

*Раздел первый*  
**ФИЗИКА РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ  
И ЯВЛЕНИЙ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ**

УДК 669.017:539.16

**ДЕГРАДАЦИЯ ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЫ**

*С.А. Карнов, А.В. Никитин, Г.Д. Толстолицкая*  
*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,  
Харьков, Украина*

В обзоре рассмотрены растворимость и диффузионная подвижность водорода в железе и сталях, его взаимодействие с несовершенствами решетки металла, а также деградация свойств материалов под действием имплантированного водорода. Обсуждены процессы, приводящие к развитию блистеров и подповерхностных трещин в ферритно-мартенситной стали ЭП-450 и  $\alpha$ -железе при воздействии водородной (дейтериевой) плазмы тлеющего разряда с энергией ионов  $\sim 1$  кэВ. Рассмотрены температурная зависимость параметров блистеров, влияния исходного состояния материала, а также предварительного внедрения инертных газов на развитие индуцированных водородом трещин и блистеров. Показано, что в периоды остановки термоядерного реактора, когда температура первой стенки снижается до  $\sim 350$  К, можно ожидать значительные скорости роста трещин. Отмечена необходимость рассмотрения всей совокупности отрицательных явлений, обусловленных повышенным содержанием водорода в металле, при решении проблем разрушения деталей энергетических установок.

**ВВЕДЕНИЕ**

Водородная тематика вызывает в настоящее время огромный интерес. Исследования взаимодействия водорода с металлами позволяют решать фундаментальные проблемы физики твердого тела, физической химии и материаловедения. Системы металл-водород имеют огромное прикладное значение, так как используются во многих областях техники. Большинство конструкционных сталей – ОЦК-сплавы железа. Явление водородной деградации их эксплуатационных свойств, обнаруженное более 100 лет назад, в последние десятилетия привлекает особое внимание [1–5]. Объясняется это тем, что примесь водорода, попадающего в сталь при выплавке, во время различных процессов металлообработки или при эксплуатации стальных изделий, создает серьезные технологические проблемы. Наиболее острые из них – образование флокенов и расслоений в отливках, поковках и профильном прокате; индуцированные водородом холодные трещины при электродуговой сварке;

стресс-коррозия оболочек подземных трубопроводов; водородное разрушение оборудования в химической, нефтехимической промышленности, в энергетике, аэрокосмической технике, в других отраслях современной и перспективной техники [3].

В атомных реакторах материалы и изделия из них работают в чрезвычайно сложных напряженных условиях, обусловленных действием механических, термических и радиационных нагрузок. Практически все радиационные явления, имеющие место в конструкционных материалах, при облучении приводят к деградации их исходных физико-механических свойств, поскольку сопровождаются потерей пластичности, ускорением коррозии, их размерными изменениями и т. д. Вследствие ядерных реакций при облучении нейтронами в материалах образуются газообразные примеси – гелий и водород, которые способствуют развитию гелиевого охрупчивания, водородной хрупкости, газового распухания (табл. 1).

Таблица 1

Наработка дефектов в стали в различных облучательных устройствах

Облучательные устройства	Скорость набора дозы (сна/год)	Генерация гелия (аррп/сна)	Генерация водорода (аррп/сна)	Длительность эксплуатации или замены	Накопление водорода (ат.%)
Реакторы синтеза (3,5 МВт/м <sup>2</sup> )	20...30 40	10...15 504	40...50 1865	50	7,5
Реактор на быстрых нейтронах (Бор 60)	$\sim 20$	$\leq 1$	$\leq 10$	12	0,24
Реактор на быстрых нейтронах (БН 600)	20...30	$\sim 0,4$	$\sim 6$	10	0,2
Реактор, управляемый ускорителем (ADS)	$\sim 10$	$\sim 130$	$\sim 800$	5	4
Реакторы на тепловых нейтронах	5	25	250	50	5

В связи с относительно малой подвижностью гелий практически полностью сохраняется в металле, что позволяет при известных характеристиках нейтронного спектра, истории облучения и состава стали с достаточной степенью точности прогнозировать содержание гелия в материале. Содержание водорода, однако, подобным образом предусмотреть не удастся, поскольку, во-первых, водород поступает в сталь как в результате реакций трансмутации, так и из окружающей среды, во-вторых, в отличие от гелия накопление высокоподвижного водорода очень чувствительно к температуре облучения, скорости создания повреждений, особенностям радиационно-индуцированной микроструктуры.

Концентрации водорода, способные вызвать охрупчивание металлов, достаточно малы ( $\sim 1$  wppm), поэтому для определения и оценки его количества в металле необходимы высокочувствительные методы измерений. Наиболее подходящим из них является метод термоактивированной десорбции в сочетании с масс-спектрометрическим анализом состава десорбирующихся газов. Успешно используются ядерно-физические методы анализа для оценки содержания водорода в реакторных материалах, а также для получения информации о концентрации и миграции дефектов структуры. В комплексе указанные методы имеют значительные возможности для исследования динамики неравновесных процессов миграции атомов водорода при облучении.

Большинство опубликованных в настоящее время работ, в которых рассматривается влияние имплантированного водорода на охрупчивание, упрочнение, усталость, ползучесть конструкционных материалов, указывает на негативное влияние водорода на эти процессы [6–11]. Ситуация осложняется из-за обнаружения значительного накопления водорода в объеме материалов, несмотря на то, что из-за слабой связи [12] и значений коэффициента диффузии при комнатной температуре  $D \sim 1 \cdot 10^{-10} \dots 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  (ОЦК-железо), водород за время облучения должен практически покинуть зону внедрения.

В этом обзоре рассмотрены вопросы растворимости и диффузионной подвижности водорода в железе и сталях, его взаимодействия с несовершенствами решетки металла. Рассмотрены также некоторые особенности развития блистеров и трещин, возникающих в стали и железе под влиянием потоков частиц низкоэнергетической водородной плазмы.

## 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗО–ВОДОРОД

Большой объем данных был получен при исследованиях термодинамических и кинетических особенностей поведения системы железо–водород [12–22]. В то же время данные разных исследователей часто показывают несоответствие в

растворимости и особенно в диффузионной способности водорода [14]. Большая работа была сосредоточена на анализе аномалий, связанных с взаимодействием водорода и дефектов, возникающих во время предварительной обработки или существующих на поверхности металла, а также связанных со свойствами решетки железа [15–20].

### 1.1. РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ С ОЦК-РЕШЕТКОЙ

Около 100 лет назад Сивертс [21] показал, что растворимость водорода в железе пропорциональна квадратному корню внешнего давления водорода. В последующие десятилетия было выполнено множество экспериментальных исследований, посвященных растворимости водорода в этом металле. На рис. 1 приведены данные по растворимости водорода в зависимости от обратной температуры при давлении 1 атм, полученные по результатам работ [14].

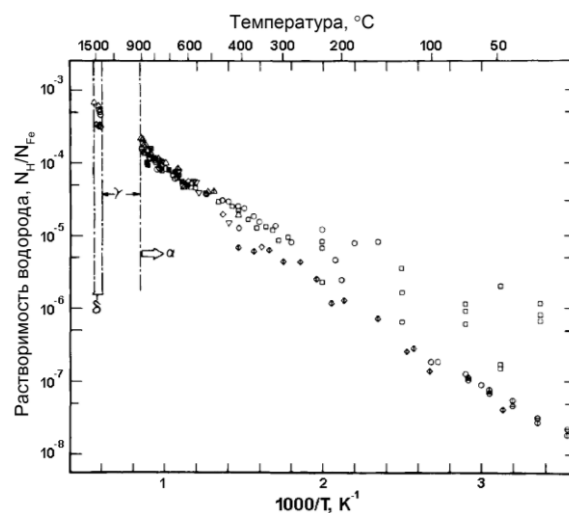


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости водорода в железе по данным [2]

Из рис. 1 видно, что степень разброса данных быстро возрастает по мере снижения температуры. Кроме того, данные в целом имеют некоторое отклонение от линейности, присущей классической кривой Аррениуса. Авторы [14], анализируя поведение кривой растворимости от обратной температуры, предполагают, что наблюдаемая нелинейность может быть объяснена в терминах модели, в которой Н-атомы занимают тетраэдрические междоузлия в ОЦК-решетке при низких температурах [22], но одновременно могут занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические положения при высоких температурах. Из рис. 1 также следует, что растворимость водорода в ОЦК-железе крайне невелика (0,01...1 аррм при температурах 300...400 К) и, следовательно, недостаточна для того, чтобы вызывать охрупчивание при температурах, близких к комнатной.

Основной задачей при анализе результатов эксперимента является выяснение «истинной» растворимости водорода в железе. Обычно ошибка эксперимента выражается через статистическое

распределение (например, распределение Гаусса), однако когда возникают объемные или поверхностные дефекты, имеющие высокие энергии связи с Н, экспериментальные данные могут демонстрировать некоторую тенденцию в поведении растворимости, и эта тенденция будет более выраженной при низких температурах из-за экзотермического характера взаимодействия водорода с дефектами.

