УДК 539.2:669+539.219.3

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА СТАЛЬЮ 12X12М1БФР ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ, ПЛАЗМЕННОМ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ СПОСОБАХ НАСЫЩЕНИЯ

Н.Н. Никитенков, А.М. Хашхаш\*, Т.И. Сигфуссон\*\*, Е.Н. Кудрявцева, Т.В. Смекалина, В.Д. Хоружий, В.С. Сыпченко, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов

Томский политехнический университет \*Агенство по атомной энергетике, г. Каир, Египет \*\*Научный институт университета Исландии, г. Рейкьявик, Исландия E-mail: nikitenkov@tpu.ru

Методом термостимулированного газовыделения изучены особенности накопления водорода в образцах нержавеющей ферритной стали 12X12М1БФР при насыщении из водного раствора (электролитический способ), из водородной плазмы (плазменное насыщение) и из газовой среды (метод Сивертса). Анализ температурных зависимостей выделения водорода показал, что в зависимости от способа насыщения в существенно различном порядке происходит заполнение водородных ловушек. Дана возможная идентификация типов ловушек, характерных для исследованных интервалов температур.

#### Ключевые слова:

Водород, электролитический метод насыщения, плазменное насыщение, метод Сивертса, термостимулированное газовыделение, нержавеющая сталь.

# Key words:

Hydrogen, electrolytical saturation method, plasma saturation, Siverts saturation method, thermo stimulated desorption technique, stainless steel.

### Введение

Исследование накопления водорода и его выхода из металлов является актуальным для таких сфер науки и технологии, как ядерная энергетика (повышение безопасности ядерных реакторов), водородная энергетика (создание контейнеров для хранения и транспортировки водорода), термоядерная энергетика (первая стенка термоядерных реакторов) и т. д. Механизмы проникновения, водорода в металлы существенным образом зависят от условий его внедрения (как, в частности, показано в настоящей статье), то есть от условий эксплуатации материала. Поэтому целью данной статьи является исследование проникновения водорода в сталь из разных агрегатных состояний вещества, то есть в условиях жидкого (электролитическое насыщение), плазменного (насыщение из плазмы) и газового (метод Сивертса) окружения. Такая постановка задачи позволит более детально изучить процесс проникновения водорода в металлы.

## Материалы и методика эксперимента

Образцы нержавеющей ферритной стали 12X12M1БФР (ат. %: 0,1...0,15 С; Si – 0,5; Mn – 0,8; Cr – 11...13; Ni – 0,05...0,3; S – 0,015; Mo – 1,2...1,8; V – 0,1...0,3) прямоугольной формы с размерами 25×5,0×2,0 мм изготавливали из листового материала (предварительно раскатанного трубного) методом электроискровой резки. Для удаления поврежденного поверхностного слоя образцы были механически отшлифованы и отполированы (чистота обработки поверхности класс 11). Все образцы были отожжены при давлении  $10^{-4}$  Па при температуре 750 °C в течение 1 ч с последующим охлаждением без ухудшения давления.

При электролитическом способе насыщения образцов в качестве электролита использовался водный раствор 1 М  $H_2SO_4$  при температуре 20 °С, плотностях тока 0,1...1 А/см<sup>2</sup>, напряжении 2...4 В и временах насыщения от 3 до 72 ч.

Метод Сивертса реализован на установке, изготовленной в США, производитель Advanced Materials Corporation, Model № SSt-163-0-12-1C-D2155-D Serial 0810070. Насыщение осуществлялось при давлениях водорода 0,06; 0,5 и 1 МПа и температуре образца 350 °С в течение 2 ч. Образец после насыщения остывал до температуры 20 °С без ухудшения вакуума.

Насыщение образцов из плазмы проводилось на установке [1] при давлении в плазменном разряде 26...34 Па, температуре образца при насыщении 400 °С и временах от 1 до 4 ч. Концентрация атомов водорода над насыщаемой поверхностью ~10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. Образец не был заземлен, и на него не подавалось напряжение. После насыщения нагрев выключался, и образец остывал до температуры 20 °С при включенном плазменном разряде.

Динамика накопления водорода исследовалась на установке [2, 3] путем записи, сравнения и анализа интенсивности и формы зависимостей интенсивности выхода водорода от температуры (далее температурных спектров) при линейном нагреве образцов после разных режимов насыщения. Температурные спектры интегрировались, строились зависимости интегрального выхода водорода от времени насыщения. Установка [2] для исследования термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода оснащена программно-аппаратным комплексом, позволяющим управлять разверткой масс-спектрометра МХ-7304, проводить линейный нагрев образцов и осуществлять визуализацию спектров и запись в файл значений температуры и интенсивностей выбранных линий масс-спектра (от 1 до 6 одновременно) со скоростью от 1 до 10 изм./с. Окончательная обработка результатов измерений проводилась с помощью пакета прикладных программ OriginPro 7.0 (Origin-Lab Comporation).

