

На правах рукописи

Адель Мохаммед Али Хашхаш

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ
СТАЛИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ И РАДИАЦИОННОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор
Чернов Иван Петрович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Ремнев Геннадий Ефимович

доктор физико - математических наук
Грабовецкая Галина Петровна

Ведущая организация: Томский Государственный архитектурно-строительный университет

Защита состоится «26» мая 2010 г. в 15:00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.269.02 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » апреля 2010 г.

Ученый секретарь
совета по защите докторских и кандидатских диссертаций,

д.ф.-м.н., профессор

Коровкин М. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Проблемы, связанные с присутствием водорода в металлах и сплавах, постоянно находятся в центре внимания широкого круга исследователей – физиков, химиков металлургов и др. Водород способен оказывать сильное влияние на физико-химические свойства материалов, а исключить его проникновение не удастся из-за большого содержания в атмосфере и водной среде, а также по техническим условиям использования материалов. По-прежнему острой остается задача, связанная с защитой от водородной коррозии металлических конструкций газо - нефтяной отрасли, работающих в присутствии агрессивной среды. Растворенный в металле при эксплуатации трубопроводов, контейнеров или иных элементов конструкций водород может не только инициировать разрушение, но и осложнить восстановительный ремонт, значительно ухудшая качество сварных швов. Несмотря на то, что варьируется химический и структурный состав используемых материалов, подбираются параметры сварки, используются защитные покрытия, задача освобождения металла от остаточного водорода и внутренних напряжений на настоящий момент не решена. Общеизвестный способ удаления водорода из металлов и сплавов - отжиг при достаточно высокой температуре. Однако этот способ часто не может быть реализован в связи с нарушением условий безопасности эксплуатации оборудования. Поэтому в настоящее время для улучшения механических характеристик металла предлагается использовать иные, более безопасные и эффективные методы. Как показали исследования, водород, может эффективно удаляться при комнатной (и ниже) температуре путем радиационной обработки. При этом в материале снимаются микронапряжения, являющиеся зонами повышенного содержания водорода.

Для реализации этих методов необходимо иметь информацию о поведении водорода в материалах при термическом и радиационном воздействии:

- о накоплении водорода в металлических конструкциях;
- о динамике образования дефектов в процессе наводороживания;
- об интенсивности выхода водорода из используемых материалов под действием пучков ионизирующего излучения.

Другая группа задач, стимулирующих исследования систем металл-водород, связана с перспективой развития водородной энергетики, новыми технологиями водородной обработки металлов. Эти проблемы включают производство водорода, его хранение, транспортировку и использование как энергоносителя, взамен традиционным видам топлива. Начата коммерческая деятельность по внедрению ряда водородных устройств (например, перезарядные Ni-MH батареи), лидерами автомобилестроения намечены значительные планы по подготовке и выпуску экологически чистых автомобилей. Перспективные многоразовые жидкостные ракетные двигатели – космические буксиры используют в качестве экологически чистого горючего водород, который при взаимодействии с элементами конструкций вызывает водородное охрупчивание.

Проблема присутствия водорода в металлах становится ещё более актуальной в связи с задачами водородной, ядерной и термоядерной энергетики. В водородной энергетике – это решение задачи накопления, хранения, транспортировки и извлечения водорода; в ядерных реакторах - это решение задачи водородного охрупчивания охлаждающих элементов и ТВС; в термоядерных реакторах – воздействие дейтерий-третиевой плазмы на первую стенку.

Материалы ядерной энергетики, а также контейнеры для хранения и транспортировки радиоактивных веществ должны соответствовать экстремальным условиям, чтобы сохранять радиационную безопасность. Одной из наиболее значительных причин ухудшения механико-технологических свойств этих устройств является одновременное накопление водорода и гелия, которые ведут к охрупчиванию и уменьшению пластичности конструкционных материалов, особенно в области сварных соединений. Это ведет к созданию аварийных ситуаций, при которых возможен выброс радиоактивных веществ в атмосферу. Наиболее подверженными коррозии оказываются элементы конструкций, работающие в условиях повышенного давления, в присутствии значительных механических нагрузок.

Сложность решения проблемы заключается в том, что в конструкционных материалах реакторов происходят два конкурирующих процесса: с одной стороны - накопление радиационных дефектов; с другой - аннигиляция дефектов, упорядочение структуры кристаллов. Эти два встречных процесса зависят от многих факторов: свойств самого материала, наличия примесей, наведенной активности, температуры облучения, а также скорости накопления и выхода водорода и дефектов. При этом количество водорода и скорость его миграции могут оказаться определяющими факторами в изменении физико-механических свойств металлических конструкций.

Цель работы. Изучить закономерности насыщения и выхода водорода при воздействии температуры и ионизирующего излучения (электронов и рентгеновских квантов), процесс накопления дефектов и изменения физических свойств нержавеющей стали при наводороживании.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработать и создать установку для исследования выхода водорода из металлов.
2. Изучить динамику выхода водорода из стали при термическом и радиационном воздействии.
3. Изучить динамику выхода водорода при нормальных условиях ($T = 300 \text{ K}$ и $P = 740 \text{ мм ртутного столба}$) и условиях облучения электронами и рентгеновскими лучами.
4. Изучить изменение скорости звука и микротвердости нержавеющей стали при насыщении водородом и облучении рентгеновскими квантами.
5. Изучить проницаемость водорода через мембрану из нержавеющей стали при термическом и радиационном воздействии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработана и создана многоцелевая высоковакуумная установка, совмещающая методики термо и электронно-стимулированного газовойделения, изучения проницаемости водорода через металлические мембраны. Установка позволяет исследовать в динамике поведение водорода в конденсированных средах при температурном и радиационном воздействии.
2. Водород, внедрённый в предварительно оттожённую сталь 12Х12М1БФР в процессе электролиза, находится в твёрдом растворе (энергия связи $E_b \sim 1,0-1,3$ эВ/атом) и в ловушках, созданных водородом при насыщении (энергия связи $E_b \sim 2,4-2,6$ эВ/атом).
3. После электролитического насыщения до 63% внедренного при насыщении водорода выходит из нержавеющей стали при температуре 300 К в течении 24 часов. Оставшийся водород в дальнейшем сохраняется в образце в течении длительного времени.
4. Коэффициент диффузии водорода в мембране из ферритной нержавеющей стали 12Х12М1БФР при электролитическом внедрении водорода при температуре ~ 40 °С равен $D_H = 3,86 \times 10^{-10}$ см²/с. Облучение мембраны электронами с энергией 35 кэВ приводит к увеличению коэффициента диффузии на 40–45 %.
5. Миграция и выход водорода из ферритной стали 12Х12М1БФР под действием электронов и рентгеновских квантов с энергией ниже порога образования дефектов сопровождается перестройкой дефектной структуры материала.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработана и создана установка для исследования термо- и радиационно стимулированного выхода водорода из металлов и сплавов.
2. Впервые получены данные о выходе водорода из нержавеющей реакторной стали 12Х12М1БФР при облучении электронами и рентгеновскими квантами.
3. Впервые получены новые данные о скорости распространения звуковых волн в нержавеющей стали 12Х12М1БФР при насыщении водородом и воздействии рентгеном на наводороженные образцы.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработанная и созданная установка для исследования термо- и радиационно стимулированного выхода водорода позволит производить систематические исследования миграции и выхода водорода из металлов и сплавов.
2. Полученные данные о миграции и выходе водорода под действием электронных пучков и рентгеновских квантов необходимы для разработки новых перспективных технологий холодного удаления водорода из металлов и сплавов.