Анализируя взаимное несоответствие данных на рис. 1, которое наиболее отчетливо проявляется в области низких температур, представляется целесообразным рассмотреть несколько возможных факторов, приводящих к наблюдаемому разбросу. Наиболее важными можно считать следующие эффекты, приводящие к «искажениям» при измерениях растворимости: 1) взаимодействие атомов водорода с точечными дефектами (междоузлия и вакансии) в решетке железа; 2) влияние металлургических факторов, таких как границы зерен и примеси; 3) дефекты, связанные с деформацией, например, дислокации; 4) ловушки на поверхности материала.

Влияние точечных дефектов и примесей на растворимость водорода в железе и сплавах на его основе подробно рассмотрено в [23, 24].

Крайне важным, по мнению многих авторов, является состояние поверхности образцов для исследований, которое в значительной степени определяется заключительным этапом обработки поверхности. После тщательного сравнения ряда данных оказалось, что минимальные растворимости были обнаружены в тех случаях, когда окончательная обработка поверхности проводилась электрохимической полировкой. Эта процедура выполнялась в ограниченном числе работ, тогда как наиболее обычная процедура включала вакуумный отжиг после холодной деформации или механической полировки. Исследования [25], в которых использовались различные металлы, четко показали, что при механической полировке обязательно образуются слои, содержащие большие концентрации пустот и дислокаций. Многие исследования показали существование поверхностных участков, действующих как ловушки для водорода, и которые сохраняются даже после отжига [17, 18].

Влияние деформации на растворимость водорода в железе имеет большое технологическое значение. Наиболее важным результатом деформации является высокая плотность дислокаций. Большое число работ было сосредоточено на изучении взаимодействия водорода с дислокациями в деформированном железе [15, 21]. Изменение растворимости водорода в железе со степенью холодной деформации зависит от концентрации введенных таким образом дефектов решетки и силы их взаимодействия с водородом. При условии, что концентрация ловушек больше, чем концентрация захваченных атомов Н, увеличение растворимости водорода в деформированном железе объясняется в [14] простым распределением Максвелла-Больцмана для атомов водорода между «нормальными» узлами

решетки и «дефектами», сгенерированными деформацией. Глубина таких «дефектных» участков составляет 34 кДж/моль. Однако, чтобы учесть повышенную растворимость из-за деформации, в анализе должны использоваться только такие данные, которые не искажены нежелательными поверхностными эффектами.

Данные о растворимости водорода в стали типа ЭП-450 не представлены в литературе. Учитывая, что этот сплав представляет собой композицию ферритной и мартенситной фаз в соотношении 50/50, можно в первом приближении считать, что растворимость водорода в ферритной компоненте будет приблизительно вдвое больше по сравнению с чистым железом [26]. Оценку растворимости водорода в мартенситной компоненте можно провести по данным о растворимости в мартенситных сталях типа MANET и F82H, для которых согласно [26, 27] растворимость водорода на 2–3 порядка больше, чем в чистом  $\alpha$ -Fe.

## 1.2. ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛЯХ

Данные, опубликованные к настоящему времени по диффузии водорода в железе, показывают значительные различия в значениях коэффициента диффузии и энергии активации. При этом прослеживается сильная зависимость результатов исследования от экспериментальной методики и способа подготовки образцов [13, 15, 20–21, 28]. Кроме того, большой разброс результатов, а также anomальное поведение водорода при температурах ниже 500 К, вероятно, обусловлены поверхностными эффектами и/или влиянием захвата. Был предложен ряд гипотез для описания особенностей процессов диффузии водорода в железе, которые кратко можно перечислить следующим образом:

- наличие внутренних мест захвата в структуре хорошо отожженного железа. Такие модели предполагают заполнение Н-атомами тетраэдрических междоузлий [28] в равновесных условиях;

- поверхностные эффекты. Предварительная обработка образца может приводить к различным состояниям поверхностного окисления. Помимо этого поверхностные слои могут содержать большие концентрации микроскопических пустот и микротрещин, которые были сформированы предшествующей деформацией и не могут быть удалены путем отжига [19, 28];

- наличие дефектных зон в объеме материала. К таким дефектам относятся места, связанные с атомами примеси, границами зерен и дислокациями.

Обсуждение большого количества данных было дано Волком и Алефельдом [13]. Позднее был представлен более полный обзор [14], авторы которого систематически проанализировали более 60 экспериментальных попыток измерения коэффициента диффузии водорода в железе с использованием различных методик. На рис. 2 приведены зависимости диффузии от обратной температуры, которые рассматривались в [14].

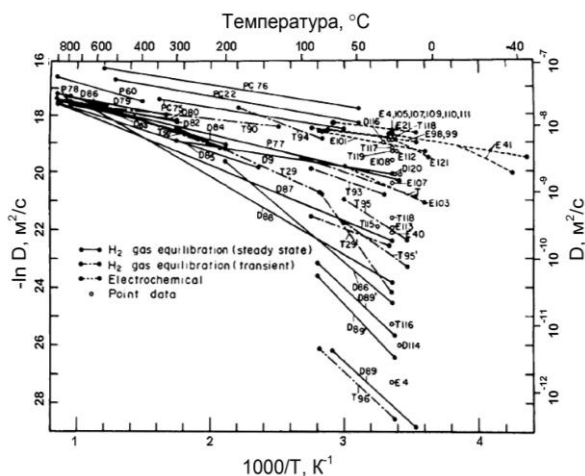


Рис. 2. Кривые Аррениуса для измеренных коэффициентов диффузии водорода в ОЦК-железе. Данные взяты из работы [14]

Анализ данных, приведенных на рис. 2, в зависимости от экспериментальных условий, способа подготовки образцов и методов измерений позволил авторам [14] представить имеющийся объем кинетических кривых системы Н-Fe в виде схемы, представленной на рис. 3.

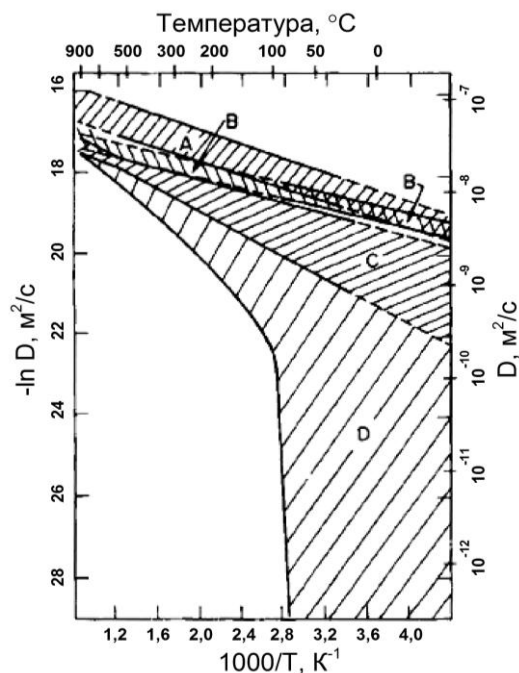


Рис. 3. Результаты статистического анализа данных. Области А, В, С и D соответствуют различным экспериментальным условиям, в которых был измерен коэффициент диффузии [14]

Здесь области А и В соответствуют диффузии водорода через ОЦК-решетку Fe, в случаях когда данные не искажаются наличием побочных эффектов, связанных с состоянием поверхности образца. Данные области С были получены в основном с помощью нестационарного газового метода без защитного поверхностного покрытия на образце. Измеренные коэффициенты диффузии, хотя и имеют меньшие значения, чем в области А и В, но по-прежнему совместимы с представлением

Аррениуса для более высоких значений энергии активации. Такое отличие данных в области С от областей А и В обусловлено, прежде всего, наличием поверхностных эффектов. Анализ данных, попадающих в область D, указывает на то, что большой разброс результатов измерений возникает не из-за обычной экспериментальной ошибки. Намного более низкие значения коэффициентов диффузии, характерные для области D, свидетельствуют о том, что наблюдаемое снижение подвижности обусловлено не просто эффектом поверхностного загрязнения, как в области С, а, скорее, эффектами захвата, связанными с наличием дефектов, которые сформировались в ходе предварительной обработки образца.

Железо является химически активным элементом, поэтому предотвратить загрязнение его поверхности относительно трудно, и эта проблема требует пристального внимания. Наиболее эффективными способами обработки поверхности являются электрохимическая полировка и покрытие поверхности благородным металлом с высокой растворимостью и диффузионной подвижностью водорода. К сожалению, образцы с покрытием могут быть использованы только в довольно ограниченном диапазоне температур из-за усиления взаимной объемной диффузии атомов матрицы и покрытия при высоких температурах.

Ситуация в отношении поверхностных и объемных дефектов, не связанных с окислением, достаточно сложна. Пустоты и микротрещины, зачастую, не могут быть полностью удалены путем отжига, и их присутствие будет приводить к расхождениям в измерениях. Недостаточная обработка поверхности после отжига или слишком высокая скорость наводороживания при использовании электрохимических методов могут способствовать созданию поверхностных слоев, насыщенных дефектами, которые могут влиять на диффузионные измерения, даже если объемный материал заведомо содержит низкие концентрации дефектов.

