

ЗАХВАТ ДЕЙТЕРИЯ В МАТЕРИАЛЕ СВАРНОГО ШВА МАЛОАКТИВИРУЕМОЙ ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ЭК-181

© 2025 г. А. В. Голубева^{a,*}, А. П. Персианова^a, В. С. Ефимов^b,
Н. П. Бобырь^a, В. М. Чернов^{b, c}

^aНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Акад. Курчатова, Москва, 123182 Россия

^bНИЯУ МИФИ, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

^cВНИИМ им. А.А. Бочвара, ул. Рогова, 5а, Москва, 123098 Россия

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

Поступила в редакцию 18.07.2024 г.

После доработки 25.12.2024 г.

Принята к публикации 30.01.2024 г.

Впервые исследован захват дейтерия в сварном шве отечественной малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 в сравнении с обычными образцами той же стали. Сварной шов был получен методом аргонодуговой сварки двух листов стали ЭК-181 толщиной 2 мм. Образцы выдерживали в газообразном дейтерии при давлении 5 атмосфер и температуре в диапазоне 623–773 К в течение 25 часов. Количество захваченного дейтерия определяли методом термодесорбции. Было обнаружено, что после выдержки в газе образцы, вырезанные из сварного шва, сохраняют примерно в 2 раза большее количество дейтерия, чем образцы из обычной стали ЭК-181. Количество пиков в спектрах термодесорбции одинаково как для обычной стали, так и для области сварного шва. Моделирование спектров термодесорбции было осуществлено при помощи кода ТМАР7. Предложенная модель включает наличие окислов на поверхности и высокую концентрацию дефектов в приповерхностном слое образцов, при этом хорошо описывая экспериментальные ТДС-спектры. Обсуждается возможная природа состояний водорода в стали, обуславливающая особенности термодесорбционных спектров.

Ключевые слова: малоактивируемые ферритно-мартенситные стали, ЭК-181, Русфер, сварной шов, дейтерий, захват, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0015323025020139, **EDN:** AYB1HV

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакция D-T-синтеза – самая простая в реализации в земных условиях, поэтому первый термоядерный реактор (ТЯР) будет работать на смеси дейтерия и трития. Радиоактивность и очень высокая цена трития – причины, по которым захват водорода в материалах ТЯР должен быть хорошо спрогнозирован и насколько возможно уменьшен. Поэтому захват изотопов водорода в ТЯР – объект интенсивных исследований термоядерного сообщества.

Малоактивируемые ферритно-мартенситные стали (МАФМС) – перспективные материалы ТЯР из-за относительно быстрого снижения активности, индуцированной нейтронным облучением. В Российской Федерации разработана и производится в промышленных масштабах сталь ЭК-181 (Русфер) [1, 2] этого класса. Достоинства

этой стали – хорошие термомеханические свойства, а также самый широкий среди МАФМС диапазон рабочих температур: 573–973 К [6].

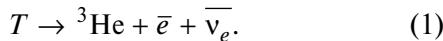
В металлах водород может:

- находиться в растворенном состоянии, диффундируя по междоузлиям;
- быть захваченным в ловушки, в качестве которых могут выступать разнообразные дефекты структуры – одиночные вакансии, вакансационные кластеры, некоторые примеси, дислокационные петли, пустоты и т. д.;
- образовывать гидриды (в гидридообразующих металлах).

Важный аспект использования конструкционных материалов в токамаках-реакторах – неизбежное наличие большого количества сварных соединений в контакте с тритием. В частности, общая длина сварных швов в одном из девяти секторов

вакуумной камеры реактора ИТЭР составляет 1.4 км [3]. Микроструктура сварных швов, очевидно, отличается от обычной микроструктуры свариваемого материала, поэтому и концентрации различных дефектов в шве будут отличаться от обычных для объема данного материала.

Решая задачу обеспечения механической стабильности сварных соединений при эксплуатации реактора, следует также знать, как и на сколько захват изотопов водорода в сварном соединении отличается от удержания в обычном материале. Этот вопрос важен не только с точки зрения радиационной безопасности, но и с точки зрения обеспечения требуемых механических свойств сварного соединения. Дело в том, что при распаде радиоактивного трития будет образовываться радиогененный ${}^3\text{He}$:



Гелий в объеме стали малоподвижен и формирует гелиевые пузырьки, что приводит к гелиевому охрупчиванию. Если захват трития в области шва повышен — деградация здесь будет ускорена.

Исследованиям захвата изотопов водорода в отечественной стали ЭК-181 посвящен ряд работ [4–6], однако захват водорода в сварном шве стали ЭК-181 ранее не исследовали. Впрочем, информация о захвате изотопов водорода в сварных швах других МАФМС также отсутствует, по крайней мере, в широком доступе.

Цель данной работы — путем сравнительного исследования установить, как захватдейтерия в сварном шве стали ЭК-181 отличается от захвата в объеме этой стали.

Для конструирования термоядерных реакторов и исследовательских токамаков применяют ряд методов сварки, включая электронно-лучевую [7], автогенную лазерную сварку [8], дуговую сварку, например, вольфрамовую дуговую сварку [1]. Аргонодуговая сварка (встречается также название ТИГ сварка от tungsten inert gas welding — TIG) в нашей стране наиболее часто используется для сварки вакуумных элементов, потому что этот метод достаточно дешев, надежен и не требует особо высокой квалификации сварщика.

В данной работе исследован захватдейтерия в сварном шве стали ЭК-181, полученном именно путем аргонодуговой сварки.

2. МАТЕРИАЛ И ОБРАЗЦЫ

Сталь ЭК-181 (Русфер) — МАФМС, разработанная во ВНИИИМ им. А.В. Бочвара. Состав стали ЭК-181 [9] в вес.% следующий: 0.16 C, 0.03 Ni, 0.07 N, 0.4 Si, 0.05 Ti, 0.4 V, 12 Cr, 0.6 Mn, 0.15 Ta, 1.09 W, основной элемент — Fe.

Две пластины были вырезаны из горячекатаного листа стали ЭК-181 толщиной 2 мм и сварены встык путем аргонодуговой сварки. Ширина сварного шва составила 4 мм. Поверхность сварного шва и прилегающих областей была отполирована. Следует иметь в виду, что при резке образцов частично могло быть изменено напряженно-деформированное состояние материала.