3. На базе данных, полученных акустическими методами анализа, о влиянии насыщения металлов водородом, деформации и облучении на скорость звука и характеристики сигналов акустической эмиссии разрабатываются методы неразрушающего контроля раннего распознавания возможной досрочной деградации конструкционных материалов, вызванной водородно-гелиевым охрупчиванием.

Практическая значимость работы подтверждается выполнением работ по следующим темам:

Часть исследований, проведенных в диссертации, выполнялась в соответствии с грантами Российского фонда фундаментальных исследований. Работа заключалась в выполнении следующих проектов:

1. Исследования накопления и диффузии водорода в металлах и выхода водорода из металлов в условиях воздействия ионизирующих излучений. 2007-2009гг., (грант РФФИ, проект № 07-08-00300-а).
2. Разработка технологических процессов получения субмикроструктурных состояний в металлических сплавах на основе эффекта неравновесного выхода водорода из металлов. 2006-2008 гг. (грант РФФИ, проект № 06-08-00662-а).

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на следующих Международных и Всероссийских конференциях и семинарах: девятой международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Звенигород, 2009); II университетская научно-практическая конференция иностранных студентов, магистрантов и аспирантов ТПУ (Томск, 2009); 9th International Conference on Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows (Томск, 2008); XXXIX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2009).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 3-х статьях рекомендованных ВАК России и 7 докладов в сборниках трудов и материалов международных конференций.

Личный вклад автора. Заключается в написании литературного обзора по теме диссертации, в совместной с научными руководителями постановке задач диссертации, проведении экспериментов, обработке результатов эксперимента, формулировании выводов и положений, выносимых на защиту, написании статей по теме диссертации, выступлении на семинарах и международных конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 127 страниц, включая 49 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 123 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении. Обосновывается актуальность темы диссертации, представлена цель исследования, научная новизна, практическая значимость, положе-

ния, выносимые на защиту, апробация результатов работы, структура и объём диссертации.

В первой главе. Представлен обзор проведенных ранее исследований взаимодействия водорода с металлами, в том числе, вопросы проникновения и диффузии водорода, его возможные состояния в металле, влияние свойств металлов на эффективность проникновения, возможные процессы при радиационном воздействии на наводороженные образцы. Описаны известные процессы проникновения H в металлы. Подробно рассмотрена роль дефектов структуры стали в проникновении и диффузии водорода.

Во второй главе. Описана разработанная и созданная установка (рис. 1) для исследования радиационного и термического выделения газов из металлов, а также для исследования проницаемости водорода через металлические мембраны. Установка размещается на цельносварной станине и состоит из высоковакуумных камер и насосов; устройств нагрева и облучения, образцов электронами; масс-спектрометра и системы регистрации масс-спектров остаточных газов и спектров термостимулированного газовыделения.

Высоковакуумная система имеет три ступени откачки для получения высокого вакуума: 1) форвакуумный насос; 2) цеолитовые насосы; 3) турбомолекулярный насос (НВТ-100 ФО) и магниторазрядный насос (НОРД-250). Это дает возможность достигнуть предельного (минимального) давления, равного 10^{-6} Па. Исследование газовой выделенности при линейном нагреве, можно проводить как с помощью внешнего нагрева нихромовым нагревателем (нагрев до температуры ~ 1000 °С), так и с помощью нагрева прямым пропусканием тока через образец в условиях высокого вакуума до температуры 2000 °С. Вместо устройства 6, 7 (рис. 1) легко устанавливается ячейка для исследования проницаемости водорода через металлические мембраны, представляющая собой электролитическую ячейку, сопряженную через металлическую мембрану с камерой 8. Радиационное воздействие на образцы, осуществляется с помощью электронной пушки 1 (энергия электронов в пучке 10–120 кэВ, ток 10–150 мкА). Устройство измерения тока электронов находится непосредственно в вакуумной камере перед облучаемым образцом и представляет собой обычную вольфрамовую фольгу толщиной $\sim 0,5$ мм, способную поворачиваться на 90^0 , открывая или закрывая образец от облучения электронами без нарушения вакуума. Система управления электронным пучком осуществляется с пульта дистанционного управления, связанного с установкой гибким кабелем, позволяющим вынос системы в соседнее помещение на расстояние до 20 метров. Камера 7, рис. 1 в которой осуществляется воздействие на образцы электронами, изготовлена из титана и имеет двойные стенки для водяного или азотного охлаждения объема камеры в процессе эксперимента для поддержания необходимой температуры. На рис. 1 штриховыми линиями показаны направления распространения электронного пучка и выделяющихся газов при термо- и радиационно-стимулированной десорбции. Устройство 6,7 легко заменяется устройством для сопряжения через мембрану вакуумной камеры с электролитической ячейкой, позволяющим

изучать проницаемость водорода через металлические мембраны и измерять коэффициент диффузии водорода.

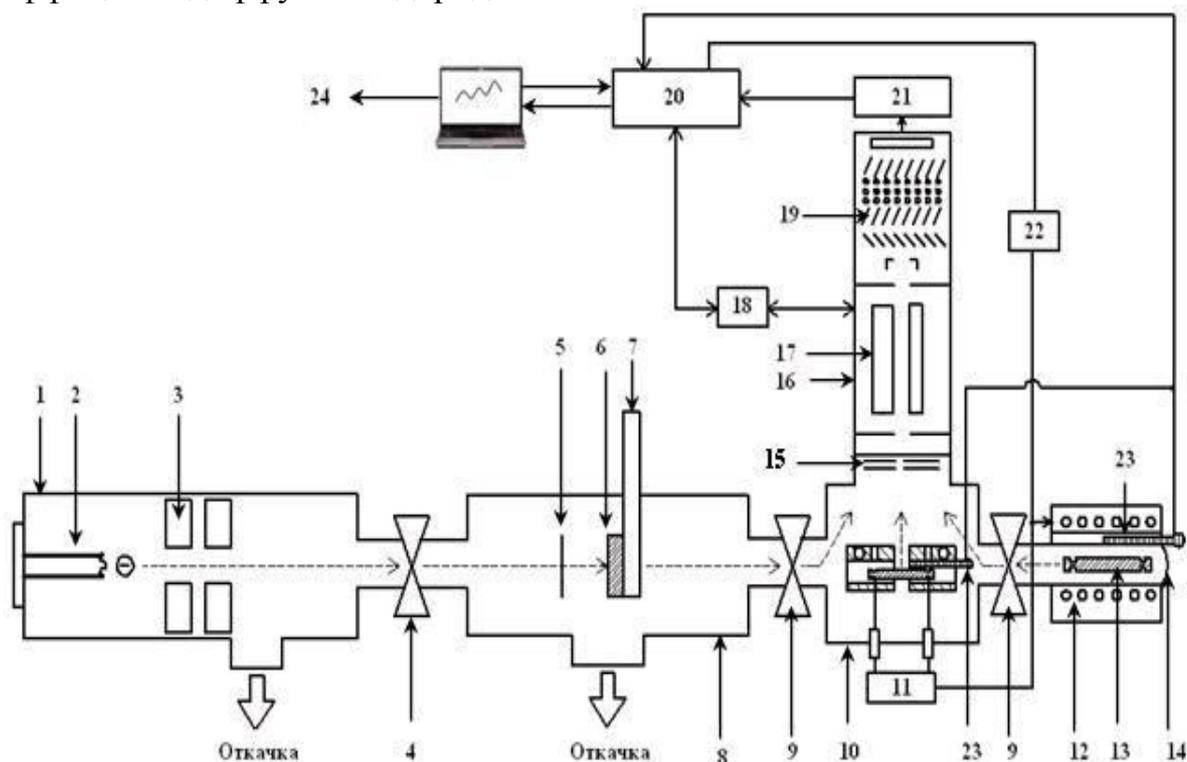


Рис. 1 Функциональная схема установки для исследования термо- и радиационно-стимулированного газовыделения:

