

02;04;05

Выделение водорода из образцов аустенитной стали, облученных потоками высокотемпературной импульсной плазмы

© А.Г. Залужный, Б.А. Калинин, В.П. Копытин, М.А. Козодаев, А.Л. Суворов

Институт теоретической и экспериментальной физики,
117259 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 26 января 2000 г.)

Исследовано выделение водорода из образцов аустенитной стали 12X18H10T, электролитически насыщенных водородом, при взаимодействии с дейтериевой плазмой (энергосодержание в импульсе 40–60 кДж).

Введение

При исследовании образцов аустенитной стали 12X18H10T после их обработки дейтериевой плазмой наблюдалось образование anomalно больших блистеров с толщиной крышки $\sim 1 \mu\text{m}$ [1,2], содержащих углеводороды, в частности метан. Поскольку метан при температурах ниже температуры его диссоциации нерастворим в металле, то при нагреве до температуры диссоциации он ведет себя так же, как и инертный газ. Было показано, что блистеры разрушаются, если до температуры диссоциации метана давление его в блистерах превышает значения, необходимые для их разрыва. Если при температуре диссоциации давление метана в блистерах недостаточно для их разрыва, то блистеры сохраняются и при дальнейшем нагреве.

Предложен механизм наблюдаемых anomalно больших блистеров.

При выборе и разработке кандидатных материалов для первой стенки термоядерных реакторов большое значение уделяется вопросам взаимодействия изотопов водорода с этими материалами. Это связано прежде всего с экологией (попадание трития в атмосферу), а также потерей дорогостоящего горючего, что в свою очередь определяется накоплением трития в материалах первой стенки. Поэтому исследование удержания изотопов водорода конструкционными материалами является весьма актуальным.

Техника эксперимента

Изучение кинетики выделения водорода проводилось на высоковакуумной масс-спектрометрической установке [3] при равномерном нагреве образцов. Измерение выделения водорода осуществляли при постоянной откачке газов насосом НОРД-100, соединенным с рабочим объемом установки вакуумопроводом с пропускной способностью 1.31/s по воздуху и 5.01/s по водороду. Общее давление в рабочем объеме регистрировали прибором ВИТ-1А, парциальное давление отдельных газов масс-спектрометром ИПДО-2А.

Электролитическое насыщение водородом образцов осуществляли в кипящей дистиллированной воде с до-

бавкой серной кислоты для увеличения ее электропроводности при плотности тока 50 A/m^2 в течение 1 h. При таком режиме в приповерхностном слое не происходит заметного образования дефектов [4]. Исследуемые образцы насыщались водородом также при их облучении четырьмя импульсами дейтериевой плазмы с энергосодержанием в импульсе 40–60 кДж [1].

Экспериментальные результаты

При облучении конструкционных материалов первой стенки термоядерного реактора потоками водородной или дейтериевой плазмы поверхность образцов подвергается сильной эрозии [5]. При большом энергосодержании плазменных потоков происходит в основном оплавление поверхности и блистеры отсутствуют. При меньшем энергосодержании на образцах аустенитных сталей обнаружены неразрушенные anomalно большие блистеры с толщиной крышки $\sim 1 \mu\text{m}$, что на порядок превышает пробег ионов водорода данной энергии [1]. Нагрев до 870 К, т.е. до температуры, близкой к критической для разрушения гелиевых блистеров [6], приводит лишь к возникновению новых меньших вздутий, не вызывая разрушения и изменения размеров уже имевшихся [7]. Лишь при нагреве до 1020 К происходит частичное вскрытие куполов наиболее крупных блистеров. Но даже при 1300 К множество блистеров остаются неразрушенными [7].