Микроструктура сварного шва была исследована с использованием оптического микроскопа, сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На рис. 1 показана центральная область двух сваренных встык пластин.

Описывая сварной шов, исследователи обычно выделяют:

(I) сварной шов — область, которая полностью плавилась при сварке и ограничена линиями сплавления;

(II) зоны термического влияния (ЗТВ) рядом со сварным швом. ЗТВ — области, в которых микроструктура изменилась вследствие того, что в ходе сварки сталь греется до температур выше 673 К. ЗТВ, в свою очередь, можно разделить на несколько областей в зависимости от температуры при сварке и получившейся микроструктуры;

(III) обычный материал, не подвергавшийся термическому воздействию при сварке.

На рис. 1а показан шов и часть прилегающих зон термического воздействия. В зоне шва присутствуют единичные крупные полости с размерами до долей миллиметров. Граница между швом и зоной термического воздействия в лучшем разрешении показана на рис. 1б. Для сравнения поверхность образца проката стали ЭК-181 показана на рис. 1в. Можно видеть, что микроструктуры поверхности области шва, зоны термического воздействия и исходного материала отличаются. В зоне сварки мы видим крупнозернистую структуру. Согласно [10], особенность 12%-хромистых сталей, в том числе стали ЭК-181, — формирование структуры высокопрочного мартенсита в зоне сварного шва. Формирование высокопрочного мартенсита характерно для свариваемых МАФМС. Аргонодуговой шов китайской МАФМС CLAM также состоял из упрочненного мартенсита [11].

В зоне термического воздействия зерна мельче, чем в области шва, но крупнее и более выражены, чем в обычном материале (рис. 1б). На границе между областью шва и областью ЗТВ наблюдается высокая концентрация полостей с характерными размерами ~10 мкм.

Образцы были вырезаны из центральной части сварного шва таким образом, чтобы объем

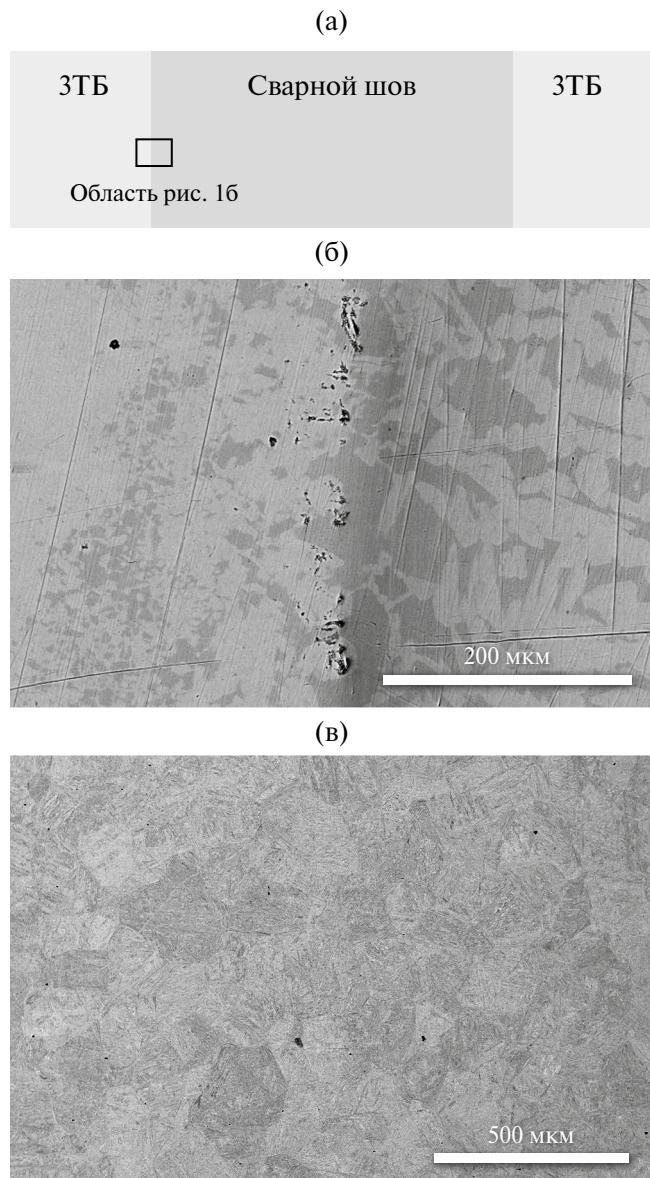


Рис. 1. Поверхность образцов стали ЭК-181, данные СЭМ: (а) шов аргонодуговой сварки; (б) область внутри прямоугольника с рис. 1а с большим увеличением; (в) поверхность стали ЭК-181 до сварки, данные растрового электронного микроскопа.

образцов принадлежал зоне шва. После механической полировки всех поверхностей размеры образцов были $2 \times 2.5 \times 9.5$ мм. Образцы такой же геометрии были вырезаны из листа стали ЭК-181 толщиной 2 мм. Все образцы очистили спиртом и отожгли в вакууме при 773 К в течение 2 ч, что является нашей стандартной процедурой подготовки образцов МАФМС с целью снижения концентрации дефектов, образовавшихся в приповерхностном слое при полировке [12].