В табл. 2 приведены результаты статистического анализа экспериментальных групп, которые были классифицированы выше как А (стационарный газовый метод с Pd-покрытием образцов), В (электрохимический метод), С (стационарный газовый метод, образцы без покрытия) и D (образцы, содержащие дефектные зоны с ловушками водорода из-за несоответствующей предварительной обработки образцов либо экспериментальной процедуры).

Из таблицы следует, что при низких температурах диффузионные данные, полученные с использованием электрохимических методов, хорошо согласуются с соотношением Аррениуса и имеют низкую энергию активации 5,4 кДж/моль. Эта энергия представляет собой энергетический барьер для перескока диффундирующих атомов водорода между соседними тетраэдрическими междоузлиями.

Термодинамические параметры диффузии водорода, полученные с использованием различных экспериментальных методик

Область	Метод измерения	Температурный диапазон, °С	Среднее значение		Процесс, лимитирующий скорость диффузии	Количество публикаций
			Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, м <sup>2</sup> /с		
A	UHV, Pd-покрытие, газовый метод	50...550	6,70...7,12	(1...2,5)·10 <sup>-7</sup>	Объемная диффузия	3
B	Электрохимический метод	-40...80	5,69	7,23·10 <sup>-8</sup>	Объемная диффузия	20
C	Чистый металл, газовый метод	25...900	8,37	6,7·10 <sup>-8</sup>	Поверхностная реакция	24
D	Данные получены от образцов, содержащих дефекты или имеющих плохое состояние поверхности, которые дают неудовлетворительные результаты					15

Измерения диффузионной подвижности водорода на образцах, свободных от побочных поверхностных эффектов, но проведенные при более высоких температурах, имеют более высокое значение энергии активации 6,7...7,1 кДж/моль и также соответствуют линейным участкам Аррениуса. Наблюдаемое увеличение энергии активации для последнего случая коррелирует с ростом заполняемости октаэдрических междоузлий при увеличении температуры.

Коэффициенты диффузии, в которых величина энергии активации превышает значение ~ 8,5 кДж/моль, по-видимому, должны быть интерпретированы с учетом скорости процессов рекомбинации атомов водорода на окисленных или загрязненных поверхностях образцов, используемых в экспериментах.

Экспериментально измеренные коэффициенты диффузии водорода, полученные для деформированного железа, подвержены тем же нежелательным эффектам, связанным с подготовкой образцов или используемой методикой, как и в случае хорошо отожженного железа. Уменьшение скорости диффузии водорода в деформированном железе можно объяснить в рамках модели, в которой дислокации являются не только местами захвата атомов водорода, но и изменяют

энергетический рельеф вблизи междоузлий, прилегающих к дислокациям [14].

Следует отметить также то обстоятельство, что классическое соотношение [29] для коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в ОЦК-железе, т. е.  $[M(D)/M(H)]^{1/2} = 1,41$  не наблюдается. Его величина составляет ~ 2 при высоких температурах и ~ 1,2 при низких температурах. Таким образом, проблема реального механизма диффузии водорода в решетке ОЦК-Fe осложняется неклассическими эффектами, и окончательные решения должны включать квантово-механическую модификацию классической модели [30] и рассмотрение эффекта туннелирования из одной междоузельной конфигурации в другую [29].

Анализ литературных источников выявил отсутствие данных относительно диффузионной подвижности водорода в стали типа ЭП-450. В качестве ориентира для величины коэффициента диффузии могут быть использованы литературные данные для сталей типа F82H, EUROFER, MANET [27–37] (табл. 3), которые тщательно были изучены несколькими группами исследователей и представляют собой сплавы с мартенситной либо ферритно-мартенситной структурой.

Таблица 3

Материал	D <sub>0</sub>	E <sub>m</sub>	T, K	Ссылка
EUROFER'97 (H <sub>p</sub> )	1,50·10 <sup>-7</sup>	14,5	423...723	[31]
F82H (H <sub>p</sub> )	1,0·10 <sup>-7</sup>	13,9	373...723	[32]
MANET (H <sub>p</sub> )	1,01·10 <sup>-7</sup>	13,2	373...743	[33]
MANET (H <sub>p</sub> )	7,17·10 <sup>-8</sup>	13,5	523...873	[34]
F82H-mod	1,8·10 <sup>-7</sup>	14,1	–	[35]
EUROFER'97	6,6·10 <sup>-8</sup>	12,8	–	[36]
MANET-II	4,5·10 <sup>-8</sup>	10,0	–	[37]

Как можно видеть из таблицы, коэффициенты диффузии для этих сталей слабо отличаются друг от друга. Усредненную температурную зависимость коэффициента диффузии можно выразить как  $D \sim 1,0 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-0,13 \text{ кДж/моль/RT})$ .

### 1.3. ЗАХВАТ ВОДОРОДА ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

В распределении водорода, поглощенного сталью, важную роль играют дефекты ее структуры,

к которым относятся дефекты поликристаллического тела – микроскопические пустоты, щели; трещины, неметаллические включения, межзеренное вещество, а также ультрамикроскопические дефекты кристаллической решетки стали – точечные дефекты, их комплексы, дислокации, поверхности раздела и объемные дефекты. Все указанные дефекты, если они замкнутые, играют роль коллекторов, в которых может собираться поглощенный сталью водород.

В экспериментальном отношении для определения характеристик захвата водорода в металлах наибольшее распространение получили метод термодесорбционной спектроскопии и метод ядерных реакций.

Метод термодесорбционной масс-спектрометрии обладает высокой чувствительностью и поэтому применяется для изучения различных поверхностных и объемных явлений, при этом определяется спектральный состав, количество выделяющихся атомов (молекул) газов и энергии связи водорода с ловушками в образце. Исходным экспериментальным материалом для получения таких данных являются кривые газовой выделенности или спектры термодесорбции газов. В общем случае спектры могут иметь различную структуру, которая зависит от числа ловушек различных типов, а также твердофазных превращений, накладывающихся на процессы дегазации и сопровождающихся отжигом и возникновением дефектов. Для описания термодесорбционных спектров часто пользуются двумя простейшими моделями, основанными на рассмотрении диффузии и однопрыжкового освобождения из дефектов (см., например, [38, 39]).

Один из методов такой обработки, получивший широкое распространение и длительное время использующийся для определения энергии активации термодесорбции, был предложен Редхедом [38] для случая термодесорбции адсорбированных частиц. Тем не менее, многими авторами он использовался главным образом для обработки спектров десорбции частиц, имплантированных в приповерхностные слои твердого тела.

При более строгом подходе для анализа спектров термодесорбции частиц, имплантированных на глубину до сотен нанометров, требуется решение задачи о диффузии частиц в поле дефектов. Такая модель была предложена в работе [40] Мак-Наббом и Фостером. Данная модель, учитывающая возможность перезахвата диффундирующих атомов водорода, является наиболее адекватной и позволяет определять термодинамические (и другие) характеристики на разных стадиях процесса взаимодействия водорода с материалом. Применительно к системе Н-Fe широкое распространение также получила модель, предложенная Ориани [15].

Использование авторами различных моделей для описания экспериментально измеренных кривых послужило формированию широкого спектра значений энергии связи для тех или иных типов дефектов. Во многих исследованиях тип дефектов, ответственных за захват водорода, вообще не был установлен. Поэтому ниже будут кратко представлены сведения о наиболее достоверных данных.

**Точечные дефекты и их комплексы.** Согласно теоретическим расчетам наименьшей энергией связи характеризуется комплекс Н-СМА. Значения энергии связи D-СМА по экспериментальным данным составляют порядка 0,1 эВ. Вакансии и их комплексы – более эффективные ловушки для изотопов водорода. Энергия связи атомов дейтерия с вакансиями и температура соответствующей стадии отжига, полученная в экспериментах с

использованием ядерных реакций, составляют для  $\alpha$ -Fe – 0,48 эВ (260 К) [41].

**Дислокации.** С точки зрения взаимодействия с атомами Н, происхождение дислокации не имеет значения: важны лишь ее тип и степень отравленности примесями. Связь растворенных в металле атомов примеси (в том числе атомов водорода) с дислокацией обусловлена суперпозицией сил упругого, электростатического и химического взаимодействий. Существенную роль при этом имеет электронная структура металла. Экспериментальному изучению энергетики взаимодействия водорода с дислокациями посвящено немало работ, однако данные часто противоречат друг другу. На основании обработки имевшихся литературных данных были получены значения энергии связи атома Н с дислокациями в железе и сталях с ОЦК-решеткой от 0,2 до ~0,6 эВ [42, 43].

**Примесные атомы.** Взаимодействие атомов водорода с наиболее характерными примесями внедрения обсуждается в работах Гельда и Рябова [23]. Авторы работы считают, что в дефектном металле, содержащем примеси, возможен захват дейтерия не только вакансиями или их скоплениями, но и комплексами типа «примесь-вакансии». Еще одним механизмом удержания дейтерия примесями считается химическое взаимодействие.

