

ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ СТАЛИ Cr12Mn20W2V

В.И.Грицына, О.А.Опалев, В.В.Ружицкий, В.Ф.Рыбалко, А.М.Тернопол
Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,
г.Харьков, Украина

В интервале температур 500...850 К досліджені процеси проникнення та дифузії водню в сталі Cr12Mn20W2V під дією водню з молекулярної фази і з плазми відбивного розряду ($U_p = 1.1$ кВ). Виявлено, що в випадку плазмового опромінення при температурах нижче 700 К спостерігається аномальне проникнення водню – зі зниженням температури проникаючий через мембрану потік газу зростає. Його абсолютна величина при цьому стає в 100...1000 раз більшою величини потоку, який спостерігається при дії водню з газової фази. Встановлено, що при низькоенергетичному опроміненні в області температур $T < 660$ К відбувається перехід від дифузії за механізмом, характерним для газової фази, до значно ефективнішого механізму дифузії, енергія активації якого більш ніж в два рази менша і становить $E = 0.39$ еВ.

В интервале температур 500...850 К исследованы процессы проникновения и диффузии водорода в стали Cr12Mn20W2V при воздействии водорода из молекулярной фазы и из плазмы отражательного разряда ($U_p = 1.1$ кВ). Обнаружено, что в случае плазменного облучения при температурах ниже 700 К наблюдается аномальное проникновение водорода – с понижением температуры проникающий через мембрану поток газа возрастает. Его абсолютная величина при этом становится в 100...1000 раз выше величины потока, наблюдающегося при воздействии водорода из газовой фазы. Установлено, что при низкоэнергетическом облучении в области температур $T < 660$ К происходит переход от диффузии водорода по механизму, характерному для газовой фазы, к значительно более эффективному механизму диффузии, энергия активации которого более чем в два раза ниже и составляет $E = 0.39$ эВ.

Permeation and diffusion of the hydrogen in Cr12Mn20W2V steel under the influence of molecular hydrogen or hydrogen ions from gas discharge ($U_d = 1.1$ kV) in the temperature range 500...850 K have been investigated. It was revealed, that in the range $T < 700$ K at plasma irradiation, hydrogen anomalous permeation is observed - when the temperature is lowering the hydrogen flow is growing. Its absolute value in that case become from 100 to 1000 times greater then the flow observing in gas driven permeation case. In the temperature range below $T = 660$ K transition from diffusion by gas driven permeation mechanism to more effective one with activation energy of two times lesser and equal to $E = 0.39$ eV occur, as it was established.

Способность водорода оказывать негативное воздействие на механические и физические свойства материалов [1,2] приводит к необходимости более детального изучения процессов его взаимодействия с конструктивными сплавами, использующимися в условиях сложных термомеханических нагрузок и радиационного воздействия. Это в особенности касается новых типов аустенитных хромомарганцовистых сталей, предполагаемых к использованию в ядерных и термоядерных реакторах. Систематические данные о поведении водорода в таких сталях в литературе отсутствуют.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования водородопроницаемости и диффузии водорода (H) в стали типа Cr12Mn20W2V в условиях её взаимодействия с молекулярным водородом и при воздействии ионов водорода из плазмы отражательного разряда ($U_p = 1.1$ кВ, $j = 10$ А/м²).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования выполнены на плазменной установке “Дракон” [3]. В экспериментах использовались образцы (мембраны) в виде дисков диаметром $5 \cdot 10^{-2}$ м, вырезанные из фольги толщиной $2.5 \cdot 10^{-4}$ м. Химический состав стали (в вес. %): Fe – осн., Cr – 11.57, Mn – 20.75, W – 2.01, V – 0.1, C – 0.025, P – 0.045, Si – 0.02, S – 0.008.

Температура мембраны контролировалась при помощи хромель-алюмелевой термопары, приварен-

ной к центру мембраны с выходной стороны.