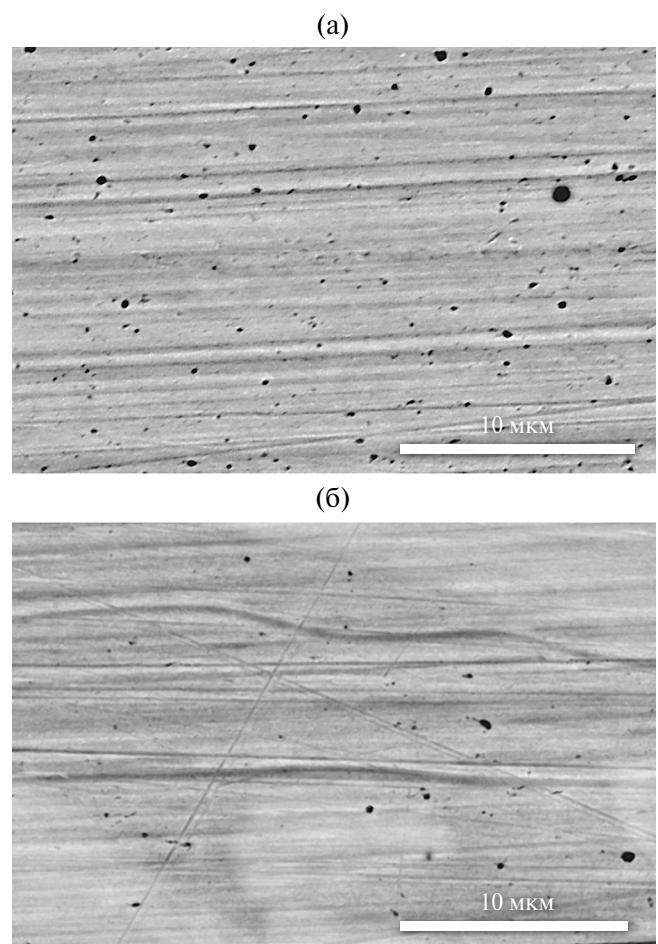


Рис. 2. Различные области сварного шва. Изображения СЭМ.

Согласно данным микроскопии, при большем увеличении (рис. 2) в объеме сварного шва присутствуют полости размером менее 0.5 мкм, и их концентрация различна в разных областях шва.

При помощи ЭДС установили, что на поверхности полированного шва:

— основные элементы в зоне шва — Fe (82 вес.%), Cr (10 вес.%), W (0.9 вес.%), а также углерод (не менее 5 вес.%) и Mn (0.8 вес.');

— W, Fe и C, Ni, Si, Ti, V, Mn, Ta распределены равномерно;

— единственный элемент, демонстрирующий вкрапления, — хром.

Содержание Fe, Cr, W, Mn, определенное с помощью ЭДС, близко к ожидаемым. Высокое содержание углерода, вероятно, связано с условиями, в которых проводили анализ: для крепления образцов на предметном столике сканирующего электронного микроскопа используют углеродный скотч, следовательно, в вакуумной камере этой установки не могут не присутствовать соединения углерода.

4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

4.1. Выдержка в газообразном дейтерии

Выдержку в газообразном дейтерии осуществляли на высоковакуумном стенде, имеющем специальный модуль для газовой экспозиции объемом 130 см³, показанный на рис. 3. Его камеру можно откачать до высокого вакуума и заполнить газом. Давление регистрирует датчик типа баратрон, показания которого не зависят от сорта газа. Камера снаружи окружена нагревателем, который закрыт внешним экраном для уменьшения потерь тепла. Температура внутри модуля измеряется хромель-алюмелевой термопарой, максимальная достижимая температура составляет 1200 К. Система нагрева с обратной связью позволяет поддерживать температуру экспонируемых в газе образцов на заданном уровне с отклонением не более 1 К. Линия газонапуска снабжена азотной ловушкой.

Образцы стали ЭК-181 и сварного шва этой же стали попарно выдерживали в газообразном дейтерии под давлением 5 атмосфер при температурах в диапазоне 623–773 К в течение 25 часов.

Образцы попарно помещали в модуль, объем откачивали до давления 10⁻⁵ Па. Затем при продолжающейся откачке модуль нагревали до требуемой температуры. После этого откачку прекращали и модуль заполняли газообразным дейтерием до давления 5×10⁵ Па. В экспериментах использовали дейтерий, чистота которого, по измерениям квадрупольным масс-спектрометром, была не ниже 99.99% D₂. Длительность выдержки в газе составляла 25 часов. В ходе экспериментов давление отклонялось от заданного не более чем на 2%.

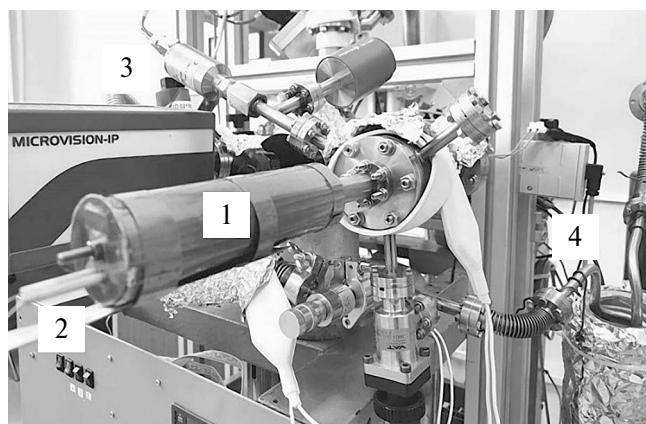


Рис. 3. Модуль для выдержки образцов в газе: 1 – камера экспозиции, окруженная внешним экраном; 2 – тоководы нагревателя; 3 – датчик давления; 4 – линия газонапуска с азотной ловушкой.

Согласно [13], коэффициент диффузии водорода в стали ЭК-181 при минимальной температуре наших экспериментов 673 К составляет 2.3·10⁻⁹ м²/с и увеличивается с ростом температуры. Исходя из классической теории диффузии, коэффициент диффузии дейтерия в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем коэффициент диффузии водорода. Если двухатомный газ привести в контакт с одной стороной плоской мембранны, характерное время $\tau_{1/2}$, за которое проникающий поток достигнет половины максимальной величины, составляет [14]:

$$\tau_{1/2} = \frac{L^2}{7.2 D}, \quad (2)$$

где L – толщина мембранны, D – коэффициент диффузии.

Для мембранны из стали ЭК-181 толщиной 1 мм (половина толщины наших образцов) при наименьшей температуре наших экспериментов $\tau_{1/2}$ составила бы $\sim 10^3$ с, что много меньше длительности экспозиции наших образцов в газе. Поэтому во всех случаях было достигнуто насыщение образцов дейтерием по всей глубине.

Завершая эксперимент, объем модуля откачивали и прекращали нагрев. После остывания образцы извлекали из установки и хранили на атмосфере до исследования захвата методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

4.2. ТДС

Измерения захвата методом ТДС проводили на сверхвысоковакуумном стенде, описанном в [15]. Остаточное давление в камере стенда составляет 2×10⁻⁷ Па. Температуру образца измеряли W-Re термопарой, присоединенной непосредственно к образцу. В ходе ТДС-измерений образцы нагревали до температуры 1550 К со скоростью 2 К/с. Парциальное давление содержащих дейтерий молекул HD, D₂, HDO, D₂O, а также ряда других регистрировали квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer Prisma QMS 200M1. Калибровку квадрупольного масс-спектрометра проводили по потоку газа из калиброванного объема, заполненного дейтерием до известного давления. Подробно калибровка описана в [15].