При равномерном нагреве образцов аустенитной стали, насыщенных водородом электролитически, на кривой выделения водорода из данных образцов наблюдается один пик, соответствующий выделению водорода из твердого раствора, как это было показано в работах [8,9]. На рис. 1 представлены кривые термодесорбции дейтерия из образцов стали 12X18H10T толщиной 0.3 mm, облученных четырьмя импульсами дейтериевой плазмы с энергосодержанием в импульсе 40–60 кДж. Исследования проводили через 3–5 d после облучения. Кривая 2 получена для образца из центра сборки, где в результате оплавления поверхности образца блистеры отсутствуют. Полученная кинетическая зависимость выделения водорода для данного случая полностью соответствует кинетике выделения водорода из образца, равномерно

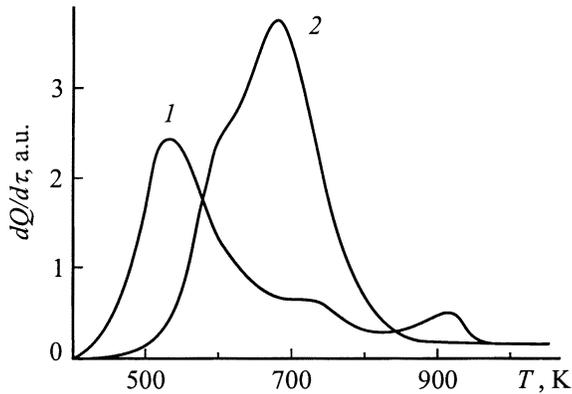


Рис. 1. Кривые изменения скорости термодесорбции дейтерия в процессе равномерного нагрева образцов стали 12Х18Н10Т. Число импульсов плазмы — 4.

насыщенного газом электролитически [8,9]. На кривой I для образцов с периферии сборки, где отмечено присутствие блистеров, помимо пика, связанного с диффузионным выходом дейтерия из твердого раствора, присутствуют два дополнительных пика: низкотемпературный при ~ 500 К и высокотемпературный при ~ 900 К. Возможно, эти пики связаны с выделением водорода из блистеров, где он может находиться в молекулярном виде или в виде химических соединений, например углеродоводородов.

Для подтверждения высказанных предположений рассмотрим кинетику выделения молекулярного водорода из блистеров. В работе [10,11] было показано, что для таких объектов, как блистеры, при их обезгаживании в крышке блистера концентрация водорода убывает линейно по толщине, т. е. устанавливается распределение водорода, характерное для экспериментов по проницаемости в режиме установившегося потока. Поэтому для потока водорода из блистеров с единицы площади поверхности образца можно записать

$$I = \bar{S}(P/h)\sqrt{p} = (\bar{S}/h)P_0 \exp(-E/RT)\sqrt{p}, \quad (1)$$

где \bar{S} — доля поверхности, занятой блистерами, P — коэффициент проницаемости, E — энергия активации проницаемости, h — толщина крышки блистеров, p — давление молекулярного водорода в блистерах.

Пренебрегая уходом газа из блистеров в глубь образца и зная скорость откачки системы, с помощью машинных расчетов можно построить кривую термодесорбции. Машинные расчеты кривых термодесорбции при линейном нагреве со скоростью 0.3 К/с для случая блистеров с толщиной крышки $0.1 \mu\text{m}$ и давлением газообразного водорода 50 МПа (максимально возможное давление газа в блистерах [12]) дали следующие результаты. При использовании в расчетах параметров проницаемости, характерных для аустенитных сталей [13], получили кривую с максимумом 320 К. В этом случае перерастворение водорода из блистеров должно происходить уже при комнатной температуре.

Напишем уравнение (1) для температуры максимума T_m и для любой температуры на спаде или на подъеме пика T_n , когда выделения газа в n раз ниже максимальной,

$$I_m = (\bar{S}/h)P_0 \exp(-E/RT_m)\sqrt{p_m},$$

$$I_n = I_m/n = (\bar{S}/h)P_0 \exp(-E/RT_n)\sqrt{p_n}.$$

Здесь p_m и p_n — давление газа в блистерах при T_m и T_n соответственно. Разделив одно уравнение на другое, получим выражение для энергии активации проницаемости

$$E = R(T_m T_n / T_m - T_n) \ln n \sqrt{p_n / p_m}.$$

Зная размеры блистеров и скорость откачки, значения p_m и p_n можно определить по площади под соответствующей экспериментальной кривой десорбции. Оценка энергии активации, проведенная по первому пику кривой термодесорбции (рис. 1), дает значение 0.7 eV, что близко к значениям энергии активации проницаемости водорода в аустенитных сталях [13].