Коэффициент диффузии (D) водорода при различных температурах образцов вычисляли по времени запаздывания (τ) появления сигнала от прошедшего через мембрану газа по отношению к моменту подачи водорода в камеру установки [4]. Значения D при этом вычислялись с помощью следующего выражения:

$$D = 0.5 \cdot \frac{L^2}{\pi^2 \cdot \tau} \quad , \quad (1)$$

где L – толщина мембраны.

Водородопроницаемость стали определяли методом установления потока газа через мембрану [5]. Давление водорода на входной стороне мембраны в разрядной камере установки во время экспериментов поддерживалось на уровне 0.665 Па ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). С выходной стороны в камере анализатора продиффундировавшего газа фоновое давление составляло $2.66 \cdot 10^{-6}$ Па ($2 \cdot 10^{-8}$ мм. рт. ст.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные значения установившегося потока водорода (P) при различных температурах мембраны из стали Cr12Mn20W2V в случае бездефектного насыщения её газом приведены на рис.1. Математическая обработка показала, что экспериментальные точки достаточно хорошо описываются кинетическим уравнением Аррениуса (сплошная линия) следующего вида:

$$P = 1.7 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left\{-\frac{1.2(\text{eV})}{kT}\right\}, \quad (2)$$

где P – коэффициент водородопроницаемости [моль/м·с Па^{1/2}]; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

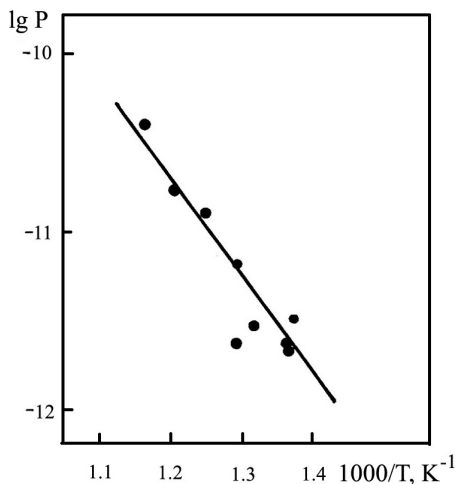


Рис.1. Зависимость от температуры коэффициента водородопроницаемости стали Cr12Mn20W2V из газовой фазы

В соответствии с существующими моделями [5] экспоненциальная зависимость от температуры свидетельствует о том, что основную роль в процессе переноса водорода через мембрану играет диффузия. По абсолютной величине полученные значения коэффициента водородопроницаемости для диапазона температур 500...850 К близки к значениям P для других сталей аустенитного класса [6,7]. Значения энергии активации процесса проникновения водорода, однако, при этом примерно в 1.5...2 раза выше. Из этого следует, что при температурах ниже 500 К сталь Cr12Mn20W2V имеет значительно меньшую водородопроницаемость, чем ранее исследованные стали.

На рис.2 приведены вычисленные по экспериментально полученным для различных температур величинам τ значения коэффициента диффузии водорода D в исследуемой стали. Аппроксимация этих значений прямой позволила установить аналитический вид температурной зависимости $D(T)$. Он соответствует уравнению Аррениуса со следующими параметрами:

$$D = 1.6 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left\{-\frac{1.0(\text{eV})}{kT}\right\}. \quad (3)$$

Поскольку для газовой фазы коэффициент водородопроницаемости P определяется как произведение растворимости водорода в материале S на коэффициент диффузии D , то с помощью известных температурных зависимостей (2) и (3) можно определить температурную зависимость растворимости водорода в исследуемой стали. Для области температур 700...850 К было получено следующее соотношение:

$$S = 58 \cdot \exp\left\{-\frac{0.2(\text{eV})}{kT}\right\}. \quad (4)$$

Установленное значение энергии активации диффузии водорода в стали Cr12Mn20W2V значительно выше, чем у других исследованных сталей [6,7]. В связи с этим можно сделать вывод о том, что именно низкая диффузионная подвижность водорода ответственна за низкую водородопроницаемость этой стали в области температур $T < 500$ К.