В настоящих экспериментах дейтерий покидал образцы преимущественно в составе молекул D₂, менее 7% – в составе молекул HD, а вклад десорбции в составе молекул HDO и D₂O был менее 1%. Поэтому при обработке результатов учитывали только измеренные потоки молекул D₂ и HD.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодесорбционные измерения проводили спустя 3.5–4 месяца после насыщения образцов

Таблица 1. Температура пиков ТДС-спектров. Пики пронумерованы по порядку их появления при прогреве от низких температур к высоким

Пик	Температура, К	
	Обычный материал	Шов
I	640–670	670–715
II	750–800	760–790
III	1010–1015	1015–1020

дейтерием. За это время примерно четверть захваченного в дефектах дейтерия успевает покинуть образец стали ЭК-181 [16].

ТДС-спектры образцов шва показаны на рис. 4 жирными линиями, ТДС-спектры обычных образцов – тонкими линиями. ТДС образцов, которые насыщали в дейтерии одновременно при одной температуре, даны одним цветом. Выделение дейтерия из образцов происходило в диапазоне температур 450–1400 К.

Большая часть ТДС-спектров состоит из трех пиков, температуры которых сведены в Таблицу 1. В сравнении с обычными образцами первый пик у образцов шва смешен на 30 К в область более высоких температур. Положения второго и третьего пика одинаковы для образцов двух типов.

В классическом приближении полагают, что каждый пик обусловлен определенным состоянием водорода в материале. Чем выше энергия связи водорода в этом состоянии, тем при более высокой температуре происходит высвобождение водорода в ходе прогрева образца. В целом для сталей, помимо растворения, характерен захват водорода в ловушки таких типов, как границы зерен и межфазные границы, дислокации и дислокационные петли, вакансии, вакансационные кластеры, карбиды, твердые растворы легирующих элементов, оксидные пленки и трещины [17]. Наиболее значимыми типами ловушек для ЭК-181 являются границы зерен и карбиды хрома [18]. Энергия связи межфазных границ с водородом составляет ~ 0.45 – 0.55 эВ [19, 20], в то время как карбиды обладают более высокой энергией связи – 0.76 – 1.0 эВ [21].

При сравнении ТДС-спектров обычных образцов (тонкие линии на рис. 4) видно незначительное снижение первого пика с ростом температуры, при которой осуществляли экспозицию в газе. Это может быть объяснено тем, что при более высокой температуре дейтерию, захваченному в ловушку с низкой энергией связи, становится проще ее покинуть. Амплитуда второго пика тех же образцов мало зависит от

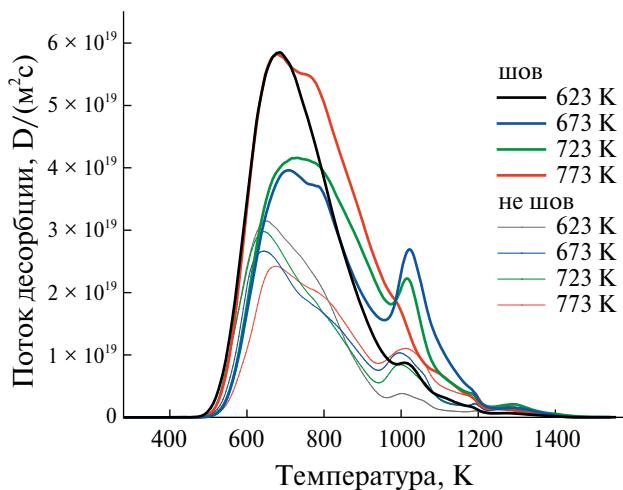


Рис. 4. ТДС-спектры образцов стали ЭК-181, выдержаных в дейтерии при давлении 5 атмосфер: тонкие линии – обычные образцы, жирные линии – сварной шов.

температуры экспозиции, амплитуда последнего пика наименьшая при минимальной температуре образца во время экспозиции в газе – 623 К.

Для образцов шва не наблюдается однозначных зависимостей амплитуды пиков в ТДС от температуры ввода дейтерия в образец. Вероятно, дело в том, что область шва неоднородна и концентрации дефектов одного типа в образцах, вырезанных из разных участков шва, различны.

Полное количество дейтерия, содержавшееся в образцах, было определено путем интегрирования термодесорбционных спектров молекул D_2 и HD . Полученная величина была разделена на площадь поверхности образца для простоты сравнения с литературными данными, так как в работах, посвященных захвату изотопов водорода, обычно приводят результаты в формате $[D/m^2]$. Зависимость количества захваченного в образцах дейтерия от температуры, при которой они насыщались дейтерием, представлена на рис. 5. Образцы шва захватывали в 1.5–2 раза большее количество дейтерия, чем обычные образцы при тех же условиях. Можно предположить, что повышенный захват дейтерия в образцах сварного шва связан с образованием полостей внутри образцов: дейтерий может накапливаться в газообразном виде внутри полостей, быть хемосорбирован на их поверхностях, а также быть связанным с дислокационными петлями, сопровождающимися неоднородностью микроструктуры, как полость. Учитывая, что в зоне шва происходило плавление материала, сопровождавшееся укрупнением зерен, нельзя исключать, что коэффициенты диффузии и растворимости дейтерия в области шва отличны от таковых для основного материала стали ЭК-181.

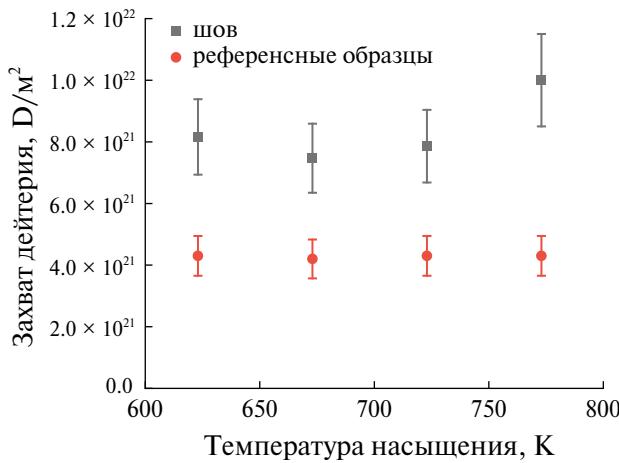


Рис. 5. Зависимость количества дейтерия, захваченного в образцах, от температуры, при которой образцы выдерживали в газообразном дейтерии при давлении 5 атмосфер в течение 25 ч.