Таким образом, перерастворением молекулярного водорода из блистеров можно объяснить первый пик на кривой выделения водорода из образцов аустенитной стали, содержащих блистеры (рис. 1). Такой вывод подтверждается данными работы [14], в которой показано, что в аустенитных сталях при температуре 800 К радиационные поры не удерживают молекулярный водород. Следовательно, молекулярный водород не может вызывать наблюдавшийся разрыв блистеров при нагреве [6] и появление блистеров второго поколения.

Высокотемпературный пик на кривой выделения водорода из образцов аустенитной стали, содержащих блистеры (рис. 1), возможно связан с выделением водорода при диссоциации углеводородных соединений, содержащихся в блистерах. Оценки, проведенные в работе [15], показали, что в исследуемых сталях количество углерода в твердом растворе вполне достаточно для образования в блистерах углеводородных соединений, в частности метана. При определении параметров реакции диссоциации по высокотемпературному пику по методике, описанной в [7], энергия активации составляла 2.5 eV, что близко к значениям параметров диссоциации этилена [16].

Высказанное предположение [15,17] об образовании углеводородов, в частности метана, при облучении металлов ионами водорода хорошо объясняет разрыв и образование блистеров второго поколения в процессе послерадиационного нагрева. Поскольку метан до своей диссоциации нерастворим в металле, то при нагреве он будет вести себя так же, как инертный газ (например, гелий). Если при температуре диссоциации давление метана в блистерах недостаточно для их разрыва, то блистеры должны сохраниться и при дальнейшем нагреве до 1300 К [6].

Для проверки данного предположения исследовали термодесорбцию газов из образцов аустенитной стали 0Х16Н15М3Б при скорости нагрева 0.3 К/с. Топографию поверхности исследовали до и после нагрева [1].

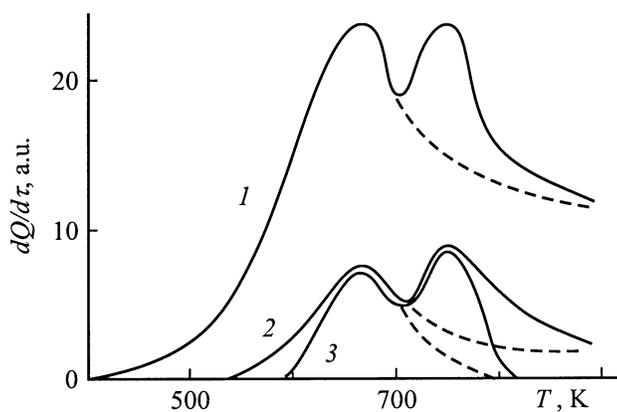


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для термодесорбции газа после воздействия тремя импульсами. Штриховые кривые — образцы с неразрушенными блистерами, сплошные — с разрушенными; 1–3 — массы 16, 15, 26 соответственно.

Для непосредственного определения состава газа использовали эффект разрыва некоторых блистеров при нагреве [6]. Поскольку возникновение этого разрыва зависит от мощности потока плазмы, а следовательно от расстояния образцов от центра сборки, и заранее предсказать, у каких образцов этот эффект будет максимален, невозможно, то исследовали группу образцов, облученных тремя импульсами водородной плазмы [6] и содержащих блистеры. Выбор в этом случае водородной плазмы обусловлен большей сложностью выделения пиков CD_4 по сравнению с пиками CH_4 при их масс-спектрометрической регистрации. Основной помехой при этих экспериментах является присутствие на поверхности образцов паров воды [18], которые дают серию пиков, усложняющих регистрацию пиков, соответствующих метану [19].

Соответствующие кривые газовыделения представлены на рис. 2. Первый пик наблюдался для всех образцов. Он связан, возможно, с дегазацией поверхности образца. Второй пик наблюдался только для образцов, у которых после нагрева блистеры оказались разорванными. Анализ полученных спектров дает основание утверждать, что при температуре ~ 750 К происходит выделение метана и какого-то более высокотемпературного соединения типа C_2H_x (ему соответствует пик с массой 26), связанного с разрушением блистеров.