**Микрополости.** Вопрос о захвате изотопов водорода в микрополостях практически важен в связи с проблемой водородного охрупчивания материалов 1-й стенки термоядерного реактора в условиях их набухания. Исходя из закона Сиверса, можно сказать, что при определенном уровне насыщения поверхностного слоя изотопами водорода количество газа в полостях будет больше у металлов, обладающих меньшей равновесной растворимостью водорода.

Таким образом, как следует из приведенных выше данных, вследствие низкой растворимости и высокой диффузионной подвижности накопление водорода в железе и ОЦК-сталях на его основе будет ничтожным в отсутствие микроструктурных дефектов. Именно благодаря наличию дефектов, их комплексному взаимодействию при участии водорода, как, например, недавно предложено в модели [44], возможно развитие процессов, приводящих к водородно-индуцированной деградации металлов. Четкое понимание механизмов, способствующих накоплению водорода в сталях, может иметь важное значение при прогнозировании изменений физико-механических свойств металлических конструкций.

## 2. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТАЛИ

### 2.1. ВОДОРОДНОЕ ОХРУПЧИВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ТРЕЩИН

На структуру и свойства стали влияет как атомарный, растворенный в решетке водород, так и молекулярный водород, закрепленный в коллекторах. Молекулярный водород при достаточно высоких давлениях в коллекторах приводит к зарождению трещин у поверхности зерна. Растворенный водород диффундирует к трещине и адсорбируется на ее поверхности, что

приводит к уменьшению поверхностной энергии, а следовательно, и к уменьшению сопротивления хрупкому разрушению.

Деформация решетки металла и связанное с ней повышение энергетического уровня, а также повышение плотности вакансий и дислокаций оказывают большое влияние на процесс наводороживания стали. Кроме искажения решетки, которое всегда повышает способность стали абсорбировать водород, холодная деформация вызывает также изменение состояния внутренних микропустот стали (коллекторов). Это влияние может быть различным в зависимости от характера деформации и может привести к увеличению или же к уменьшению объема этих коллекторов, следовательно, к повышению или снижению способности стали поглощать водород. Эксперименты показали, что холодно-деформируемая сталь может поглотить в 100 раз больше водорода, чем отожженная (очевидно, при увеличении объема коллекторов). В процессе деформации растяжением возможно еще более интенсивное наводороживание, характеризующееся огромными скоростями диффузии и тем, что оно сосредотачивается в зоне металла, прилегающей к линиям сдвигов [45].

Наводороживание конструкционных материалов, в том числе железа и стали, при различных технологических процессах практически всегда приводит к водородной хрупкости (ВХ). Несмотря на то, что накоплен значительный экспериментальный материал по водородной повреждаемости железа и стали, который позволил провести классификацию видов ВХ, развить модели и теории ВХ, решать практические задачи повышения водородостойкости стали, опасность неожиданного разрушения металлов и сплавов по вине водорода остается [46–49].

Развитие новой техники и технологии сварки выдвинуло проблему ВХ конструкционных материалов в разряд важнейших. Ситуация обострилась в связи с освоением нефтегазовых конденсатных месторождений, содержащих влажный сероводород – активный катализатор наводороживания стали (рис. 4)

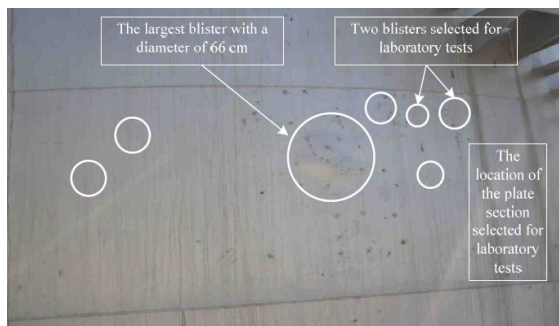


Рис. 4. Часть оболочки резервуара-хранилища с блистерами на поверхности [50]

С явлениями ВХ связаны преждевременные разрушения конструкций и трубопроводов, аварийные ситуации и причины экологических и производственных убытков.

На нефте- и газопроводном транспорте ежегодно происходит свыше 100 аварий с выходом продукта. По данным мировой статистики, только за последние 30 лет количество аварий в нефтяной и газовой промышленности возросло в 3 раза, а ущерб от них возрос в 9 раз.

В последние десятилетия внимание к водороду и системам металл–водород резко возросло в связи с потребностями водородной и атомной энергетики. Хорошо известны проблемы защиты от водородного охрупчивания (ВО) тепловыделяющих сборочных ядерных реакторов, емкостей для хранения ядерного топлива и т. д. [51–56].

Во время работы экспериментальных установок термоядерного синтеза и будущих термоядерных реакторов стенка вакуумного контейнера, содержащего плазму (первая стенка ТЯР), ограничители пучка и дивертор будут подвергаться комплексному взаимодействию потоков корпускулярного и электромагнитного плазменного излучений. В результате этого воздействия может происходить эрозия материалов, приводящая к разрушению деталей реактора, в первую очередь первой стенки, и к загрязнению плазмы примесями. Важнейшее требование, которому прежде всего должны удовлетворять материалы первой стенки экспериментальных термоядерных установок и термоядерных реакторов, – стойкость поверхности этих материалов против эрозии под воздействием излучений термоядерной плазмы.

## 2.2. БЛИСТЕРИНГ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПЛАЗМЕННЫМИ ПОТОКАМИ

Процессы, протекающие при бомбардировке материалов ионами водорода и развитии блистеринга, интенсивно изучались для необходимости понимания взаимодействия плазма–первая стенка в установках ядерного синтеза [57, 58]. Во многих исследованиях образования газовых пузырьков под поверхностью и блистеров на поверхности наблюдались для различных материалов с ограниченной растворимостью изотопов водорода в них. Были рассмотрены условия образования блистеров [59, 60] и удержания имплантированного водорода [61–65]. В последние два десятилетия обсуждаются два возможных механизма формирования блистера: (i) напряжение из-за имплантированных газовых частиц и (ii) заполнение газом полостей и создание в них чрезвычайно высокого давления газа [66].

В настоящее время пристальное внимание привлечено к изучению блистеринга, развивающегося при облучении ионами изотопов водорода – основного материала дивертора ИТЭР [67–79]. Именно для вольфрама получены наиболее установленные зависимости параметров блистеров от условий облучения (энергии ионов, флюенса потока, температуры имплантации, концентрационного распределения имплантированного водорода) и состояния материала (структуры зерна, микроструктуры, содержания примесей, предварительной обработки



образца). Представленные в статьях характеристики видов поверхностных структур варьируются от сферических «классических» блистеров [4, 77] до ступенчатых, высоких куполообразных структур [70, 75, 76]. Кроме того, под поверхностью наблюдалось образование спектра различных трещин и полостей [71, 75, 76] (рис. 5).

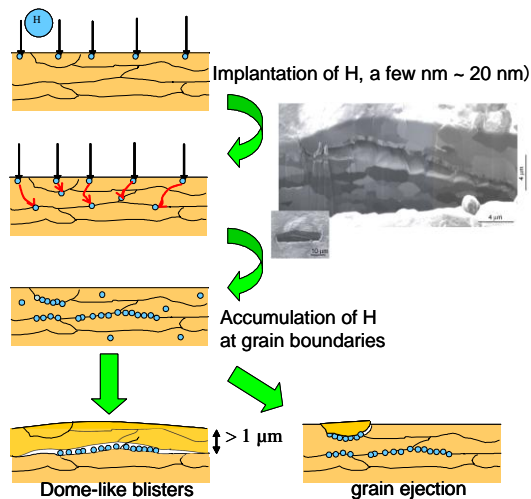


Рис. 5. Схема механизмов образования блистеров. Микрофотография – сечение блистера [78]

Для активных зон и внутрикорпусных устройств энергетических реакторов деления на быстрых нейтронах, а также для первой стенки и бланкета реакторов термоядерного синтеза (ДЕМО) перспективными конструкционными материалами являются ферритно-мартенситные 12% хромистые стали [6].

В [79] отмечено, что, несмотря на то, что сталь редко рассматривается как обращенный к плазме материал из-за высокого коэффициента распыления, низкой теплопроводности и высокого атомного номера входящих в ее состав элементов, негативно влияющих на плазму, в последние годы некоторыми авторами обсуждается вопрос использования обращенных к плазме элементов из стали без дополнительной защиты. Кроме того, воздействие термоядерной плазмы на сталь возможно в некоторых зонах, не защищенных дополнительными элементами, например, в патрубках вакуумной камеры, а также при технологических разрядах. Поэтому накопление изотопов водорода в стали в ходе эксплуатации реактора синтеза будет иметь место как из газовой фазы, так и при облучении плазмой. Накопление трития и дейтерия в материалах реактора может оказать существенное влияние на баланс топлива. Воздействие водородной низкоэнергетичной плазмы высокой плотности может усилить эрозию поверхности ферритно-мартенситной стали. Возникают многие явления физической деградации, включая блистеринг, распыление, испарение и растрескивание [80–84].