Более высокий захват в сварном шве будет необходимо учитывать в термоядерных установках, которые будут работать на смеси дейтерия и трития — тяжелых изотопов водорода, так как вследствие распада трития по реакции (1) гелиевое охрупчивание швов будет происходить быстрее, чем основного материала.

6. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАХВАТА ДЕЙТЕРИЯ В СТАЛИ ЭК-181

6.1. Исходные данные для моделирования

Моделирование термодесорбционных спектров проводили в программе TMAP7 [22], в которой транспорт водорода рассчитывается в одномерном приближении. Процессы диффузии водорода в металле и его захвата в ловушки в TMAP7 описываются следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^k \frac{\partial C_{tr}^i(x, t)}{\partial t} + G(x, t); \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_{tr}^i(x, t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{\lambda^2} C(x, t) \frac{N_i(x, t) - \sum_{i=1}^k C_{tr}^i(x, t)}{N} - \alpha_{dt}^i \cdot C_{tr}^i(x, t), \quad (4)$$

где $C(x, t)$ — концентрация растворенного в образце водорода; $C_{tr}^i(x, t)$ — концентрация водорода,

захваченного в i -ю ловушку; N_i — концентрация i -й ловушки; $G(x, t)$ — внутренний источник водорода (обычно связан с внедрением ионов водорода); D — коэффициент диффузии водорода в данном материале, α_{dt}^i — скорость выхода атома водорода из i -й ловушки. Для TMAP7 максимально возможное число ловушек равно трем.

Обсудим параметры, которые использованы при моделировании.

Проницаемость стали ЭК-181 была экспериментально исследована в работе [13], в частности, в ней были получены коэффициенты диффузии и растворимости для изотопа водорода протия. От этого коэффициента диффузии мы отталкивались в моделировании с учетом поправки на изотопный эффект [23]. Коэффициент растворимости позволяет оценить количество растворенного в стали водорода по закону Сиверта $C = S(T) \cdot p^{1/2}$, где C — концентрация водорода под контактирующей с газообразным водородом поверхностью образца; S — коэффициент растворимости; T — температура во время насыщения образца водородом; p — давление водорода над поверхностью. Для диапазона температур 623–773 К и давления газа $5 \cdot 10^5$ Па соответствующая концентрация будет находиться в пределах $7 \cdot 10^{23} - 2 \cdot 10^{24}$ D/m³.

Данные работы [6] указывают на то, что в приповерхностном слое ЭК-181 (на глубине 1–2 мкм) дейтерия содержится на порядок больше, чем в целом по толщине образца. Это может быть связано с захватом дейтерия в ловушки у поверхности образца, возникшие при резке и полировке.

Начало активной десорбции дейтерия с ~500 К после выдержки образцов в газе не является типичным для МАФМС. Так, например, для стали CLF-1 с содержанием хрома 8.5% десорбция после выдержки образцов в газе начиналась с ~420 К [24]. Первые попытки промоделировать ТДС-спектры ЭК-181 также указывали на то, что десорбция должна начинаться с ~450 К (будет показано далее). Поверхности нержавеющих сталей в контакте с кислородом покрываются слоем самовосстанавливющегося оксида хрома, препятствующего коррозии. Пленки оксидов на поверхности металла при контакте с водородом снижают его поток в глубь материала. Наблюдаемая задержка десорбции при ТДС, скорее всего, обусловлена сформировавшейся на поверхности образцов ЭК-181 оксидной пленкой Cr₂O₃, которая служит барьером для выхода дейтерия из образца. Поэтому моделирование проводили в предположении, что образцы имеют вид типа оксид–сталь–оксид. Приблизительная оценка коэффициента диффузии для Cr₂O₃ была взята

из работы [25], где коэффициент диффузии был рассчитан теоретически. Толщина оксида была принята равной 10 нм, что согласуется с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии по толщине оксидного слоя для схожей с ЭК-181 ферритно-мартенситной стали MANET [23] (10.3% Cr).

Для насыщенных дейтерием образцов моделировали только этап ТДС-эксперимента, в котором основной происходящий на поверхности процесс – рекомбинация атомов дейтерия. Границные условия на поверхности образца определяет коэффициент рекомбинации. Для ЭК-181 коэффициент рекомбинации неизвестен, поэтому в качестве первоначального приближения использовали данные по коэффициенту рекомбинации для MANET [24]. Далее коэффициент рекомбинации являлся подгоночным параметром, варьируя который, старались достигнуть оптимального совпадения с экспериментальным спектром.

Целью моделирования было получить при одном и том же наборе параметров набор модельных ТДС-спектров, насколько возможно близких к полученным экспериментально.

6.2. Моделирование ТДС-спектров образцов ЭК-181

Экспериментальные и наиболее близко описывающие их смоделированные ТДС-спектры стали ЭК-181 (не шва) для разных температур выдержки образцов в газе представлены на рис. 6.

Приведем использованные в моделировании параметры:

– коэффициент рекомбинации $K_r = 1 \cdot 10^{-29} \cdot \exp(0.35/kT) \text{ м}^4/\text{с}$;

– коэффициент диффузии дейтерия в стали ЭК-181 $D = 0.85 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0.165/kT) \text{ м}^2/\text{с}$;

– коэффициент диффузии дейтерия в оксидной пленке $D_{ox} = 2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-0.65/kT) \text{ м}^2/\text{с}$.