1 – электронная пушка; 2 – катодный блок электронной пушки; 3 – фокусирующая система электронной пушки; 4 – высоковакуумный затвор; 5 – флажок (вольфрамовая фольга для измерения тока электронов); 6 – образец для радиационно-стимулированных исследований; 7 – устройство охлаждения образца; 8 – титановая вакуумная камера; 9 – высоковакуумные вентили; 10 – камера высокотемпературного нагрева образца (2000 °С и выше); 11 – блок высокотемпературного нагрева; 12 – внешний нагреватель; 13 – образец низкотемпературного нагрева (до 1000 °С); 14 – камера внешнего нагрева; 15 – ионизатор масс-спектрометра; 16 – масс-спектрометр; 17 – квадрупольный масс-анализатор масс-спектрометра; 18 – блок управления масс-спектрометром; 19 – детектор масс-спектрометра (вторичный электронный умножитель); 20 – система автоматизации; 21 – усилитель сигнала с ВЭУ; 22 – блок внешнего нагрева; 23 – термопары; 24 – компьютер.

В третьей главе. Описаны использованные в работе методы насыщения металлов водородом и методы исследования систем «металл-водород». Для насыщения образцов водородом в работе использовались: 1) метод насыщения из газовой фазы (метод Сивертса), 2) метод электролитического насыщения и 3) метод насыщения из водородной плазмы. Дается краткое описание и технические характеристики использованных установок.

Кроме того, в главе 2 описаны основы методов исследования систем металл-водород, использованные в исследовательской части диссертации: 1) термостимулированного газовыделения, 2) электронно-стимулированного газовыделения, 3) вторичной ионной масс-спектрометрии, 3) анализатор водорода LECO-RHEN 602, 4) измерения скорости распространения звуковых

волн, 5) измерения микротвердости. В некоторых случаях на основании сравнения с другими методами делаются выводы об эффективности их использования при конкретном анализе материалов. Представлены результаты разработки методов и методик исследования содержания водорода и методов исследования его миграции в металлах при радиационном воздействии, осуществленные на кафедре общей физики НИТПУ. Методы исследования 1) и 2) в настоящей главе представлены только их теоретическими основами, поскольку глава 3 полностью посвящена этим методам. В разработку и создание установки для реализации этих методов существенный вклад внес автор настоящей диссертации.

В четвертой главе. Описаны эксперименты и их результаты по изучению: а) закономерностей динамики накопления водорода при насыщении образцов в различных средах (электролит, плазма, газ под давлением); б) закономерностей выхода водорода из образцов в условиях атмосферы; в) закономерностей выхода водорода из образцов при воздействии ускоренных электронов и рентгеновского излучения.

Исследовались образцы сталей 12Х12М1БФР и 12Х18Н10Т. Образцы для исследований изготавливались из листового материала методом электроискровой резки в виде прямоугольных пластин с размерами 25×5,0×2,0 мм. Поверхности образцов были механически отшлифованы и отполированы, после чего отожжены в вакуумной печи при температуре 500 °С в течение 1 часа с последующим охлаждением без нарушения вакуума.

При насыщении образцов водородом электролитическим методом использовался, как правило, электролит 1М H₂SO₄ на основе обычной или тяжелой воды с разной плотностью тока J и разным времени насыщения t. Величины J и t, выбирались исходя из поставленной задачи. При этом под плотностью тока понималось $J=I/S$, где I – полный ток между катодом и анодом, S – площадь поверхности образца (катада), обращенной к аноду и установленной параллельно ему.

В процессе линейного нагрева образцов отслеживались спектры ТСГВ следующих масс: 1 а.е.м. (H), 2 а.е.м. (H₂), 3 а.е.м. (DH), 4 а.е.м. (D₂), 13 а.е.м. (CH), 17 а.е.м. (OH). Дейтерий-содержащие массы отслеживались только после насыщения в тяжелой воде. Форма спектров термостимулированного газовыделения (ТСГВ) для масс H, H₂, DH, D₂ была одинакова. Отличие температурных спектров для масс CH, OH и NH от спектров H₂ (D₂) демонстрируется рис. 2, на котором приведено также измерение давления в вакуумной камере в процессе записи температурных спектров (кривая 1, шкала ординат справа). Различие в спектрах термостимулированного газовыделения состоит в том, что после насыщения в электролите на основе тяжелой воды в спектрах появляются массы DH и D₂, которые, однако, по интегральной (по спектру ТСГВ) интенсивности в 2–3 раза ниже интенсивности OH и H₂. Далее в настоящей главе представлены результаты по выходам только H₂, поскольку оснований считать, что это как то повлияет на достоверность сделанных выводов.

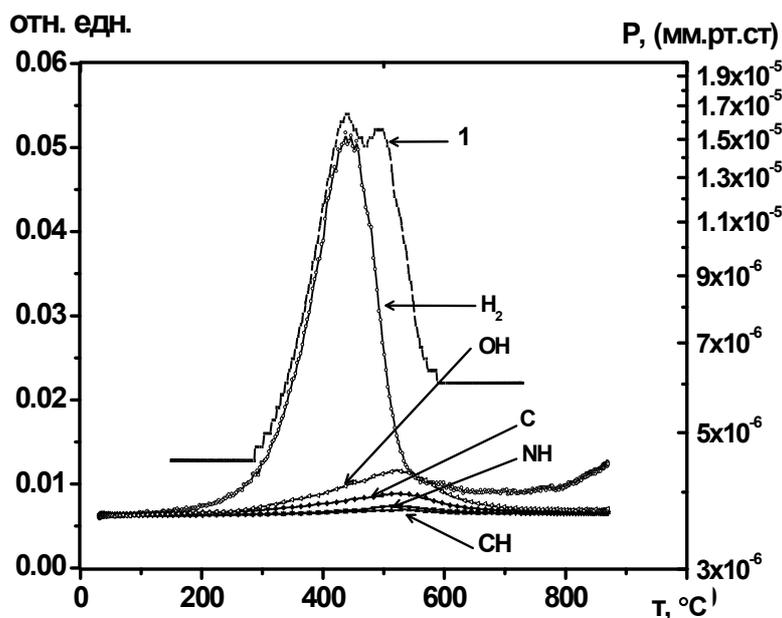


Рис. 2. Спектры ТСГВ газов из насыщенного водородом Электролитическим способом образца стали электролит 1М H_2SO_4 , время насыщения 2 часа при плотности тока $0,56 \text{ А/см}^2$. Кривая 1 и шкала ординат справа – давление в процессе записи спектров.