Зная скорость откачки системы и принимая кривые газовыделения, соответствующие образцам с неразрушенными блистерами за "фон", мы оценили количество углеводородов, выделившихся из образца при разрыве блистеров. Зная из данных электронной микроскопии объем разрушенных блистеров, мы определили давление газов в блистерах на момент разрушения и получили величину ~ 100 МПа, что, по известным оценкам [20], вполне достаточно для их разрыва.

Механизм аномального блистеринга

Как уже отмечалось, в работе [1] при воздействии дейтериевой плазмы на образцы из стали 12X18H10T наблюдалось образование аномальных блистеров, толщина крышки которых была порядка $1 \mu m$, что более чем на порядок превышало длину пробега ионов водорода для данной энергии. Было показано [1], что блистерообразование происходит на определенном расстоянии от центра мишени (пучка), причем размер аномальных блистеров уменьшался по мере удаления от центра мишени. Было определено, что при данном импульсе водородной плазмы с энергосодержанием 40–60 кДж в импульсе центр образца нагревался до температур, близких к температуре плавления образца.

Выше было показано, что данные блистеры содержат углеводороды, в частности метан. Можно предположить, что причиной образования аномальных блистеров является возникновение на определенном расстоянии от поверхности образца, соответствующем толщине крышки блистеров, условий для образования углеводородов: присутствие реагирующих компонентов (углерод, водород); определенные температуры, необходимые для образования углеводородов (700–1000 К [21–23]); присутствие пористости. Оценки показали, что количество углерода, внедряющегося в материал с плазмой [7], пренебрежимо мало по сравнению с количеством углерода, находящегося в твердом растворе. Поэтому можно считать, что в образовании углеводородов участвует равномерно растворенный углерод, которого в данной стали достаточно для образования углеводородов [15]. Пластическая деформация, имеющая место в приповерхностном слое образца в результате термических напряжений, возникающих при данных воздействиях на образец, и, возможно, являющаяся причиной образования первичных микротрещин (микропустот), на расстоянии несколько микрометров от образца должна проходить с почти одинаковой скоростью [6]. Температура в пределах рассматриваемого слоя образца практически не меняется. Следовательно, единственная причина образования углеводородов в области, отстоящей от поверхности образца на определенном расстоянии, — неравномерное распределение водорода по объему материала. При данном воздействии импульсов плазмы на образец поверхность образца может достигать температур выше точки плавления исследуемого материала. В процессе остывания поверхности образцов до температур, необходимых для образования углеводородов, может произойти расплывание первоначального профиля распределения водорода, что приведет к смещению зоны с максимальной концентрацией водорода вглубь от поверхности и созданию благоприятных для образования углеводородов условий на некоторой глубине, превышающей длину пробега ионов водорода данных энергий. В этой области и будет проходить наиболее интенсивное зарождение углеводородов с последующим блистерингом.

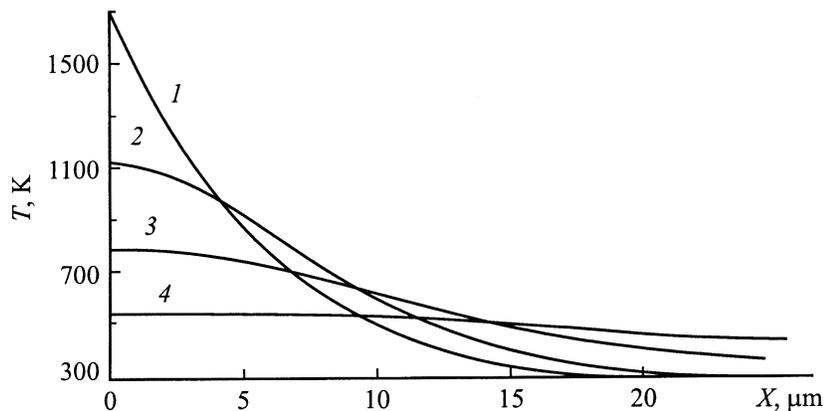


Рис. 3. Распределение температуры по глубине образца. Время после окончания импульса, μs : 1 — 0, 2 — 2, 3 — 10, 4 — 50.