Данные результаты были получены в предположении, что в образцах сталей растворен дейтерий с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{24} \text{ D/m}^3$, а у поверхности образцов есть ловушки с энергией связи 0.75 эВ. Их концентрация составила $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ ат. долей}$, а глубина залегания – до 1 мкм. Заполненность ловушек в приповерхностном слое при моделировании спектров, показанных на рис. 6, подбирали таким образом, чтобы концентрация дейтерия в них по порядку величины соответствовала данным анализа приповерхностного слоя ЭК-181, полученным методом ядерных реакций для температуры 600 К [6] (максимальной температуры, для которой известен профиль концентрации дейтерия в ЭК-181 при насыщении из газа). Давление экспозиции в газе при одних и тех

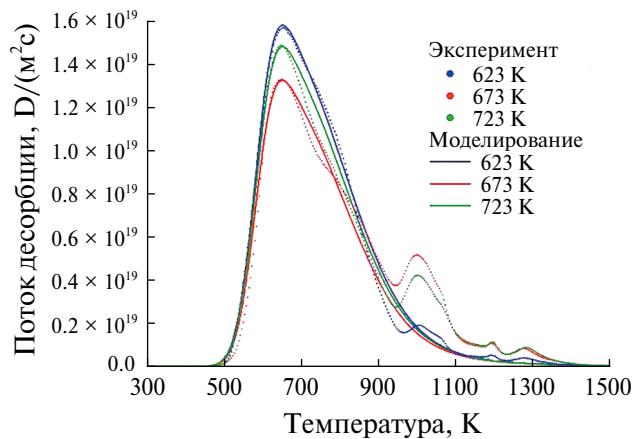


Рис. 6. Экспериментальные и смоделированные ТДС-спектры образцов стали ЭК-181, выдержаных в D_2 -газе при 623, 673 и 723 К.

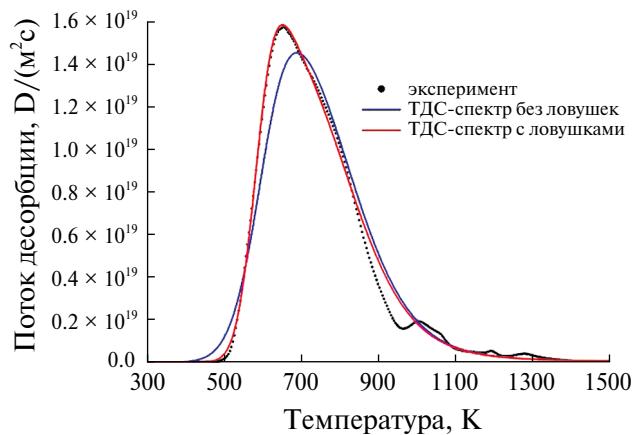


Рис. 7. Влияние приповерхностных ловушек на форму модельного ТДС-спектра.

же температурах не оказывает сильного влияния на количество накопленного водорода в стали ЭК-181. В работе [4] было показано, что при давлении дейтерия над поверхностью 10^1 Па и 10^4 Па концентрации дейтерия в приповерхностном слое отличались всего лишь в два раза. Поэтому разница в давлении насыщения в данной работе (10^5 Па) и в [6] (10^4 Па) не принципиальна. ТДС-спектры с ловушками и без ловушек в приповерхностном слое представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что добавление в модель приповерхностных ловушек дает более приближенный к экспериментальным данным результат – восходящая ветвь пика становится более резкой.

Десорбция дейтерия с поверхности образца в эксперименте начинается с ~ 500 К. Чтобы задержать начало десорбции в моделировании, нужно либо вводить оксидный слой на поверхности образца, либо моделировать ТДС-спектры с двумя типами ловушек: одной равномерно

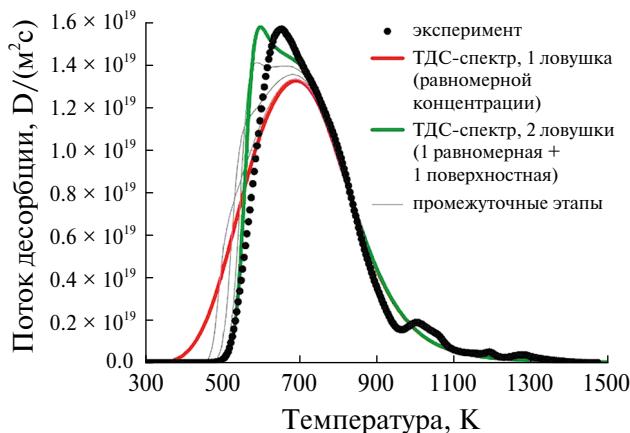


Рис. 8. Смоделированные без оксидного слоя на образце ТДС-спектры дейтерия. Красным цветом показан ТДС-спектр с одной ловушкой равномерной концентрации, зеленым цветом – ТДС-спектр с той же самой равномерной ловушкой, но при этом добавлена вторая приповерхностная ловушка. Серым цветом показаны ТДС-спектры при разных концентрациях приповерхностной ловушки (от максимальной концентрации (зеленого цвета) до нулевой концентрации (красного цвета)).

распределенной и одной приповерхностной. Результаты моделирования для этих двух приближений в сравнении с экспериментальным ТДС-спектром показаны на рис. 8. Первый вариант позволил получить модельные спектры, более близкие к экспериментальным, поэтому в моделировании ТДС-спектров ЭК-181 при разных температурах использована трехслойная модель образца: оксид–сталь–оксид.

6.3. Особенности высокотемпературной области термодесорбционных спектров

Третий пик, наблюдаемый для ЭК-181 при температурах ~ 1000 К во время ТДС, промоделировать не удалось. Попытка добавить в моделирование третий тип ловушки с высокой энергией связи (1.5 эВ) не дает удовлетворительного совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными (рис. 9).

По-видимому, третий пик не описывается в классической теории диффузии водорода в металлах и может быть обусловлен причинами, которые невозможно учесть в используемой для моделирования программе ТМАР7. Вероятными причинами возникновения “аномального” пика могут быть:

– появление в процессе ТДС-эксперимента в условиях резкого нагрева новых сильных ловушек, которых не было до начала эксперимента. Такими ловушками, например, могут быть карбиды: в стали ЭК-181 при нагреве до 870–970 К происходит выделение карбидов хрома [27];

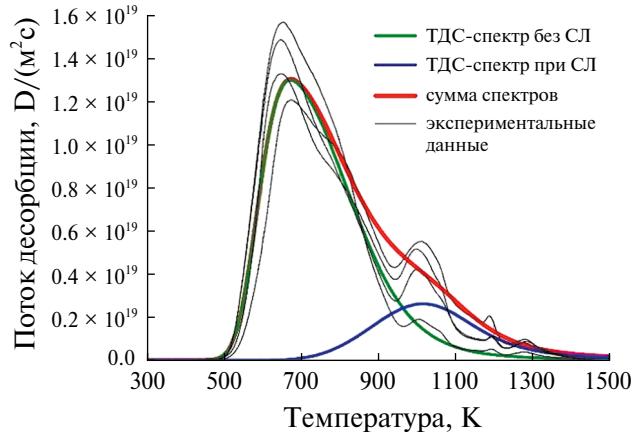


Рис. 9. ТДС-спектр с “сильной ловушкой” (СЛ), без СЛ и их сумма. По сумме ТДС-спектров видно, что узкий пик на ~ 1000 К не может быть описан простым добавлением СЛ в моделирование.

