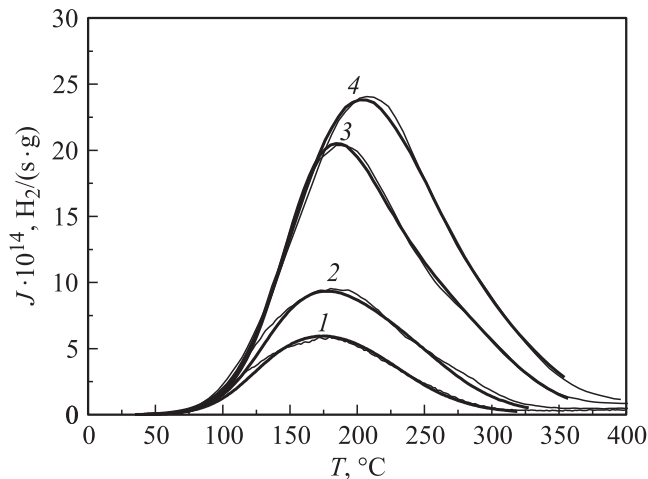


Рис. 6. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска 600°C при различных скоростях нагрева, °C/s: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6. Сорбция водорода при температуре 30°C; $t = 4$ h, давление водорода 40 Торг.

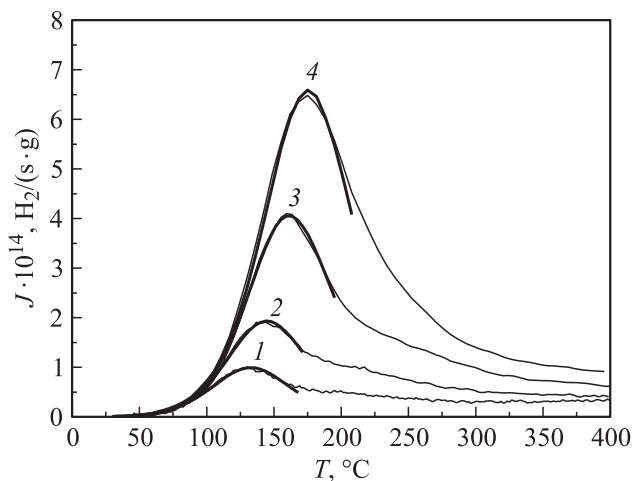


Рис. 7. Термовыделение водорода из образцов РУСФЕР-ЭК-181 после отпуска 720°C при различных скоростях нагрева, °C/s: 1 — 1, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 6. Сорбция водорода при температуре 30°C; $t = 4$ h, давление водорода 40 Торг.

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:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} + r \cdot N(x, t),$$

$$x \in (0, l/2), t \in (0, t \max), \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = -r \cdot N(x, t), x \in (0, l/2), t \in (0, t \max), \quad (1.2)$$

$$C(x, 0) = C_0, N(x, 0) = N_0, x \in (0, l), \quad (1.3)$$

$$D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = b^* C^2(x, t), x = 0, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} = 0, x = l/2, \quad (1.5)$$

$$J(t) = 2b^* C^2(0, t), \quad (1.6)$$

где уравнение (1.1) описывает диффузию водорода в толще образца, уравнение (1.2) описывает изменение концентрации водорода в ловушках, уравнение (1.3) — начальные условия, уравнения (1.4) и (1.5) — 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).

Обратим внимание на то обстоятельство, что экспериментальные кривые (рис. 5, 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. $D_0 = 25 \text{ cm}^2/\text{s}$ — предэкспонента коэффициента диффузии, $E_d = 46 \text{ kJ/mol}$ — энергия активации диффузии. Полученная величина предэкспоненциального множителя свидетельствует о том, что в данном случае мы, скорее всего, имеем дело с поверхностной диффузией. Подобные величины предэкспонента 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. $D_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ — предэкспонента коэффициента диффузии, $E_d = 14.6 \text{ kJ/mol}$ — энергия активации диффузии, $E_r = 34 \text{ kJ/mol}$ — энергия активации ловушек, $r_0 = 170 \text{ 1/s}$ — 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, приводящим к образованию большого числа карбидов.

4. 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°C сорбция водорода сталью РУСФЕР-ЭК-181 минимальна.

2. Отпуск в интервале температур 500–650°C 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°C 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°C 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°C, 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., Li Ch., Huang B. // Fusion Eng. Des. 2009. Vol. 84 P. 1214–1218.
- [2] Леонтьева-Смирнова М.В. и др. // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 40–44.
- [3] Robin S., Jean H., Yong D. // C. R. Phys. 2008. Vol. 9. P. 389–400.
- [4] Klueh R.L., Nelson A.T. // J.N.M. 2007. Vol. 371. P. 37–52.
- [5] Юхимчук А.А. // ВАЯТ. Термоядерный синтез. 2009. Вып. 3. С. 49–55.
- [6] Chernov V.M. et al. // Nucl. Fusion. 2007. Vol. 47. P. 1–10.
- [7] Panin A.V. et al. // J.N.M. 2009. Vol. 386–388. P. 466–470.
- [8] Li Y.F., Nagasaka T. et al. // J.N.M. 2009. Vol. 386–388. P. 495–499.
- [9] Zakroczymski T., Owczarek E. // Acta Materialia. 2002. Vol. 50. P. 2701–2713.
- [10] Денисов Е.А., Курдюмов А.А., Компаниец Т.Н. и др. // Сб. докладов „IHISM’07“. Саров, 2008. С. 100–113.
- [11] Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолаев Г.Н. и др. // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 40–52.
- [12] Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. и др. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 52–58.
- [13] Сиякова Е.А. Автореф. канд. дис. Томск, 2012.
- [14] Денисов Е. А., Компаниец Т.Н., Мурзинова М.А., Шикин И.В., Юхимчук А.А. // Сб. докладов „IHISM’11“. Саров, 2012. С. 573–583.
- [15] Смирнов М.А., Счастливец В.М., Журавлев Л.Г. Основы термической обработки стали: учебное пособие. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. С. 495.
- [16] Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник для вузов, 4-е изд. М.: Металлургия, 1986. С. 480.
- [17] Leslie W.C., Hombogen E. Physical metallurgy of steels. In Physical Metallurgy, Fourth, revised and enhanced edition / Ed. by R.W. Cahn, P. Haasen. Vol. II. North-Holland, 1996. P. 1042.
- [18] Гудремон Э. Специальные стали. Издание второе сокращенное и переработанное. Пер. с нем. / Под ред. Займовского А.С., Бернштейна М.Л., Мескина В.С. Т. 1. М.: Металлургия, 1966. С. 737.
- [19] Heat Treating of Stainless Steels. Revised by J. Douthett. ASM Handbook 4. 1990. P. 769–792.
- [20] Danon A., Alamo A. // J.N.M. 2002. Vol. 307–311. P. 479–483.
- [21] Sakamoto Y., Hanada U. // Trans. JIM. 1977. Vol. 18. P. 466–470.
- [22] Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. // Специальные стали. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985. С. 408.
- [23] Тюменцев А.Н., Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 52–58.
- [24] Klueh R.L., Hashimoto N., Maziasz P.J. // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 275–280.
- [25] Yokota T., Shiraga T. // JSIJ International. 2003. Vol. 43. P. 534–538.
- [26] Долбак А.Е. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 6. С. 1489–1494.
- [27] Causey R. A., Karnesky R.A. // Compr. Nucl. Mater. 2012. Vol. 4.16. P. 531.