Y, отн. едн.

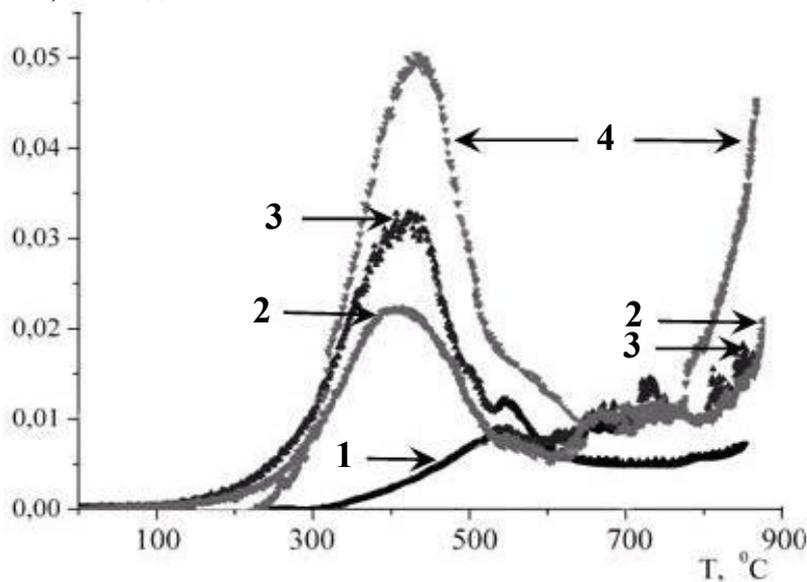


Рис. 3. Спектры ТСГВ водорода H_2 из стали 12X12M1BF после разных времен насыщения: 1 – исходный образец; 2 – 6 ч., 3 – 24 час., 4 – 48 ч. Плотность тока насыщения $0,2 \text{ А/см}^2$. Электролит 1М H_2SO_4 .

ТСГВ H_2 в зависимости от времени насыщения, указывает с одной стороны на изменение энергии связи водорода в металле, с другой стороны, на проникновение водорода к высокотемпературным ловушкам при временах насыщения 48 часов и более.

На рис. 3 показаны спектры ТСГВ H_2 из образца стали 12X12M1BF после электролитического насыщения. Видно, что через 6 часов насыщения в спектре появляется пик при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$. При увеличении времени насыщения до 48 часов подрастает интенсивность пика в область $400\text{--}500^\circ\text{C}$ (энергия связи в ловушках $E_b \sim 1,0\text{--}1,3 \text{ эВ/атом}$) и появляется пик около 900°C ($E_b \sim 2,3\text{--}2,4 \text{ эВ/атом}$). При дальнейшем увеличении времени насыщения (измерено при 64 и 72 часах, см. рис. 5) общая картина спектра и суммарная интенсивность спектров рис. 3 не изменяется, происходят лишь взаимные колебания интенсивностей пиков, что, по-видимому, связано с погрешностями при приготовлении образцов.

Описанные в настоящем абзаце и ниже закономерности, в общем, характерны для обеих марок исследованных сталей, незначительные различия состоят в величинах E_b и во временах насыщения. Указанное поведение максимумов спектров

На рис. 4 представлены, полученные нами методом ВИМС, профили распределения водорода при распылении тех же образцов стали 12Х12М1БФР после разных времен электролитического насыщения при тех же, что и выше условиях насыщения. Видно, водород распределяется крайне неравномерно по глубине образца: при малых временах он преимущественно сосредотачивается в приповерхностном слое (до глубин ~600–700 нм, кривая 2, рис. 7). При больших временах насыщения водород обнаруживается на глубинах 1800 нм (кривая 3, рис. 4.) Поэтому "появление" высокотемпературных ловушек логично связать с проникновением водорода при больших временах насыщения в объем образца.

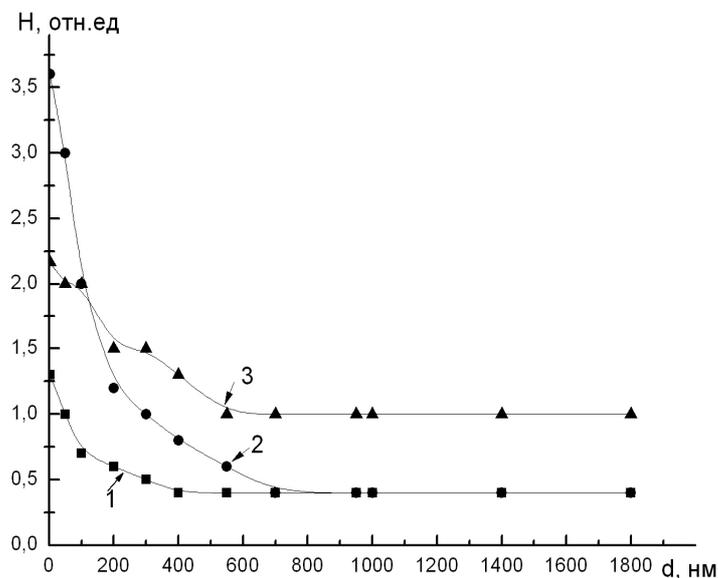


Рис. 4 Распределение водорода в приповерхностных слоях стали (метод ВИМС): 1 – исходный образец, 2 – после 6 часов насыщения, 3 – после 24 часов насыщения.

го, из рис. 5 видно, что максимальный выход всего в 6–7 раз больше выхода с исходного образца (проведенные нами ранее исследования показывают, что при насыщении Pd, Ti, Zr аналогичное соотношение может достигать 3–5 порядков). В совокупности со спектрами рис. 3 данный результат может быть связан, с одной стороны, с большим содержанием водорода в исходных образцах, который не полностью удаляется при температуре отжига (500 °С) при приготовлении образцов; с другой стороны, с малым количеством высокотемпературных ловушек (или с малой глубиной проникновения в объем образца), на которые захватывается водород при больших временах насыщения.

Из рис. 3,5 видно, что при плотности тока $0,2 \text{ А/см}^2$, во-первых, требуется довольно длительное время электролиза для достижения значимой концентрации водорода в образце, во-вторых, после 50 часов насыщения наступает стабилизация концентрации (рис. 5). То есть, при данной плотности тока (величине заряда переносимого на поверхность образца в единицу времени) большего количества водорода в образец внедрить не удастся. Поэтому было проведено изучение зависимости количества водорода, внедряемого в образец от плотности тока электролиза. Насыщение из того же электролита 1М H_2SO_4 на основе обычной воды, плотность тока изменялась в пределах от $0,14$ до $0,56 \text{ А/см}^2$, время насыщения одинаковое – 2 часа.