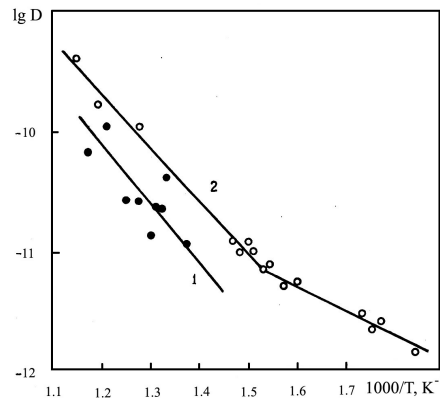


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента диффузии водорода в стали Cr12Mn20W2V при её насыщении из газовой фазы (1) и из плазменного разряда (2)

Изучение водородопроницаемости стали Cr12Mn20W2V в условиях воздействия газового разряда показало, что в этом случае зависимость потока водорода J через мембрану имеет нелинейный характер (рис. 3).

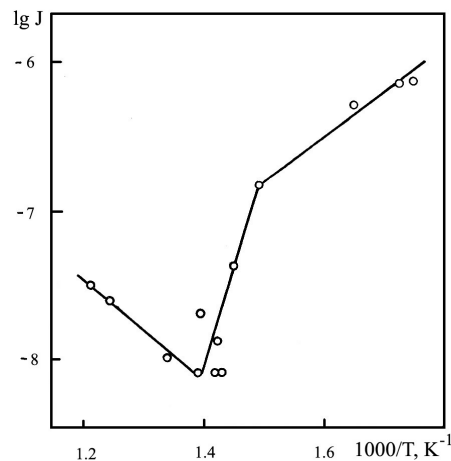


Рис.3. Водородопроницаемость стали Cr12Mn20W2V при воздействии ионов водорода из плазмы газового разряда

При температурах $T > 700$ К проницаемость, как и в случае газовой фазы, описывается зависимостью Аррениуса, однако, энергия активации проницаемости в этом случае примерно в два раза ниже:

$$J = 8 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left\{-\frac{0.65(\text{eV})}{kT}\right\}. \quad (5)$$

В области температур $T < 700$ К наблюдается аномальное поведение проникновения водорода через

исследуемую сталь — при понижении температуры мембраны от 700 до 500 К поток J монотонно возрастает. Экспериментально измеренную зависимость J от 1/T в этом интервале температур можно аппроксимировать двумя прямыми, пересекающимися при T=675 К. Наклоны этих прямых дают отрицательные значения энергий активации. Для интервала 675 К < T < 700 К значение E = -2.4 эВ, для интервала 500 К < T < 675 К E = -0.53 эВ.

Диффузия водорода через сталь Cr12Mn20W2V в условиях плазменного облучения также имеет некоторые особенности. Как видно из рис.2 (кривая 2), на температурной зависимости LgD от 1/T наблюдается излом при T_k = 660 К. При температурах выше T_k ход зависимости LgD качественно такой же, как и для случая бездефектного насыщения стали и может быть представлен уравнением Аррениуса следующего вида:

$$D_1 = 2.9 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left\{-\frac{1.0(\text{eV})}{kT}\right\}. \quad (6)$$

Значения коэффициента диффузии водорода в мембране при температурах ниже критической при плазменном воздействии и значительно (в 10...100 раз) выше значений D, наблюдающихся в условиях проникновения водорода из молекулярной фазы. В этой области температур зависимость D = D(T) может быть представлена следующим уравнением Аррениуса:

$$D_2 = 6.4 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left\{-\frac{0.39(\text{eV})}{kT}\right\}. \quad (7)$$

В связи с установленным характером диффузии водорода в стали Cr12Mn20W2V, а также принимая во внимание аррениусовскую зависимость проницаемости при T > T_k, можно утверждать, что в области температур выше 600 К механизм переноса водорода в кристаллической решетке этой стали один и тот же при обоих режимах насыщения её атомами газа, — это обычная диффузия.