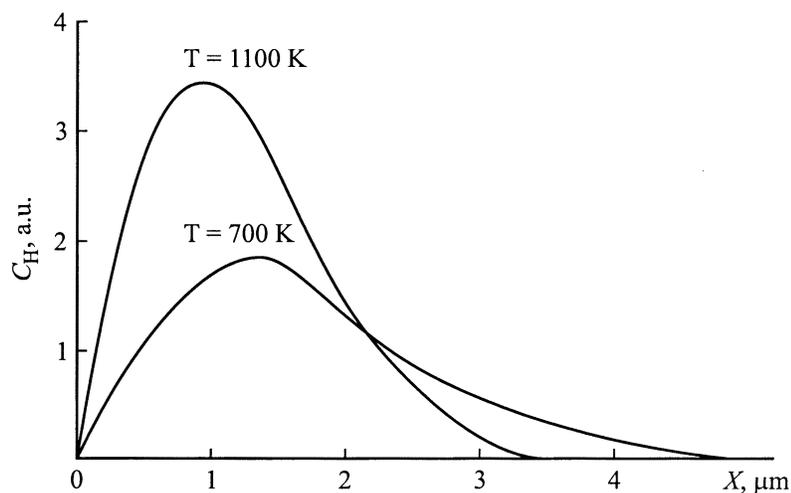


Рис. 4. Распределение водорода по глубине образца к моменту остывания поверхности до температур, благоприятных для образования углеводородов.

В подтверждение данных предположений были проведены соответствующие оценки. На рис. 3 представлены зависимости распределения температуры на поверхности и по глубине образца, рассчитанные по методике, предложенной в работе [24] для случая полубесконечного тела с теплоизолированной границей. Для упрощения расчетов считали, что импульс имеет прямоугольную форму длительностью $6 \mu\text{s}$, излучением тепла с поверхности пренебрегали. При таком теплообмене повышение температуры обратной стороны мишени составит 10 K , что значительно меньше, чем наблюдалось экспериментально. Поэтому предположили, что действуют дополнительные механизмы, обеспечивающие поглощение половины тепловой энергии плазмы без расплавления поверхности образца [25,26]. Для этого случая расчеты профиля распределения водорода по методике, описанной в [7], показали, что к моменту остывания поверхности до температур, благоприятных для образования углеводородов, зона максимальной концентрации водорода будет нахо-

диться на глубине около $1 \mu\text{m}$ (рис. 4), что соответствует толщине стенки аномальных блистеров.

Естественно ожидать, что при уменьшении энерго-содержания плазменного потока, которое имеет место при удалении от центра мишени, зона с максимальной концентрацией водорода сместится на меньшую глубину. Это приведет к образованию блистеров меньших размеров, что и наблюдалось в действительности.

Заключение

При исследовании выделения водорода из образцов аустенитной стали 12X18H10T после ее обработки водородной плазмой обнаружено образование аномально больших блистеров с толщиной крышки $\sim 1 \mu\text{m}$, содержащих углеводороды, в частности метан.

На кривой термодесорбции водорода из образцов, содержащих блистеры, наблюдалось три пика. Показано,

что низкотемпературный пик (~ 500 К) соответствует выделению водорода, перерастворенного из блистеров, где он находился в молекулярном виде. Пик выделения водорода при ~ 700 К соответствует выделению водорода из твердого раствора. Высокотемпературный пик соответствует выделению водорода из блистеров, содержащих углеводороды, при их диссоциации.

Предложен механизм образования аномальных блистеров, который заключается в следующем. При воздействии водородной плазмы в приповерхностном слое образца возникают термические напряжения, которые могут являться причиной образования микротрещин. При остывании поверхности образца на определенной глубине, значительно превышающей длину пробега ионов водорода данных энергий, создаются условия (микроразрывы, температура, наличие водорода и углерода), благоприятные для образования углеводородов (метана).