Y, отн. ед

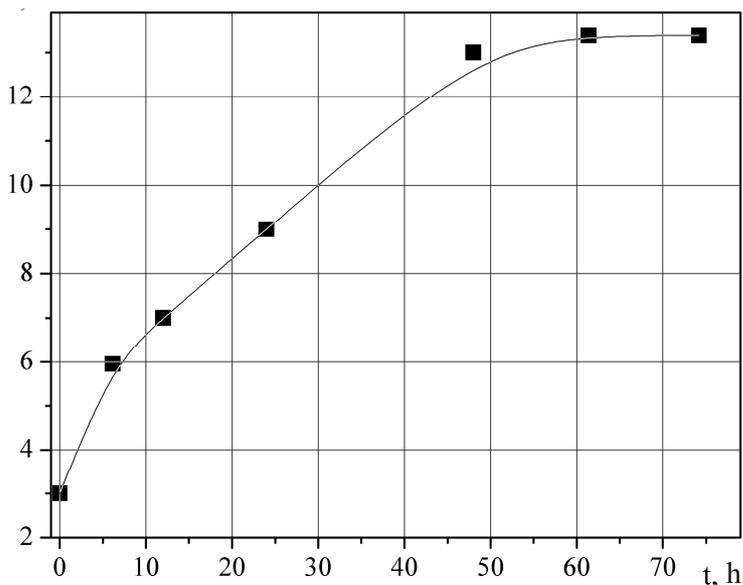


Рис. 5. Зависимость интегрального выхода водорода H_2 от времени насыщения по данным интегрирования спектров рис. 4.

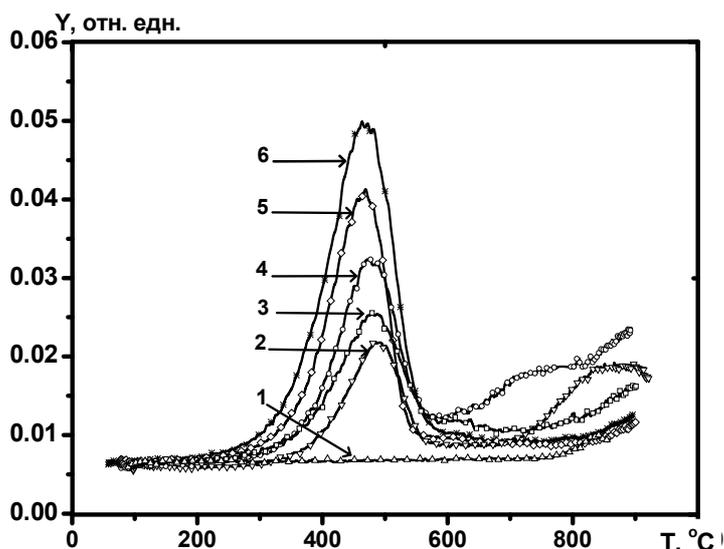


Рис. 6. Спектры ТСГВ водорода из стали 12Х12М1БФР после электролитического насыщения из раствора 1М H_2SO_4 , время насыщения 2 часа : 1 – исходный образец; плотность тока насыщения, $J, A/cm^2$: 2 – 0,14; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,4; 6 – 0,56.

и часть водорода, накопившегося за 2 часа, уходит из образца через этот запирающий слой

Изучение выхода водорода из образцов в условиях атмосферы осуществлялось путем насыщения одинаково приготовленных образцов стали 12Х12М1БФР электролитическим способом из раствора 1М H_2SO_4 на основе обычной воды при плотности тока $0,56 A/cm^2$ и времени насыщения 2 часа. После чего образцы выдерживались определенное время в условиях атмосферы при комнатной температуре (будем называть эти условия комнатными). Время выдержки в комнатных условиях составило 2, 8, 16, 24 и 72 часа.

На рис. 6 приведены спектры ТСГВ H_2 при разных плотностях тока электролиза, а на рис. 7 – зависимость интегрального (по спектрам рис. 6) выхода водорода от плотности тока на образце при электролизе. Видно, что имеет место рост выхода водорода с ростом плотности тока. Причем в большей мере это относится к пику в спектрах при температуре $\sim 450-500^\circ C$ (энергия связи в ловушках $E_b \sim 1,3-1,5$ эВ/атом), пик в области $900^\circ C$ в полной мере проявляется при малых плотностях тока (кривые 2, 3). При больших плотностях тока количество поглощенного водорода, проникающего на высокотемпературные ловушки уменьшается.

Из рис. 7 видно также, что при увеличении времени насыщения при больших плотностях тока общее количество поглощенного водорода также уменьшается. По-видимому, при больших плотностях тока при временах насыщения больше 2-х часов на поверхности формируется запирающий слой

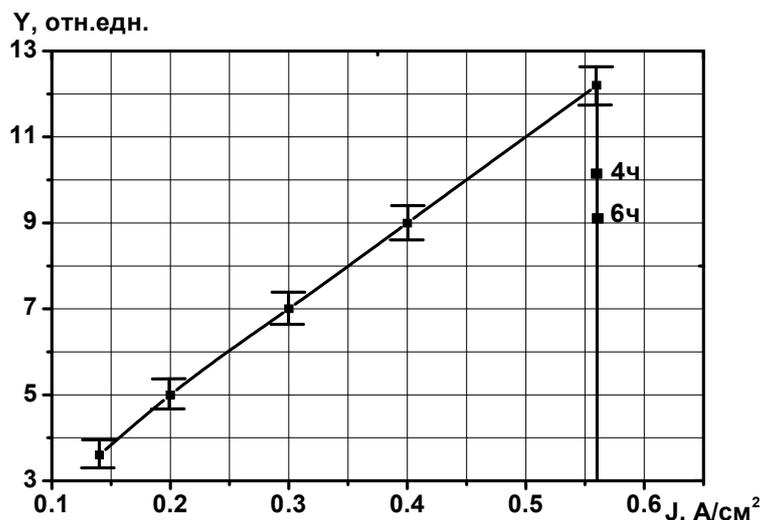


Рис. 7. Зависимость интегрального выхода водорода H_2 от плотности тока по данным интегрирования спектров рис. 6

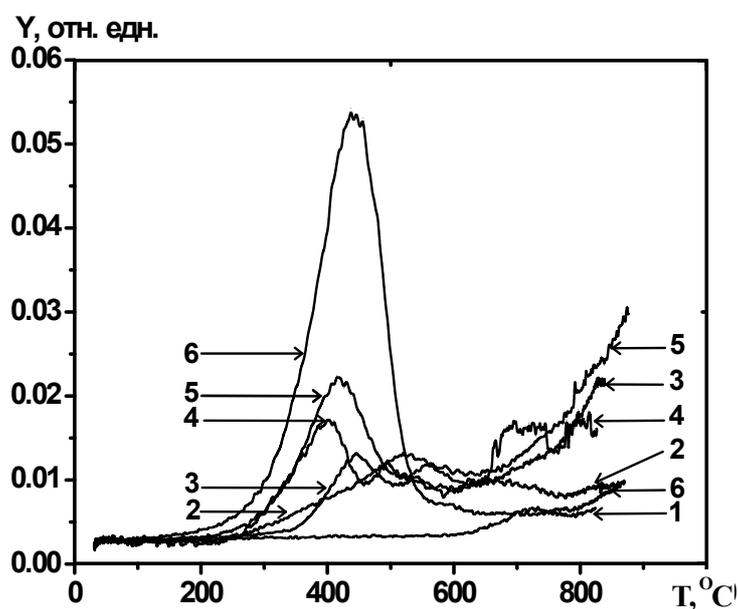


Рис. 8. Спектры ТСГВ водорода из стали 12Х12М1БФР после электролитического насыщения и выдержки в комнатных условиях в течении времени, час:

1- исходный образец; 2 – 72; 3 – 24; 4 – 16; 5 – 8; 6 – 2.