Согласно сложившимся к настоящему времени представлениям аномальный характер проницаемости в условиях бомбардировки низкоэнергетическими ионами может быть связан с взаимодействием водорода с ловушками радиационного происхождения в приповерхностном слое материала [8,9]. Захват водорода ловушками приводит к значительному повышению концентрации водорода в слое, а в соответствии с первым законом Фика — к возрастанию потока водорода J к выходной стороне мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена водородопроницаемость стали Cr12Mn20W2V в интервале температур 500...850 К в условиях радиационного воздействия плазмы газового разряда и в условиях насыщения материала водородом из газовой фазы - при отсутствии наработки радиационных дефектов. Установлено, что водородо-

проницаемость стали из газовой фазы является диффузионно-лимитированным процессом и может быть описана кинетическим уравнением Аррениуса с энергией активации E = 1.2 эВ. Водород при этом диффундирует через сталь с энергией активации E = 1.0 эВ.

Влияние радиационного воздействия в наибольшей степени проявляется в области температур T < 700...850 К, где проникновение водорода через мембрану носит аномальный характер - поток проникающего газа возрастает при уменьшении температуры. В области температур 700...850 К перенос водорода, как и в случае бездефектного насыщения, является диффузионно-лимитированным процессом. Абсолютная величина проникающего при этом потока газа, однако, несколько выше, а энергия активации проникновения ниже и составляет E = 0.65 эВ.

Диффузия ионно-имплантированного водорода в стали осуществляется при помощи двух различных механизмов. В области температур 660...850 К атомы газа движутся при помощи механизма, аналогичного механизму диффузии водорода из молекулярной фазы, и характеризуется той же величиной энергии активации E = 1.0 эВ. Вблизи температуры 660 К происходит смена механизма диффузии. В интервале температур 500...660 К энергия активации процесса становится равной E = 0.39 эВ, коэффициент диффузии значительно возрастает. Это явление может быть обусловлено взаимодействием имплантируемого водорода с радиационными дефектами, генерируемыми в кристаллической решетке стали в процессе облучения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта УНТЦ, проект №2149.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Е.Г. Максимов, О.Л. Панкратов. Водород в металлах // *УФН*. 1975, т.116, вып. 3, с.385-412.
- 2.Б.А. Колачев. *Водородная хрупкость металлов*. М.: "Металлургия", 1985, с. 1-217.
- 3.В.И. Грицына, О.А. Опалев, А.М. Тернопол, В.Ф. Рыбалко. Влияние примеси гелия в плазме на проникновение водорода из плазменного разряда через мембрану из стали X16H15M3B // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: "Физика радиационных повреждений и реакторное материаловедение"*. 1990, вып. 3(54), с.73-77.
- 4.Р. Беррер. *Диффузия в твёрдых телах*. М.: "Иностранная литература", 1948, с.1-504.
- 5.В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова и др. *Взаимодействие водорода с металлами*. М.: "Наука", 1987, с.1-296.
- 6.A.D. Le Clair. Permeation of hydrogen isotopes in structural alloys // *J. Nucl. Mater.*, 1984, v. 122/123, p.1558-1559.
- 7.D.M. Grant, D.L. Cummings, D.A. Blackburn. Hydrogen in 304 steel : diffusion, permeation and surface reaction // *J. Nucl. Mater.* 1987, v.149, p.180-191.
- 8.А.А.Бабад-Захряпин. *Высокотемпературные процессы в материалах, повреждаемых низко-энер-*

гетическими ионами. М.: “Энергоатомиздат”, 1985, с.1-120.

9.Н.М. Кирюхин, П.О. Мчедлов-Петросян, В.В. Слёзов. О диффузии водорода под облучением, индуцированным междоузельными атомами // *Вопросы атомной науки и техники. Серия : “Физика радиационных повреждений и реакторное материаловедение”*. 1989, вып.3(50), с.23-27.