– разрушение оксидного слоя Cr_2O_3 под действием высоких температур или дейтерия [28], что приводит к резкому ускорению выхода оставшегося дейтерия из образца;

– фазовый переход $\alpha \rightarrow \gamma$, т. е. начало перестройки кристаллической решетки ЭК-181 из ОЦК в ГЦК. Фазовый переход в ЭК-181 начинается при 1143–1175 К [29].

7. ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование захвата дейтерия в образцы стали ЭК-181 и сварного шва этой стали, полученного аргонодуговой сваркой. Ввод дейтерия в образцы осуществляли путем выдержки в газе в течение 25 часов при давлении 5 атмосфер в диапазоне температур 623–773 К.

Показано, что образцы сварного шва захватывают в 1.5–2 раза большее количество дейтерия, чем обычные образцы.

Выполнено моделирование термодесорбционных спектров стали ЭК-181 в программе ТМАР7 для температур насыщения в газе 623, 673 и 723 К. Обсуждено влияние некоторых параметров на форму модельных спектров. Отмечена аномальная природа термодесорбционного пика на ~ 1000 К.

Оптимальное согласование расчетных и экспериментальных ТДС-спектров было достигнуто при следующих предположениях:

– плоский образец с двух сторон покрыт слоем оксида хрома Cr_2O_3 толщиной 10 нм;

- в объеме стали дейтерий растворен;
- в приповерхностном слое толщиной 1 мкм вследствие резки и полировки присутствуют ловушки дейтерия. Их концентрация составляет

$1.5 \cdot 10^{-2}$ ат.%, а энергия связи дейтерия с этимиловушками – 0.75 эВ.

Данная работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ioltukhovskiy A.G., Leonteva-Smirnova M.V., Solonin M.I., Chernov V.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Bulanova T.M., Povstyanko A.V., Fedoseev A.E.* Heat resistant reduced activation 12% Cr steel of 16Cr12W2VTaB type-advanced structural material for fusion and fast breeder power reactors // *J. Nucl. Mater.* 2002. P. 532–535.
2. *Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Budykin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltukhovskiy A.G., Mironova E.G., Shikov A.K., Sivak A.B., Yermolaev G.N., Kalashnikov A.N., Kuteev B.V., Blokhin A.I., Loginov N.I., Romanov V.A., Belyakov V.A., Kirillov I.R., Bulanova T.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K., Strebkov Yu.S., Tyumentsev A.N., Kardashev B.K., Mishin O.V., Vasiliev B.A.* Structural materials for fusion power reactors—the RF R&D activities // *Nucl. Fusion*. 2007. V. 47. P. 839–848.
3. *Kim H.S., Moon H.K., Park C.K., Jung Y.J., Ha M.S., Park S.H., Joo Y.M., Joo J.K., Kang S.G., Seo J.Y., Han Y.H., Lim N.J., Yoon B.H., Choi S.Y., Hwang H.S., Hong K.H., Ahn H.J., Lee Y.J., Kim B.C., Lee H.G., Jung K.J., Sa J.W., Choi C.H., Chung W.H., Kim H.K., Kim Y.G., Kim G.H., Hong Y.S., Martinez J.M., Martin A., Jing J., Privalov M., Xiang B., Lobinger F., Pedrosa N., Rodilla E., Utin Y., Mestrice A., Jung Y.S., Tok J.Y.W., Park K.H., Kim H.C., Seok S.H., Park D.B., Moon G.H., Lee J.H., Lim K.S., Kim J.B., Yeo H.K., Lee J.J.* Manufacturing completion of the first ITER vacuum vessel sector // *Nucl. Fusion*. 2022. V. 63. 076044 (14 p.).
4. *Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Spitsyn A.V.* Hydrogen interaction with the low activation ferritic-martensitic steel EK-181 (Rusfer) // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 438. P. s983–s987.
5. *Денисов Е.А., Компаниец Т.Н., Мурзинова М.А., Юхимчук А.А. (мл.).* Накопление и транспорт водорода в ферритно-маргентитной стали РУСФЕР-ЭК-181 // Журнал технич. физики. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 38–44.
6. *Spitsyn A.V., Golubeva A.V., Bobyr N.P., Khrapunov B.I., Cherkez D.I., Petrov V.B., Mayer M., Ogorodnikova O.V., Alimov V.Kh., Klimov N.S., Putrik A., Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V., Gasparyan Yu.M., Efimov V.S.* Retention of deuterium in damaged low-activation steel Rusfer (EK-181) after gas and plasma exposure // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 455. Iss. 1–3. P. 561–567.
7. *Shi Yi., Zhang G., Liao H., Wang Xi., Wu Sh.* Optimization of electron beam butt welding of 32 mm CLF-1 steel T-joints of Test Blanket Module (TBM) in ITER // *Fusion Eng. & Design*. 2020. V. 161. P. 111931.
8. *Wen-Hua D., Yun-Tao S., Ji-Jun X., Chao F., Wei J., Wu J.F.* Investigation on the microstructure and mechanical properties of autogenous laser welding joint of ITER BTCC case lid // *Fus. Eng. & Design*. 2020. V. 156. P. 11160.
9. *Леонтьева-Смирнова М.В., Агафонов А.Н., Ермолов Г.Н., Иолтуховский А.Г., Можсанов Е.М., Ревизников Л.И., Цвелеев В.В., Чернов В.М., Буланова Т.М., Голованов В.Н., Островский З.О., Шамардин В.К., Блохин А.И., Иванов М.Б., Козлов Э.В., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К.* Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-маргентитной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181) // Перспективные материалы. 2006. Т. 6. С. 40–52.
10. *Leontieva-Smirnova M.V., Agafonov A.N., Mozhanov E.M., Chernov V.M.* Weldability of heat-resistant chromium (12%) steels EK-181 and ChS-139 // *Problems of atomic science and technology. Ser. Fusion*. 2011. Iss. 4. P. 14–21.
11. *Jiang Zh., Ren L., Huang J., Ju Xi., Wu H., Huang Q., Wu Y.* Microstructure and mechanical properties of the TIG welded joints of fusion CLAM steel // *Fusion Engin. Design*. 2010. V. 85. P. 1903–1908.
12. *Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Gasparyan Yu.M., Khrapunov B.I., Klimov N.S., Spitsyn A.V., Chernov V.M.* Hydrogen isotopes interaction with ferritic-martensitic steel Ek-181(Ek-181-Rusfer): Review of results obtained // *Perspective Mater.* 2021. No. 4. P. 5–18.
13. *Danilov I.V., Kapyshev V.K., Kovalenko V.G., Kalashnikov A.N.* Facility for studies of structural materials permeability to hydrogen isotopes // *Questions Atomic Science Techniq. Ser. Fusion*. V. 37. Iss. 2. P. 38–44.
14. *Бекман И.Н.* Математический аппарат диффузии. Москва: Юрайт. 2019. 95 с.
15. *Rusinov A.A., Gasparyan Y.M., Pereygin S.F., Pisarev A.A., Stepanov S.O., and Trifonov N.N.* A setup for thermodesorption measurements. // *Instr. Exp. Techn.*, 2009. V. 52. P. 871–876.
16. *Голубева А.В., Алимов В.Х., Ефимов В.С., Бобырь Н.П., Козлов Д.А.* Влияние условий хранения на выход дейтерия из малоактивируемых ферритно-маргентитных сталей // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2024. (В печати).
17. *Koyama M., Rohwerder M., Tasan C.C., Bashir A., Akiyama E., Takai K., Raabe D., Tsuzaki K.* Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterisation // *Mater. Sci. Techn.* 2017. V. 33. № 13. P. 1481–1496.
18. *Алимов В.Х.* Облучение малоактивируемых ферритно-маргентитных сталей дейтериевой плазмой. Обзор данных о модификации поверхности, диффузии и накоплении дейтерия // Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования. 2024. (В печати).