через 2 часа после насыщения (кривая 6), начало выхода водорода наблюдается при температуре 140 °С.

Тогда как для образцов, измеренных через 8–72 часа пребывания на воздухе (кривые 2-5), выход водорода начинается при температуре 230–300 °С и количество водорода при этом значительно меньше.

Оба отмеченных в 2-х предыдущих абзацах обстоятельства позволяют утверждать, что процесс перераспределения и выхода водорода после электролитического насыщения нержавеющей стали в комнатных условиях протекает в следующей последовательности. Сначала водород из сильно насыщенного приповерхностного слоя частично выходит в атмосферу и частично

Заметим, что в условиях нашего эксперимента промежуток времени между выемкой образца из электролитической ячейки и началом измерения спектра ТСГВ не может быть менее 2-х часов.

На рис. 8 приведены спектры ТСГВ водорода H_2 после электролитического насыщения и указанных времен выдержки в комнатных условиях. Видно, что чем больше время выдержки образца в комнатных условиях, менее интенсивным становится спектр. Из сравнения кривых 4–6 видно, что сначала (при временах выдержки 2, 8 и 16 часов) более быстрыми темпами уменьшается интенсивность низкотемпературного пика (400–500 °С), к тому же при этих временах пик сдвигается в область ~400–420 °С. При увеличении времени пребывания в комнатных условиях до 24–72 часов низкотемпературный пик сдвигается к более высоким температурам, в область 450–520 °С (кривые 3,2). Для образца, измеренного

диффундирует вглубь образца, заполняя высокотемпературные ловушки (кривая 6 «переходит» в кривую 5). Затем начинается процесс выхода водорода в атмосферу, как из приповерхностного слоя, так и из объема (кривая 5 «переходит» в кривые 4,3). Оставшийся водород (кривая 2) остается в ловушках с энергией связи выше, чем он преимущественно находился сразу после насыщения (кривая 6).

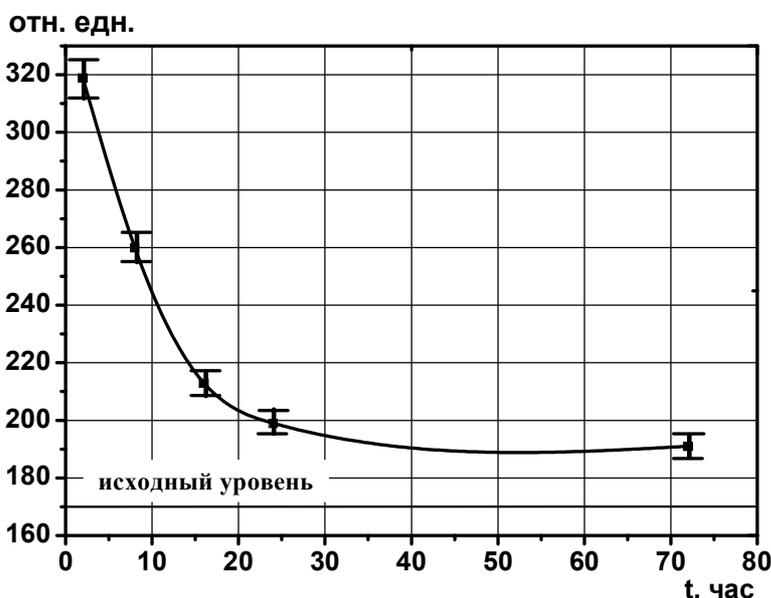


Рис. 9. Зависимость интегрального выхода водорода от времен пребывания после насыщения в комнатных условиях (по данным интегрирования спектров рис. 8).

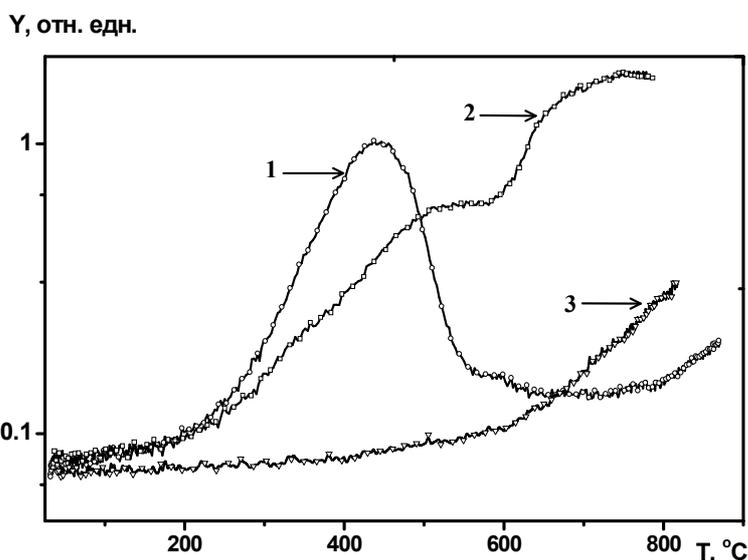


Рис.10. Спектры ТСГВ водорода из образцов стали при: 1 — электролитическом насыщении ($t = 2$ ч, $J = 0,56$ А/см², 1М H₂SO₄); 2 — насыщении из водородной плазмы ($T = 400$ °С — $t = 4$ ч, давление в разряде ~0.25–0.3 мм.рт.ст.); 3 — насыщении в установке Сивертса ($T = 350$ °С — $t = 2$ ч, $P = 10$ атм.).

На рис. 9 показана зависимость интегрального (по спектрам рис. 8) выхода водорода от времени пребывания на воздухе после насыщения. Прямая линия, обозначенная, как «исходный уровень» соответствует уровню водорода в образцах до насыщения или, что тоже самое, выходу водорода из исходных образцов. Видно, во-первых, что интегральный выход водорода обратно пропорционален времени пребывания на воздухе. Во-вторых, практически весь, способный покинуть образец водород, покидает его в течении первых 24 часов. Вместе с тем, видно, что не весь водород, вошедший в образец при электролитическом насыщении, покидает его при комнатных условиях. С помощью рис. 9, процент вышедшего в атмосферу водорода после насыщения можно оценить как $(13-4)/13=0,63$ (63%), после 24 часов, и 68% после 72-х часов.

На рис. 10 приведены спектры ТСГВ водорода из образцов стали, насыщенных при электролизе, из водородной плазмы и в установке Сивертса.