В такой же степени, как и для вольфрама, представляет интерес анализ образования блистеров на поверхности ферритно-мартенситной стали и

зависимость этого явления от дозы и температуры облучения, а также исходного состояния.

### 2.2.1. Температурная зависимость параметров блистеров в стали ЭП-450 и α-железе

Изучение рельефа поверхности стали ЭП-450 при облучении потоками частиц из низкоэнергетичной водородной (дейтериевой) плазмы показало, что при дозах облучения ионов водорода около  $1 \cdot 10^{19}$  ион/см<sup>2</sup> на поверхности возникают блистеры. Металлографические исследования торцевого шлифа образцов, на поверхности которых наблюдались блистеры, показали, что в приповерхностном слое металла под вздутием располагается трещина. Линейный размер трещины приблизительно равен диаметру блистера.

Исследование температурной зависимости размеров и плотностей блистеров, образованных при воздействии дейтериевой плазмы на сталь ЭП-450 и α-железо, показало, что средний диаметр блистеров монотонно возрастает с увеличением температуры облучения до 250 К для α-Fe и 280 К для ферритно-мартенситной стали ЭП-450, а затем уменьшается. Плотность блистеров в области температур 220...260 К практически не меняется, но достаточно резко снижается до нуля при температурах выше 260 К (рис. 6).

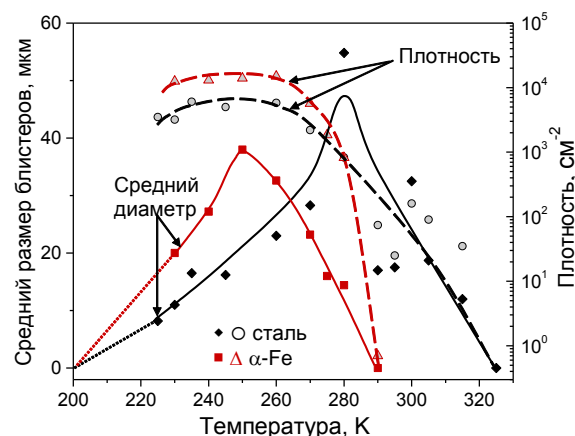


Рис. 6. Температурная зависимость среднего диаметра и плотностей блистеров, сформированных при облучении стали ЭП-450 и α-Fe дейтериевой плазмой до дозы  $1 \cdot 10^{24}$  D<sub>2</sub>/м<sup>2</sup> [84]

Активность водорода является одним из ключевых параметров, определяющих скорость роста блистера (трещины), и может быть оценена по протеканию процессов накопления, удержания и переноса водорода в исследуемой стали и α-Fe. Популярным методом, применяемым при получении таких данных, является термодесорбционная масс-спектрометрия.

Максимальное накопление водорода (дейтерия) в случае воздействия на сталь водородной плазмой происходит в результате облучения при температуре жидкого азота. С увеличением температуры облучения накопление резко уменьшается. Высвобождение дейтерия из образца железа, облученного при T<sub>комн</sub>, начинается при ~330 К. Максимум пика десорбции наблюдается при 470 К.



Снижение температуры облучения при ионной имплантации приводит к усложнению спектров термодесорбции (рис. 7).

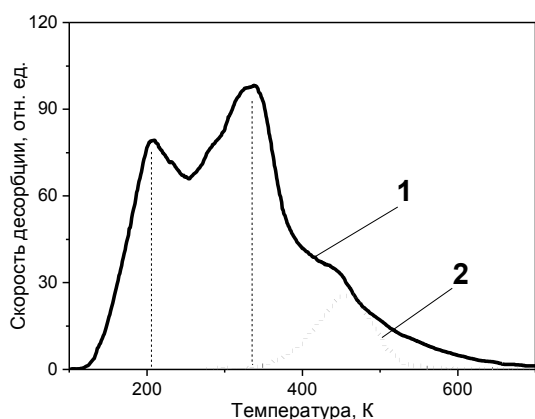


Рис. 7. Спектры термодесорбции дейтерия из  $\alpha$ -Fe, имплантированного при 90 K до дозы  $1 \cdot 10^{21} D/m^2$  (1) и после облучения дейтериевой плазмой при 283 K до дозы  $1 \cdot 10^{24} D/m^2$  (2) [84]

Сравнение рис. 6 и 7 показывает, что температурный интервал зародышеобразования и роста блистеров коррелирует с температурами,

соответствующими сильному захвату водорода в  $\alpha$ -Fe. Анализ данных, полученных при плазменном облучении различных материалов, показал, что чувствительность материала к воздействию водорода определяется двумя конкурирующими факторами:

- подвижностью водорода, которая увеличивается с повышением температуры;
- сегрегацией водорода на дефектах решетки, которая уменьшается по мере повышения температуры [23].

### 2.2.2. Температурные зависимости параметров блистеров в деформированной стали ЭП-450

В случае предварительной деформации размеры и плотность блистеров существенно меняются в зависимости от температуры облучения (рис. 8).

Анализ зависимостей параметров блистеров от температуры облучения показал, что при предварительной деформации средний диаметр блистеров на порядок больше по сравнению с недеформированными образцами. Плотность блистеров при этом изменяется незначительно (рис. 9).

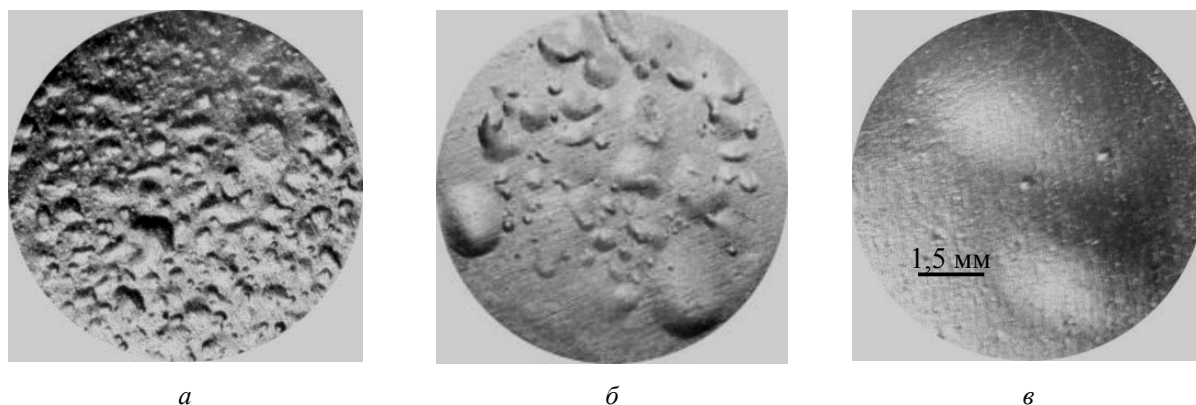


Рис. 8. Блистеры на поверхности деформированных на 95% образцов стали ЭП-450 после облучения ионами водорода до дозы  $1 \cdot 10^{24} H_2^+/m^2$  при температурах 275 (а), 305 (б) и 343 K (в). Масштаб одинаков для рисунков а, б, в [82]

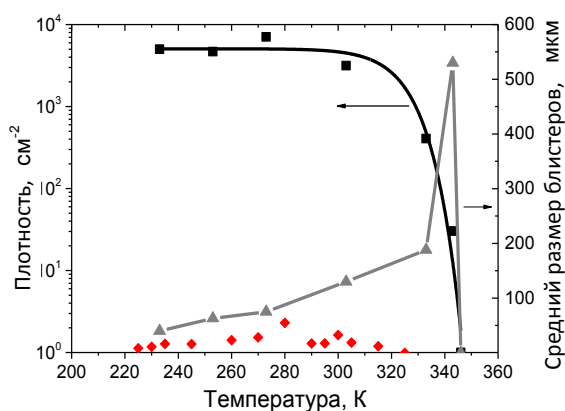


Рис. 9. Зависимость от температуры облучения среднего диаметра ( $\blacktriangle$ ) и плотности блистеров ( $\blacksquare$ ), возникающих при дозе  $1 \cdot 10^{24} H_2/m^2$  на стали после ее деформации на 95%. ( $\blacklozenge$ ) – размер блистеров для недеформированной стали [80]

Особенности развития блистеринга связаны не только с условиями облучения, такими как энергия ионов, поток, доза и температура, но также определяются микроструктурой поверхностного слоя и пределом текучести материала.

Сравнение зависимостей плотности блистеров от температуры облучения для стали ЭП-450 после 95% холодной прокатки и снятия напряжения при отжиге, а также для 80% деформированного и рекристаллизованного  $\alpha$ -Fe, показывает, что увеличение предела текучести сдвигает кривые плотности блистеров в область более высоких температур.

Наибольшая температура, при которой в указанных условиях облучения наблюдалось образование блистеров, составляет  $\sim 345$  K (табл. 4 и рис. 10).