19. Wu W., Zhang X., Li W., Fu H., Liu S., Wang Y., Li J. Effect of hydrogen trapping on hydrogen permeation in a 2205 duplex stainless steel: Role of austenite–ferrite interface // Corrosion Science. 2022. V. 202. P. 110332.
20. Frappart S., Feaugas X., Creus J., Thebault F., Delattre L., Marchebois H. Study of the hydrogen diffusion segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. № 10. P. 1467–1479.
21. Mizuno M., Anzai H., Aoyama T., Suzuki T. Determination of hydrogen concentration in austenitic stainless steels by thermal desorption spectroscopy // Mater. Trans., JIM. 1994. V. 35. № 10. P. 703–707.
22. Longhurst G.R. TMAP7 User Manual. Idaho National Laboratory (INL). 2008. 79 p.
23. Шишикова Т., Голубева А., Розеневич М. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // Russian J. Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 10. P. 1371–1392.
24. Xu Yu-P., Lu T., Li Xi.-Ch., Liu F., Liu H.-D., Wang J., An Zh.-Q., Ding F., Hong S.-H., Zhou H.-Sh., Luo G.-N. Influence of He ions irradiation on the deuterium permeation and retention behavior in the CLF-1 steel // Nuclear Instruments Methods Phys. Research Section B: Beam Interactions Mater. Atoms. 2016. V. 388. P. 5–8.
25. Chen C.F., Yu H.B., Zheng S.Q. First-principles study of hydrogen diffusion mechanism in Cr_2O_3 // Sci. China Techn. Sci. 2011. V. 54. P. 88–94.
26. Serra E., Perujo A. Influence of the surface conditions on permeation in the deuterium–MANET system // J. Nuclear Mater. 1997. V. 240. № 3. P. 215–220.
27. Арабузов В.Л., Воронин В.И., Гоцицкий Б.Н., Данилов С.Е., Казанцев В.А., Катаева Н.В., Сагарадзе В.В. Особенности структурно-фазовых состояний и физических свойств ферритно-мартенситной стали ЭК-181 после различных термообработок // Вопр. атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2015. № 1. С. 8–21.
28. Katsuta H., Furukawa K. Hydrogen and deuterium transport through type 304 stainless steel at elevated temperatures // J. Nuclear Sci. Techn. 1981. V. 18. № 2. P. 143–151.
29. Чернов В.М., Леонтьева-Смирнова М.В., Потапенко М.М., Полехина Н.А., Литовченко И.Ю., Тюменцев А.Н., Астафурова Е.Г., Хромова Л.П. Структурно-фазовые превращения и физические свойства ферритно-мартенситных 12%-ных хромистых сталей ЭК-181 и ЧС-139 // Журнал технич. физики. 2016. Т. 86. № 1. С. 99–104.

DEUTERIUM RETENTION IN THE MATERIAL OF WELDED SEAM RAFM STEEL EK-181 (RUSFER)

A. V. Golubeva^{1,*}, A. P. Persianova¹, V. S. Efimov², N. P. Bobyr¹, and V. M. Chernov^{2,3}

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, 115409 Russia

³JSC “Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials”, Moscow, 123098 Russia

*e-mail: av_golubeva@nrcki.ru

For the first time, deuterium retention in the welded seam of the domestic reduced-activation ferritic-martensitic (RAFM) steel EK-181 (Rusfer) was investigated in comparison with the usual samples of the same steel. The welded seam was obtained by the argon arc welding method of two sheets of steel EK-18 with a thickness of 2 mm. Samples were kept in gaseous deuterium at a pressure of 5 atmospheres and temperatures in the range of 623–773 K for 25 hours. The number of retained deuterium was determined by thermal desorption spectrometry (TDS). It was found that after exposure in the gas, samples carved from a weld retained about 2 times more deuterium than samples from conventional steel EK-181. The number of peaks in TDS spectra is the same for both ordinary steel and the area of the weld. The TDS spectra modeling was carried out using the TMAP7 code. The proposed model includes the presence of oxides on the surface and a high concentration of defects in the surface layer of samples, wherein well describing the experimental TDS spectra. The possible nature of hydrogen states in steel is discussed, which determines the features of TDS spectra.

Keywords: RAFM steel, EK-181, Rusfer, welded seam, deuterium, retention, thermal desorption