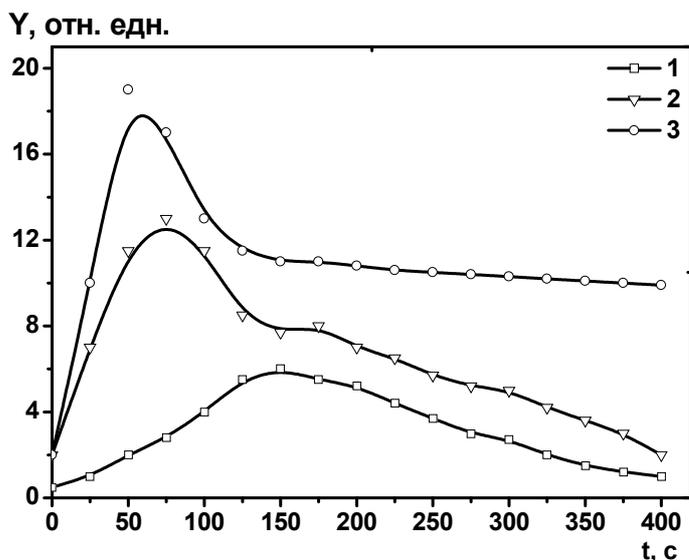


Рис. 11. Зависимость интенсивности выделения водорода из нержавеющей стали 12Х18Н10Т от времени облучения. Энергия электронов $E=40$ кэВ, плотность тока J ($\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$): 1 – 3; 2 – 15; 3 – 30. Максимальная температура нагрева образцов ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 30, 2 – 70, 3 – 250.

I, отн. едн.

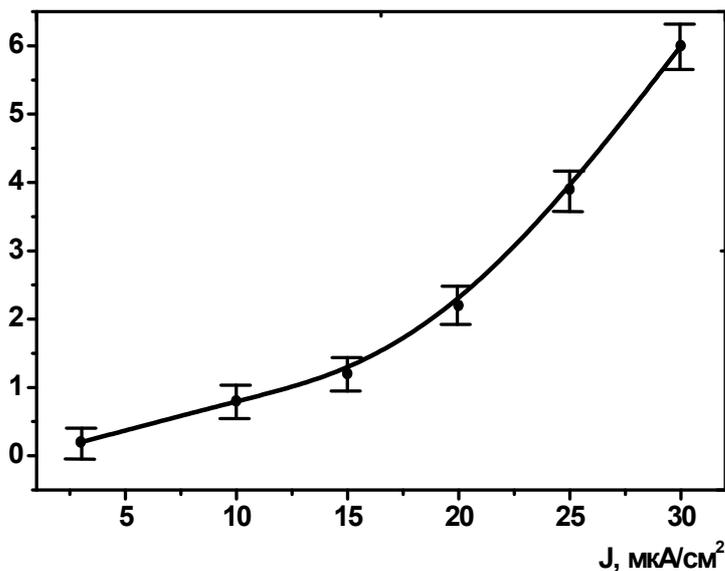


Рис. 12. Зависимости интегрального выделения водорода из нержавеющей стали от плотности тока электронов, J ($\text{мкА}\cdot\text{см}^{-2}$): 1 – 3, 2 – 15, 3 – 30. Максимальная температура нагрева образцов под пучком ($^{\circ}\text{C}$): 1 – 30, 2 – 70, 3 – 250.

Из рисунка видно, что в зависимости от способа и температуры введения водорода меняется порядок заполнения водородных ловушек. При электролитическом насыщении в первую очередь заполняются низкотемпературные ловушки и только после их полного заполнения начинается диффузия водорода вглубь образца. При плазменном насыщении и в установке Сивертса заполняются преимущественно высокотемпературные ловушки. На рис. 11, показаны характерные для сталей зависимости выхода водорода от времени облучения электронным пучком при разных плотностях тока электронов на образце, а на рис. 12 зависимость интегрального выхода водорода от времени облучения того же образца, что и на рис. 11.

Из рис. 11 следует, что наблюдается одинаковое изменение выхода от времени облучения при увеличении плотности тока, а именно, с увеличением плотности тока максимум выхода растет и сдвигается к меньшим временам.

Экспериментальные точки зависимости интегрального (по спектру) выхода водорода от плотности тока электронов (рис.12) хорошо аппроксимируются формулой вида:

$$Y = A \cdot \exp\left(\frac{J}{B}\right) + C, \quad (1)$$

где Y – интегральный выход; J – плотность тока электронов; A , B , C – константы. То есть зависимость Y от J для сталей явно нелинейная. Из (1) следует: $BdY=(Y-C)dJ$, то есть приращение выхода молекулярного водорода dY пропорционально приращению плотности тока электронного пучка dJ и количеству молекулярного водорода в приповерхностной области. Это обусловлено, по-видимому, с радиационно- стимулированной диффузией, нейтрализацией ионов H^+ и гетерогенной рекомбинации атомов H в молекулу H_2 , с последующей десорбцией молекулярного водорода.

Образцы нержавеющей стали после 48 часов насыщения облучались рентгеновским излучением с энергией 120 кэВ в течении 1 часа в условиях атмосферы. Это никак не отразилось на максимум в спектре ТСГВ (кривая 3, рис. 5) в области 400–500 °С, тогда как интенсивность спектра в области 800–900 °С заметно уменьшалась. Этот факт можно интерпретировать как отсутствие заметного влияния рентгеновского излучения на заполнение поверхностных водородных ловушек и частичное освобождение объемных.

На рис.13 представлены результаты эксперимента по изучению проницаемость водорода через мембраны из нержавеющей стали 12X18Н12Т ($d\sim 50$ мкм). Смысл методики состоит в сопряжении через мембрану электролитической ячейки (для электролитического насыщения образца) и высоковакуумной камеры (для масс-спектрометрического анализа прошедших через исследуемый образец продуктов электролиза: водород, дейтерий и прочее). Со стороны вакуума мембрана может облучаться электронами или рентгеном с помощью встроенной в вакуумную камеру электронной пушки.

Коэффициент диффузии водорода в мембране из ферритной нержавеющей стали 12X12М1БФР при электролитическом внедрении водорода при температуре ~ 40 °С равен $D_H=3,86\times 10^{-10}$ см²/с. Облучение мембраны со стороны выхода водорода приводит к увеличению коэффициента диффузии на 40–45 %.

В разделе 4.7 изучено влияние облучения рентгеновскими квантами на скорость звуковых волн и микротвердость поверхности отожженных и неотожженных образцов, кроме того, проведены исследования влияния наводороживания на скорость звуковых волн и микротвердость поверхности отожженных и неотожженных образцов. Полученные результаты показывают, что рентгеновское облучение и наводороживание приводит к изменению физико-механических характеристик ферритной стали 12X12М1БФР.

Сразу после облучения наблюдается снижение скорости звуковых волн на 0,17% и рост микротвердости поверхности на 32%. Результат вызван движением примесных дефектов (в том числе, примесных атомов водорода) от объема к поверхности материала в процессе облучения. Их высокая концентрация приводит к росту прочности поверхностного слоя. Обоеднение объема точечными дефектами и водородом ведет к снижению числа точек закрепления дислокаций, и, следовательно, к снижению скорости звуковых волн. В дальнейшем, за счет диффузии водорода из необлученной области материала происходит медленное восстановление исходных свойств стали.