Таблица 4  
Твердость и предел текучести стали ЭП-450 и  $\alpha$ -Fe после разных режимов предварительной обработки

Режимы обработки	$\sigma_{0,2}$ , кг/мм <sup>2</sup>
1. Сталь ЭП-450 с 95% ХД	110...120
2. $\alpha$ -Fe с 80% ХД	74...85
3. Рекристаллизованное $\alpha$ -Fe	40...46
4. Сталь ЭП-450 со снятым напряжением	77...85

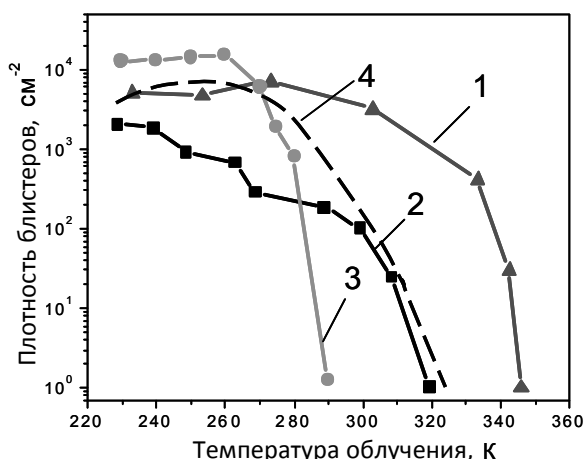


Рис. 10. Зависимость плотности блистеров от температуры облучения для стали ЭП-450 (1, 4) и  $\alpha$ -Fe (2, 3) при облучении дейтериевой плазмой до  $2 \cdot 10^{24}$  D/m<sup>2</sup> в разных состояниях: деформированных холодной прокаткой (1, 2) и со снятыми напряжениями при отжиге (3, 4) [83, 84]

Все зависимости, приведенные для ферритно-мартенситной стали, показывают прекращение блистеринга в области температур  $\sim 350$  К.

Тот факт, что при определенной температуре блистеры не образуются, позволяет сделать важнейший вывод: развитие трещин и блистеров, индуцированное водородом, не будет значительным для ферритно-мартенситных сталей во время работы реактора, но может быть проблемой во время длительных простоев, когда температура будет снижаться до значения  $\sim 350$  К.

Следует отметить, что в масштабе гомологических температур интервал существования блистеринга составляет  $0,09 \dots 0,2 T_{пл}$ . Для вольфрама эта величина находится в тех же пределах. Но при увеличении плотности потока водородной плазмы до значений, что будут характерными для дивертора, температурный интервал расширяется в область более высоких температур до  $0,4 T_{пл}$ .

Для первой стенки ТЯР такие плотности не будут характерны. Тем не менее, при увеличении плотности потока плазмы на порядок уширения температурного интервала развития блистеринга для

стали ЭП-450 в сторону высоких температур не наблюдалось.

Следовательно, несмотря на наличие дефектов в структуре материала, атомы водорода при температуре  $\sim 0,2 T_{пл}$  имеют такую энергию, что они способны преодолеть существующие энергетические барьеры и десорбироваться из образца.

### 2.2.3. Влияние инертных газов на блистеринг ферритно-мартенситных сталей при воздействии водородных плазменных потоков

В конструкционных материалах ядерных реакторов деления и синтеза в реакциях трансмутации помимо водорода и его изотопов нарабатывается также гелий в количествах от одного до тысячи арпм, в зависимости от спектра нейтронов, флюенса и состава материала (см. табл. 1). Основная особенность гелия, из-за которой его вклад в протекание многих явлений радиационной повреждаемости является весьма существенным, заключается в том, что он по существу нерастворим в твердых телах. В интервале температур, при которых он подвижен, гелий диффундирует в матрице и образует пузырьки, обычно локализованные на различных несовершенствах микроструктуры. Влияние этих пузырьков на удержание изотопов водорода исследовано для предварительно облученных гелием образцов [36, 68] и для случая одновременного облучения гелием и дейтерием [72, 78]. В этих исследованиях было показано, что облучение гелием усиливает захват изотопов водорода в материале либо на пузырьках, либо полях напряжений вблизи пузырьков.

Для стали ЭП-450 измерение методом ядерных реакций профилей распределения дейтерия после облучения дейтериевой плазмой образцов, предварительно облученных ионами Ar (1400 кэВ)  $1 \cdot 10^{21}$  м<sup>-2</sup> и He (30 кэВ)  $5 \cdot 10^{20}$  м<sup>-2</sup>, показало пятикратное усиление захвата водорода у поверхности (рис. 11).

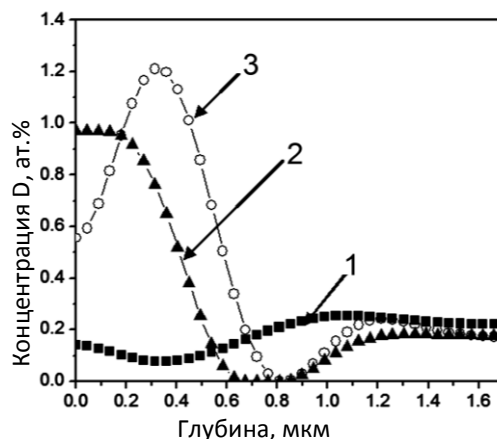


Рис. 11. Профили дейтерия после облучения только дейтериевой плазмой до дозы  $5 \cdot 10^{23}$  H<sub>2</sub>/м<sup>2</sup> (1) и после предварительного облучения Ar (1400 кэВ)  $1 \cdot 10^{21}$  м<sup>-2</sup> (3) и He (30 кэВ)  $5 \cdot 10^{20}$  м<sup>-2</sup> (2)

Этот результат качественно подтверждается термодесорбционным анализом: предимплантация гелия увеличивает количество удержанного

дейтерия и смещает интервал температур его выхода из стали в сторону более высоких температур. Вплоть до температур  $\sim 500$  К газовыделение незначительно, и только выше этой температуры начинается выход водорода (рис. 12).

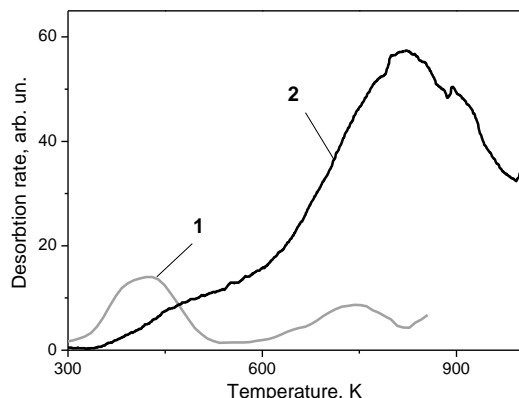


Рис. 12. Спектры водорода из образцов стали ЭП-450, облученных при  $T_{\text{комн}}$  только водородом до дозы  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 1), и из образцов, предварительно облученных ионами гелия до дозы  $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+/\text{см}^2$ , а затем ионами водорода до дозы  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (кривая 2) [85]

СЭМ-исследования поверхности стали показали образование куполообразных блистеров со средним размером около 40 мкм, что примерно в два раза больше размеров блистеров, образующихся в стали при облучении только дейтериевой плазмой. Блистеры, которые при этом наблюдались, имели охрупченные купола (рис. 13).

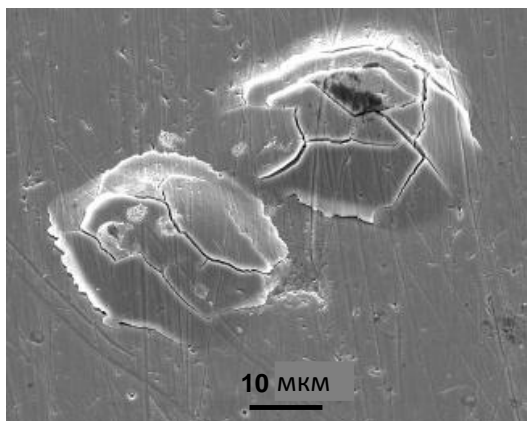


Рис. 13. Структура куполов блистеров после облучения при  $T_{\text{комн}}$  ионами гелия и последовательно 1 кэВ дейтериевой плазмой до дозы  $5 \cdot 10^{23} \text{ H}_2/\text{м}^2$

В [78] предложен механизм, согласно которому пузырьки гелия, образовавшиеся вблизи поверхности, значительно уменьшают поток водорода в объем материала (рис. 14).

Поскольку атомы водорода могут быть захвачены на периферии гелиевого пузырька, последние становятся диффузионным барьером для атомов водорода.

Поля напряжений вокруг гелиевых пузырьков также могут снижать скорость диффузии атомов водорода через эту область.