Ниже приводятся данные, полученные при наиболее эффективных (в смысле максимального внедрения водорода) режимах работы установок.

# Результаты и обсуждения

# Электролитическое насыщение

Результаты исследований образнов нержавеющей ферритной стали 12X12М1БФР при электролитическом насыщении приведены в [3, 4]. Для исследуемых образцов характерно наличие как низко-, так и высокотемпературных ловушек (максимумы температурного спектра, соответственно, при 450 и 900 °С после насыщения в течение 48 ч). При плотности тока электролиза 0,2 А см<sup>-2</sup>до48 ч насыщения наблюдается линейная зависимость количества поглощенного водорода от времени. При временах насыщения свыше 48 ч наблюдается стабилизация количества поглощенного водорода. Тот же результат получается при плотности тока 0,56 А·см<sup>-2</sup>, но после на порядок меньшего времени насышения. То есть, независимо от плотности тока при данном способе насышения в сталь 12X12М1БФР можно внедрить только определенное, причем незначительное (по сравнению, например, с палладием) количество водорода.

# Насыщение методом Сивертса

На рис. 1 показаны спектры ТСГВ водорода из образцов стали 12X12М1БФР, насыщенных в установке Сивертса при температуре 350 °С в течение 2 ч. Из рисунка видно, что максимальный выход водорода для калиброванного изготовителем установки образца (концентрация водорода в образце 0,0005 г/м<sup>3</sup>) наблюдается при температуре выше 850 °С. Для образцов, насыщенных при давлении 0,06 и 0,5 МПа (кривые 3, 4), наблюдается уширение, сдвиг к более низким температурам и увеличение по интенсивности спектра, но максимум выхода водорода сохраняется при  $T\sim780$  °C. Для образца, насыщенного при давлении 1 МПа (кривая 5), видны 3 особенности: наряду с пиком при температуре T~780 °C появляется подъем спектра при температуре более 900 °С и пик малой интенсивности при температуре в области 400...450 °С (данная область температур соответствует низкотемпературным ловушкам, наиболее эффективно захватывающим водород при электролитическом насыщении). Форма спектров во многом подобна той, что наблюдается при насыщении в водородной плазме (рис. 3).

Описанное поведение формы температурных спектров в зависимости от давления в камере при насыщении указывает на то, что в отличие от слу-

чая электролитического насыщения водород, в первую очередь, захватывается высокотемпературными ловушками. Это, по-видимому, связано с тем, что образцы насыщаются при повышенной температуре по сравнению с электролизным насыщением, и в процессе остывания образца захват водорода на низкотемпературные ловушки не достаточно эффективен.



Рис. 1. Зависимости ТСГВ водорода после насыщения образцов стали 12Х12М1БФР методом Сивертса при температуре образцов 350 °С и времени насыщения 2 ч при разном давлении водорода: 1) исходный образец; 2) калиброванный образец; 3) 0,06; 4) 0,5; 5) 1 МПа

На рис. 2 показана зависимость интегрального выхода водорода от давления водорода в установке по данным интегрирования спектров, рис. 1. Видно, что данная зависимость является практически линейной (если не учитывать первую точку, соответствующую атмосферному давлению – исходный, не насыщавшийся образец).



**Рис. 2.** Зависимость интегрального выхода водорода от давления Р в камере насыщения образцов стали 12X12M1БФР

## Плазменное насыщение

На рис. 3 показаны спектры ТСГВ водорода после разных времен насыщения образцов стали 12X12M1БФР в плазме при температуре 400 °С, а зависимость интегрального выхода водорода от времени насыщения при данной температуре по данным интегрирования спектров, рис. 3, аппроксимируется формулой Y=1,85t+2,86 с коэффициентом детерминированности  $R^2=0,99$ , где t – время насыщения; Y – интегральный выход.



Рис. 3. Спектры ТСГВ водорода из образцов стали 12X12M1БФР при насыщении в водородной плазме. Температура образца 400 °С, давление в камере разряда – 30...40 Па, концентрация атомов водорода над насыщаемой поверхностью ~10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>, время насыщения: 1) 0; 2) 1; 3) 2; 4) 3; 5) 4 ч

При насыщении из водородной плазмы, как и при насыщении электролитическим способом, наблюдается линейный рост выхода водорода с возрастанием времени насыщения, однако форма температурных спектров ТСГВ и ее изменение со временем кардинально отличается. При временах насыщения 1 и 2 ч наблюдается возрастание интенсивности спектра в районе 850...900 °С. После 3-х ч насыщения максимум спектра сдвигается к более низким температурам (~800...850 °C), а при 4-х ч насыщения (кривая 5) появляется ступенька в районе 550...650°С. Появление этой ступеньки логично связывать с тем, что при больших временах насыщения водород начинает захватываться на те же ловушки, что и при электролитическом насыщении.