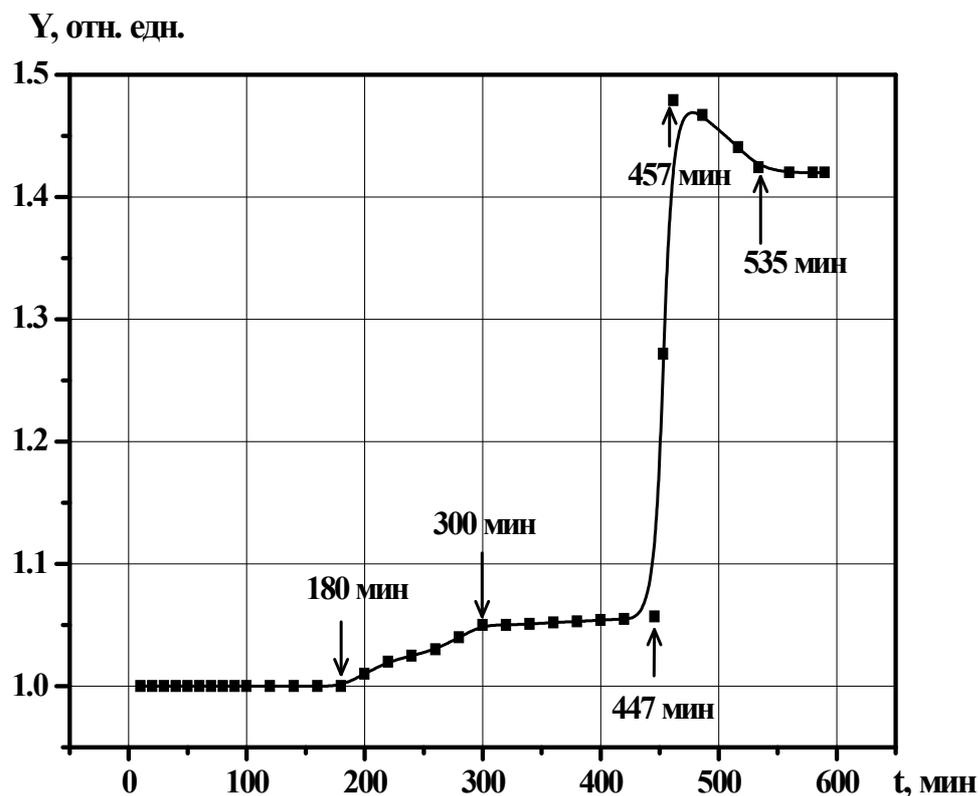


Рис. 13. Содержание водорода H_2 в вакуумной камере в зависимости от времени электролиза. Мембрана – нержавеющая сталь 12Х18Н12Т. За единицу принят исходный уровень водорода. 180 мин. – момент начала возрастания линии H_2 масс-спектра; 300 мин – выход на стационарный уровень; 447 мин. – момент включения электронного пучка; 457 мин. – выход на максимальную интенсивность, под воздействием пучка; 535 мин. – выход на стационарный уровень в условиях облучения мембраны.

Наводороживание, как и облучение, ведет к росту микротвердости поверхности стали. В то же время, в объеме материала, за счет закрепления дислокационных линий диффузными примесными атомами водорода, скорость звуковых волн возрастает. В дальнейшем, после окончания наводороживания, диффузия и выход водорода приводят к быстрому (в течение 100 минут) и полному восстановлению исходных свойств материала. Таким образом, несмотря на сходство механизмов изменения свойств (закрепление дислокационных линий) и порядок величины изменений, время восстановления исходного состояния материала существенно отличается.

Основные результаты диссертационной работы

1. Проведен анализ работ различных авторов по вопросам, связанным с взаимодействием водорода с металлами, в том числе с нержавеющей сталью. На основании имеющихся данных сделан вывод, что поглощенный сталью водород находится либо в виде протонов, либо в ловушках, созданных дефектами. При воздействии ионизирующего излучения увеличение скорости диффузии водорода проходит за счет возбуждения водородной подсистемы в металле, возбуждения водородсодержащих связей.

2. Разработана и создана не имеющая аналогов высоковакуумная установка, совмещающая методики:
 - а) электронно-стимулированного газовыделения,
 - б) термо-стимулированного газовыделения,
 - в) изучения проницаемости водорода через металлические мембраны.
3. Впервые проведены комплексные исследования поведения водорода в нержавеющей аустинитной и ферритной стали при воздействии температуры и ионизирующего излучения ниже порога образования радиационных дефектов.
4. Впервые методом сопряжения электролитической ячейки с вакуумной камерой через мембрану из стали 12Х12М1БФР исследована проницаемость мембраны. Получены значения коэффициента диффузии водорода в данной стали: $D_H=3,86 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. В условиях облучения коэффициент диффузии возрастает на 40–45%.

Основные публикации по теме работы

1. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулепов И.А., Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Е.Н. Кудрявцева. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов // Приборы и техника эксперимента, 2009. – № 6. – с. 110–115.
2. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Лидер А.М. Динамика накопления и радиационно-стимулированного выхода водорода из сталей. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010.–№ 3.– С. 71–75.
3. Н.Н. Никитенков, А.М. Хашхаш, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Е.Н. Кудрявцева. Коэффициенты диффузии водорода в нержавеющей стали и сплаве $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{40}$ и проницаемость мембран из этих металлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2010. – № 6. – С. 11–15.
4. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Лидер А.М. Исследование динамики накопления водорода в стали 12Х12М1БФР (ЭП-450) // Труды IX междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2009)», Звенигород, 21–25 августа. М: Галлея-принт, 2009. – Т.2. – С. 384–387.
5. Hashhash A.M., Nikitenkov N.N., Chernov I.P., Tyurin Yu.I., Lider A.M. Study of the Dynamics of Hydrogen Accumulation in 12H12M1BFR Steel // Proc. of 9th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle beams and Plasma Flows). Tomsk, Publ. house of the IOA SB RAS. – 2008. – С. 395–397.
6. Никитенков Н.Н., Хоружий В.Д., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Термостимулированная десорбция из образцов, насыщенных атомарным и молекулярным водородом // Труды IX междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2009)», Звенигород, 21–25 августа. М: Галлея-принт, 2009. – Т.1. – С. 152–154.
7. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Новоселова А.Н. Коэффициенты диффузии водорода в нержавеющей стали и сплаве

- $Pd_{60}Ag_{40}$ и проницаемость мембран из этих металлов // Труды XIX Междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2009)». Звенигород, 21–25 август. М: Галлея-принт, 2009, Т.2. – С. 380–383.
8. Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Лидер А.М. Динамика накопления и радиационно-стимулированного выхода водорода из сталей //Тез. докл. XXXIX междунар. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 26-28 мая 2009. М: Университетская книга, 2009. – с. 146.
 9. Хашхаш А.М., Чернов И.П., Никитенков Н.Н. Исследования радиационного и термического выделения водорода из металлов» // Сб. докл. II науч.-практ. конф. иностранных студентов, магистрантов и аспирантов (Томск, 21–22 мая, 2009 г). Томск: Изд. ТПУ, 2009. – С. 297–298.
 10. Хашхаш А.М., Чернов И.П., Никитенков Н.Н. Исследования радиационного и термического выделения водорода из металлов». II университетская научн.-практ. конф. студентов, магистрантов и аспирантов ТПУ (Томск, 13–17 апреля 2009 г.) Томск: Изд. ТПУ, 2009 – С. 188–189.