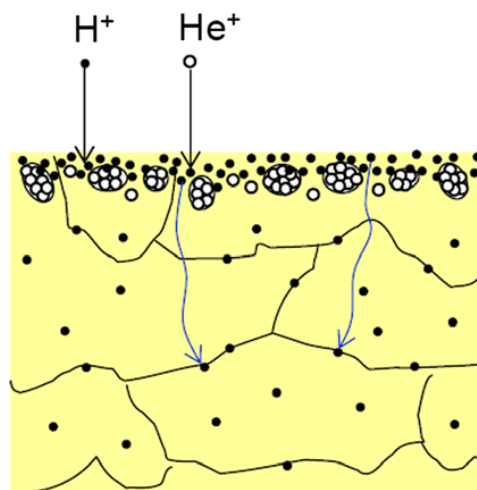


Рис. 14. Схема влияния гелиевых пузырьков на диффузию водорода [78]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стальные компоненты поглощают различные количества водорода во время их эксплуатации. Деградация свойств металлических конструкций может происходить в разных формах: водородная атака, блистеринг, растрескивание от осаждения внутреннего водорода, водородное охрупчивание и т. д. Реализация каждого из этих явлений зависит от состояния водорода и способа его взаимодействия со сталью. Основным фактором, приводящим к накоплению водорода, является наличие дефектов структуры. Эти дефекты могут возникать как на стадии изготовления стали (состав и исходная микроструктура), так и в процессе эксплуатации под действиями облучения, деформации, температуры и других факторов окружающей среды.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Колачев Б.А. *Водородная хрупкость металлов*. М.: «Металлургия», 1985, 216 с.
2. Нельсон Г.Г. *Водородное охрупчивание. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов*. М.: «Металлургия», 1988, с. 256-333.
3. Гольцов В.А. Материаловедение – значение и место в водородной экономике // *Водородная обработка материалов*: Сб. информ. материалов II Международ. конф. «ВОМ-98», Донецк, 2–4 июня 1998, с. 10-12.
4. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Кушнир М.П., Милославский А.Г. *Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки металлов и сплавов*. Киев: «Наукова думка», 1999, 254 с.
5. Ткачов В.І. Проблеми водневої деградації металів // *Фіз.-хіміч. механіка матеріалів*. 2000, №4, с. 7-14.
6. Beggini M., Benamati G., Bertini L., Ricapito I., and Valentini R. Effect of hydrogen on the ductility reduction of F82H martensitic steel after different heat treatments // *J. Nuclear Materials*. 2001, v. 288, p. 1-6.
7. Залужный А.Г., Копытин В.П., Маркин А.В. и др. Влияние некоторых структурных факторов на

проникновение водорода через конструкционные материалы в процессе бомбардировки ионами водорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1990, в. 1(52), с. 51-53.

8. Scherzer B.M.U. *Sputtering by Particle Bombardment II*, Springer, Berlin, R. Behrisch (Ed.). 1983, p. 271-355.

9. Shu W.M., Kawasuso A., Yamanishi T. Deuterium retention, blistering and local melting at tungsten exposed to high-fluence deuterium plasma // *J. Nuclear Materials*. 2009, v. 390-391, p. 1017-1021.

10. Ren X.C., Zhou Q.J., Shan G.B., Cyu W.Y., Li J.X., SU Y.J. and Qiao L.J. A Nucleation Mechanism of Hydrogen Blister in Metals and Alloys // *Metallurgical and Materials Transactions*. 2008, v. 39A, p. 87-97.

11. Lindig S., Balden M., Alimov V. Kh., Yamanishi T., Shu W.M. and Roth J. Subsurface morphology changes due to deuterium bombardment of tungsten // *Phys. Scr.* 2009, T138, 014040 (5 p).

12. Hirth J.P. Effect of hydrogen on the properties of iron and steel // *Metallurgical Transactions A*. 1980, v. 11, p. 861-890.

13. Völkl J. and Alefeld G. *Diffusion in Solids* (edited by A. S. Nowick and J. J. Burton), 1975. Chap. 5. Academic Press, New York, 231 p.

14. Kiuchi K. and McLellan R.B. The solubility and diffusivity of hydrogen in well-annealed and deformed iron // *Acta Metallurgica*. 1983, v. 31, issue 7, p. 961-984.

15. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metallurgica*. 1970, v. 18, p. 147-157.

16. Gibala R. Internal friction in hydrogen-charged iron // *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 1967, v. 239, p. 1574-1585.

17. De Sante D.F. and Tetelman A.S. The annealing of hydrogen-induced microcracks in iron-3 pct silicon // *Trans. Metall. Soc. A.I.M.E.* 1968, v. 242, p. 1473-1478.

18. Harhai J.G., Viswanathan T.S., and Davis H.M. Mechanism of storage of occluded hydrogen by cold worked iron-carbon alloys // *Trans. Am. Soc. Metals*. 1965, v. 58, p. 210-216.

19. Koenig H.J. and Lange K.W. // *Archiv Eisenhütt.* 1975, v. 46, p. 237-241.

20. Chene J., Galland J., and Azou P. *2nd Hydrogen Met. Proc. Int. Congr.* 1977, 1A3.

21. Sieverts A.Z. The solubility of gases in metals // *Metallk.* 1929, v. 21, p. 37-46.

22. Wallace J.P. Ordering of hydrogen in  $\alpha$ -iron // *Scripta metall.* 1978, v. 12, issue 9, p. 791-794.

23. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. *Водород и несовершенство структуры металлов*. М.: «Металлургия», 1979, 221 с.

24. Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А., Ракитин М.С. Влияние примесей на растворение водорода в ОЦК-железе // *Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика»*. 2011, №10, в. 4, с. 77-83.

25. Samuels L.E. and Wallwork G.R. Thermal oxidation properties of metallic coatings // *Inst. Metals*. 1956, v. 85, p. 177-183.

26. Turnbull A. Hydrogen diffusion and trapping in metals // *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies*. Edited by Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday. Woodhead Publishing Limited, 2012, 364 p.

27. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O.V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // *Journal of Nuclear Materials*. 1998, v. 255, p. 105-115.

28. Völkl J. The Gorsky effect // *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* 1972, v. 76, p. 797-805.

29. Katz L., Guinan M., and Borg R.J. Diffusion of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, and T<sub>2</sub> in Single-Crystal Ni and Cu // *Phys. Rev.* 1971, B4, v. 330, p. 31-38.

30. Vineyard G.H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes // *J. Phys. Chem. Solids*. 1957, v. 3, p. 121-127.

31. Aiello A., Ricapito I., Benamati G. Hydrogen Isotopes Permeability in Eurofer 97 Martensitic Steel // *Fusion Sci. Technol.* 2002, v. 41, p. 872-876.

32. Serra E., Perujo A., Benamati G. Influence of traps on the deuterium behaviour in the low activation martensitic steels F82H and Batman // *J. Nucl. Mater.* 1997, v. 245, p. 108-114.

33. Serra E., Perujo A., Forcey K.S. // *Vuoto*. 1997, v. 3, p. 18-27.

34. Forcey K.S., Ross D.K., Simpson J.C.B. Hydrogen transport and solubility in 316L and 1.4914 steels for fusion reactor applications // *J. Nucl. Mater.* 1988, v. 160, p. 117-124.

35. Schliefer F., Liu C., and Jung P. Diffusion and permeation of hydrogen in low-activation martensitic stainless steel – effect of irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2000, v. 283-287, p. 540-544.

36. Yao Z., Liu C. and Jung P. Diffusion and Permeation of Deuterium in EUROFER97: Effect of Irradiation and of Implanted Helium // *Fusion Sci. Technol.* 2005, v. 48, p. 1285-1291.

37. Wedig F. and Jung P. Effects of irradiation and implantation on permeation and diffusion of hydrogen isotopes in iron and martensitic stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 1997, v. 245, issue 2-3, p. 138-146.

38. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. *Методы исследования систем металл-водород: Учебное пособие*. Томск: Изд-во ТПУ, 2008, 286 с.

39. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // *Vacuum*. 1962, v. 12, N 4, p. 203-244.

40. Жолнин А.Г., Залужный А.Г. Диффузионно-контролируемая термодесорбция газа из твердого тела // *Поверхность*. 1986, №10, с. 33-40.

41. McNabb A.A., Foster P.K. New analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1963, v. 227, p. 618-627.

42. Myers S.M., Picraux S.T., et al. Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe // *J. Appl. Phys.* 1979, v. 50, N 9, p. 5710-5719.

43. Choo W.Y. and Lee J.Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron // *Metallurgical Transactions A*. 1982, v. 13, p. 135-140.

44. Kumnick A.J. and Johnson H.H. Deep trapping states for hydrogen in deformed iron // *Acta Metallurgica*. 1980, v. 28, p. 33-39.