Таким образом, при насыщении из водородной плазмы благодаря, по-видимому, повышенной температуре образца насыщение начинается с захвата водорода на высокотемпературные ловушки (выше 800 °C), и лишь при большом времени насыщения наблюдается перераспределение на низкотемпературные. Такая последовательность заполнения ловушек связана, по-видимому, с тем, что при плазменном насыщении и насыщении методом Сивертса образцы в установках поддерживаются при повышенной температуре. Однако из газовой атмосферы при остывании образца не происходит захвата на низкотемпературные ловушки, а из водородной плазмы происходит. Сравнение спектров ТСГВ после разных способов насыщения

На рис. 4 показаны температурные спектры выхода водорода, полученные при разных способах насыщения образцов. Из рисунка видно, что наименьший выход водорода характерен для образца, насыщенного в установке Сивертса (кривая 3). После электролитического способа насыщения (кривая 1) наблюдается отчетливый максимум выхода водорода при температуре 440 °C и после 760 °C – повторное возрастание кривой. Интересный результат наблюдается при использовании плазменного способа насыщения (кривая 2). Для кривой характерен максимум выделения при температуре 740 °С, связываемый с наличием высокотемпературных ловушек. Возникновение ступеньки в интервале *T*~500...600 °С (кривая 2) можно объяснить захватом водорода поверхностными дефектами в процессе наводораживания, либо в процессе остывания образца. Следует заметить, что при аналогичных сравнениях спектров ТСГВ из образцов палладия [1] наблюдаются столь же существенные (хотя, качественно, другие) различия.



Рис. 4. Спектры ТСГВ водорода образцов из образцов стали 12Х12М1БФР при насыщении: 1) электролитически: плотность тока насыщения 0,2 А/см<sup>2</sup>, U=2...4 В, электролит 1 М H₂SO₄; 2) из водородной плазмы: температура 400 °С; давление в разряде – 30...40 Па, концентрация атомов водорода над насыщаемой поверхностью ~10<sup>4</sup> см<sup>-3</sup>; 3) в установке Сивертса: при 350 °С, давлении 1 МПа, в течение 2 ч

Следует отметить также, что движение и накопление водорода в образце может стимулировать диффузию дефектов и примесных атомов и ведет к перестройке структуры материалов [5]. Это нужно иметь в виду при интерпретации результатов.

## Заключение

Приведенные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в зависимости от способа введения водорода в существенно различном порядке происходит заполнение водородных ловушек. При электролитическом насыщении сначала заполняются низкотемпературные (поверхностные) ловушки, и только после их полного заполнения начинается диффузия водорода вглубь образца. В установке Сивертса (при температуре образца 350 °C) и плазменной установке (при температуре образца 400 °C) начало насыщения связано с заполнением высокотемпературных (объемных) ловушек независимо от давления в интервале давлений 0,06...1 МПа. При плазменном насыщении водород эффективнее всего проникает в объём образца, при этом наблюдается заполнение как высоко-, так и низкотемпературных ловушек.

Целью статьи не являлась детальная идентификация ловушек водорода в стали — это тема отдельных сложных исследований (например, [6]), к тому же, как уже отмечалось, само насыщение образца может приводить к перестройке его структуры, а значит к созданию новых типов ловушек. Поэтому на основании идентификации ловушек по данным других авторов, укажем возможные типы ло-

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Никитенков Н.Н., Хоружий В.Д., Хашхаш А.М. и др. Термостимулированная десорбция из образцов, насыщенных из водородной плазмы и электролитически // Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП–2009): Труды XIX Междунар. конф. – Звенигород, 21–25 августа. – М.: Галлея-принт, 2009. – Т. 1. – С. 152–154.
- Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Шулепов И.А. и др. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов // Приборы и техника эксперимента. – 2009. – № 6. – С. 110–115.
- Хашхаш А.М. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационном воздействии: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2010. – 127 с.

вушек для исследованной стали. Низкотемпературными ловушками могут быть ловушки со слабой энергией связи (точечные дефекты и их комплексы, вакансии и их комплексы, дислокации с их различными модификациями, а также межзеренные границы и примесные атомы). К высокотемпературным ловушкам относятся микропоры и микротрещины.

Полученные экспериментальные факты наглядно свидетельствуют о том, что процесс накопления водорода в образцах нержавеющей стали 12X12M1БФР существенно зависит от способа введения водорода и от среды, в которой осуществляется насыщение.

Авторы благодарят сотрудников ТПУ А.М. Лидера, Н.С. Пушилину за помощь в экспериментах по насыщению образцов в установке Сивертса и электрохимическим методом.

- Никитенков Н.Н., Хашхаш А.М., Чернов И.П. и др. Динамика накопления и радиационно-стимулированного выхода водорода из сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 71–75.
- Teter D.F., Robertson I.M., Birnbaum H.K. The effects of hydrogen on the deformation and fracture of β-titanium // Acta Mater. – 2001. – V. 49. – P. 4313–4323.
- Никитенков Н.Н., Тюрин Ю.И., Чернов И.П. и др. Исследования накопления водорода в циркониевом сплаве методом термостимулированного газовыделения // Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 4. С. 52–55.

Поступила 14.09.2010 г.