Поскольку метан при температурах ниже температуры его диссоциации нерастворим в металле, то при нагреве до температуры диссоциации он будет вести себя как инертный газ. Было показано, что блистеры разрушаются, если до температуры диссоциации метана давление его в блистерах превышает значения, необходимые для их разрыва. Если при температуре диссоциации давление метана в блистерах недостаточно для их разрыва, то блистеры должны сохраниться и при дальнейшем нагреве.

Список литературы

- [1] Жолнин А.Г., Залужный А.Г., Калинин Б.А. и др. // Атомная энергия. 1986. Т. 60. Вып. 5. С. 360–361.
- [2] Якушин В.Л., Калинин Б.А., Залужный А.Г. и др. // Металлы. 1996. № 5. С. 122–127.
- [3] Zaluzhnyi A.G., Kopytin V.P., Tcherednichenko-Alchevskiy M.V. // Fusion Technology. 1997. P. 1815–1818.
- [4] Залужный А.Г., Скоров Д.М., Жолнин А.Г. // Физ.-хим. механика материалов. 1982. № 5. С. 85–88.
- [5] Взаимодействие излучения, плазменных и электронных потоков с веществом. // Тез. докл. / Под ред. Д.М. Дыхане. ИАЭ, 1990.
- [6] Чернов И.И., Калинин Б.А., Гусева М.И. и др. // Поверхность. 1983. № 11. С. 75–83.
- [7] Польский В.И., Калинин Б.А., Карцев П.И. и др. // Атомная энергия. 1984. Т. 56. Вып. 2. С. 83–88.
- [8] Жолнин А.Г., Залужный А.Г. // Поверхность. 1986. Т. 10. С. 33–40.
- [9] Залужный А.Г., Суворов А.Л. // Тр. IX Межнационального совещания "Радиационная физика твердого тела" / Под ред. Г.Г. Бондаренко. М., 1999. Т. 1. С. 508–520.
- [10] Жолнин А.Г., Залужный А.Г. // Поверхность. 1986. Т. 11. С. 27–34.
- [11] Жолнин А.Г., Залужный А.Г., Паремусов С.Е. // Материалы VII Всесоюз. конф. "Взаимодействие атомных частиц с твердым телом". Минск, 1984. Т. 1. С. 94–95.
- [12] Evans I.H. // J. Nucl. Mater. 1977. Vol. 68. P. 129–140.
- [13] Dolan T.I., Anderi P.A. // Reports of Idaho National Engineering Laboratory. 1994. P. 21–33.
- [14] Keefer D., Pard A. // J. Nucl. Mater. 1973. Vol. 47. N 1. P. 97–101.

- [15] Залужный А.Г., Скоров Д.М., Жолнин А.Г. и др. Радиационные дефекты в металлах. Алма-Ата: Наука, 1981. С. 278–283.
- [16] Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. 1006 с.
- [17] Черников В.Н., Захаров А.П., Писарев А.А. // Изв. АН СССР. Сер. Физика. 1980. Т. 44. С. 1210–1215.
- [18] Залужный А.Г., Скоров Д.М., Жолнин А.Г. и др. // Атомная энергия. 1979. Т. 47. № 2. С. 113–114.
- [19] Сакаганский Г.Л., Котельников Ю.Н., Малеев М.Д. и др. Сверхвысокий вакуум в радиационно-физическом аппаратостроении. М.: Атомиздат, 1976. С. 137.
- [20] Калинин Б.А., Скоров Д.М., Федотов В.Т. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом. Харьков, 1976. Ч. 1. С. 120–123.
- [21] Арчаков Ю.И. Водородоустойчивость стали. М.: Металлургия, 1978. 150 с.
- [22] Erents S., Braganza C., McGracken G. // J. Nucl. Mater. 1976. Vol. 63. P. 399–404.
- [23] Rioja R., Yacamán M. et al. // Scripta Met. 1982. Vol. 16. N 2. P. 129–134.
- [24] Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
- [25] Зельдович Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 686 с.
- [26] Васильев Б.И., Грасюк А.З., Дядькин А.П. и др. // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 11. С. 2390–2396.