45. Terentyev D., Dubinko V., Bakaev A., Zayachuk Y., Van Renterghem W., Grigorev P. Dislocations mediate hydrogen retention in tungsten // *Nucl. Fusion*. 2014, v. 54, p. 042004 (p. 5).
46. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. *Водород и физические свойства металлов и сплавов: гидриды переходных металлов*. М.: «Наука», 1985, 232 с.
47. Максимов Е.Г., Панкратов О.А. Водород в металлах // *УФН*. 1975, т. 118, в. 3, с. 385-412.
48. Спивак Л.В. Синергетические эффекты деформационного отклика в термодинамически открытых системах металл-водород // *Успехи физических наук*. 2008, т. 178, №9, с. 897-922.
49. Huang Q. et al. Recent progress of R&D activities on reduced activation ferritic/martensitic steels // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, N 442, p. S2-S8.
50. Shekari E., Shishesaz M.R., Rashed Gh., Farzam M., and Khayer E. Failure Investigation of Hydrogen Blistering on Low-strength Carbon Steel // *Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology*. 2013, v. 2. N 2, p. 65-76.
51. Шашкова Л.В. *Фрактально-синергетические аспекты локальной микроповреждаемости и разрушения диффузионно-активированной водородом стали*: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Москва, 2014, 336 с.
52. Гельд П.В., Волынцев А.Б., Спивак Л.В., Халдеев Г.В. Синергизм в эффектах обратного механического последствия при наводороживании железа // *ДАН СССР*. 1981, т. 261, №3, с. 659-662.
53. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. *Влияние водорода на структуру и свойства сталей*. М.: «Металлургиздат», 1962, 198 с.
54. Шрейдер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. *Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование*. М.: «Машиностроение», 1976, 144 с.
55. Продив И.М. и др. Влияние напряжений на распределение водорода в железе // *Физико-химическая механика материалов*. 1982, №6, с. 102-103.
56. Oriani R.A. Hydrogen embrittlement of steel // *Mat. Sci.* 1978, v. 8, p. 327-357.
57. Martin Balden, Lindig Stefan, Manhard Armin, Jeong-Ha You. D<sub>2</sub> gas-filled blisters on deuterium-bombarded tungsten // *Journal of Nuclear Materials*. 2011, v. 414, p. 69-72.
58. Hofer W.O., Roth J. (Eds.). *Physical Processes of the Interaction of Fusion Plasmas with Solids*. Academic Press, San Diego, 1996, 342 p.
59. Roth J., Tsitrone E., Loarte A., et al. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER // *J. Nucl. Mater.* 2009, v. 390-391, p. 1-9.
60. Scherzer B.M.U. *Sputtering by Particle Bombardment II*. R. Behrisch (Ed.). Springer, Berlin, 1983, p. 271-355.
61. Condon J.B., Schober T. Hydrogen bubbles in metals // *J. Nucl. Mater.* 1993, v. 207, p. 1-24.
62. Myers S.M., Richards P.M., Wampler W.R., Besenbacher F. Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions // *J. Nucl. Mater.* 1989, v. 165, p. 9-64.
63. Causey R.A. Hydrogen isotope retention and recycling in fusion reactor plasma-facing components // *J. Nucl. Mater.* 2002, v. 300, p. 91-117.
64. Roth J., Tsitrone E., Loarer T., et al. Plasma Phys. Control // *Fusion*. 2008, v. 50, p. 103001.
65. Skinner C.H., Haasz A.A., Alimov V.Kh., et al. Recent Advances on Hydrogen Retention in ITER's Plasma-Facing Materials: Beryllium, Carbon, and Tungsten // *Fusion Sci. Technol.* 2008, v. 54, p. 891-945.
66. Alimov V.Kh., Roth J. Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results // *Phys. Scr.* 2007, v. 128, p. 6-13.
67. Causey R.A., Doerner R., Fraser H., Kolasinski R.D., Smugeresky J., Umstadter K., Williams R. Defects in tungsten responsible for molecular hydrogen isotope retention after exposure to low energy plasmas // *J. Nucl. Mater.* 2009, v. 390-391, p. 717-720.
68. Enomoto N., Muto S., Tanabe T., Davis J.W., Haasz A.A. Grazing-incidence electron microscopy of surface blisters in single- and polycrystalline tungsten formed by H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup> and He<sup>+</sup> irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2009, v. 385, p. 606-614.
69. Lindig S., Balden M., Alimov V.Kh., Yamanishi T., Shu W.M., Roth J. Subsurface morphology changes due to deuterium bombardment of tungsten // *Phys. Scr.* 2009, v. 138, p. 014040 (5 p).
70. Liu Yue-Lin, Zhang Ying, Zhou Hong-Bo, Lu Guang-Hong, Liu Feng, Luo G.-N. Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal // *Phys. Rev.* 2009, B 79, p. 172103.
71. Miyamoto M., Nishijima D., Ueda Y., Doerner R.P., Kurishita H., Baldwin M.J., Morito S., Ono K., Hanna J. Observations of suppressed retention and blistering for tungsten exposed to deuterium-helium mixture plasmas // *Nucl. Fusion*. 2009, v. 49, p. 065035.
72. Ueda Y., Kashiwagi H., Fukumoto M., Ohtsuka Y., Yoshida N. Effects of Helium Ions on Hydrogen Isotope Behavior in Tungsten // *Fusion Sci. Technol.* 2009, v. 56, p. 85-90.
73. Fukumoto M., Ohtsuka Y., Ueda Y., Taniguchi M., Kashiwagi M., Inoue T, Sakamoto K. Blister formation on tungsten damaged by high energy particle irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2008, v. 375, p. 224-228.
74. Shu W.M. High-dome blisters formed by deuterium-induced local superplasticity // *Appl. Phys. Lett.* 2008, v. 92, p. 211904.
75. Shu W.M., Wakai E., Yamanishi T. Blister bursting and deuterium bursting release from tungsten exposed to high fluences of high flux and low energy deuterium plasma // *Nucl. Fusion*. 2007, v. 47, p. 201-209.
76. Ueda Y., Shimada T., and Nishikawa M. Impacts of carbon impurities in hydrogen plasmas on tungsten blistering // *Nucl. Fusion*. 2004, v. 44, p. 62-67.
77. Wang W., Roth J., Lindig S., Wu C.H. Blister formation of tungsten due to ion bombardment // *J. Nucl. Mater.* 2001, v. 299, p. 124-131.
78. Ueda Y., Fukumoto M., Yoshida J., Ohtsuka Y., Akiyoshi R., Iwakiri H., Yoshida N. Simultaneous irradiation effects of hydrogen and helium

ions on tungsten // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 386-388, p. 725-728.

79. Бобырь Н.П., Голубева А.В., Черкез Д.И., Ефимов В.С., Спицын А.В., Ю.М. Гаспарян. Влияние температуры на накопление дейтерия в низкоактивируемой стали ЭК-181 (русфер) при облучении дейтериевой плазмой // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*. 2015, т. 38, в. 2, с. 38-42.

80. Никитин А.В., Ружицкий В.В., Неклюдов И.М., Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е. Влияние деформации на возникновение трещин в стали X13M2BFР под действием потока ионов водорода // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2014, №2(90), с. 34-38.

81. Толстолуцкая Г.Д., Никитин А.В., Ружицкий В.В., Рыбальченко Н.Д., Василенко Р.Л., Короткова И.М. Развитие трещин в ферритной стали при облучении водородной плазмой // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2016, №2(102), с. 25-32.

82. Nikitin A.V., Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N., Kopanets I.E., Karpov S.A., Vasilenko R.L., Garner F.A. Blister formation on 13Cr2MoNbVB ferritic-martensitic steel exposed to

hydrogen plasma // *Journal of Nuclear Materials*. 2016, v. 478, p. 26-31.

83. Nikitin A.V., Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Kopanets I.E., Karpov S.A., Vasilenko R.L., Rostova G.Y., Rybalchenko N.D. Temperature dependence of surface topography and deuterium interaction with a pure  $\alpha$ -Fe exposed to low-energy high-flux D plasma // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика плазмы»*. 2016, №6(106), с. 117-120.

84. Nikitin A.V., Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Kopanets I.E., Karpov S.A., Vasilenko R.L., Rostova G.Y., Rybalchenko N.D., Sungurov B.S. Application of hydrogen embrittlement models to the blister growth behavior in 12Cr2MoNbVB steel and  $\alpha$ -Fe exposed to low-energy D plasma // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2017, №2(102), с. 22-28.

85. Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N., Kopanets I.E., Karpov S.A., Nikitin A.N. The role of radiation damage on retention and temperature intervals of helium and hydrogen detrapping in structural materials // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 422, p. S710-S714.

*Статья поступила в редакцию 02.08.2017 г.*

## ДЕГРАДАЦІЯ ЗАЛІЗА І СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ ПІД ВПЛИВОМ ВОДНЕВОЇ ПЛАЗМИ

*S.O. Karpov, A.V. Nikitin, G.D. Tolstolutska*

В огляді розглянуті розчинність і дифузійна рухливість водню в залізі і сталях, його взаємодія з недосконалостями решітки металу, а також деградація властивостей матеріалів під дією імплантованого водню. Обговорено процеси, що призводять до розвитку блістерів і підповерхневих тріщин у феритно-мартенситній сталі EP-450 і  $\alpha$ -залізі під впливом водневої (дейтерієвої) плазми тліючого розряду з енергією іонів  $\sim 1$  кеВ. Розглянуто температурна залежність параметрів блістерів, вплив вихідного стану матеріалу, а також попереднього впровадження інертних газів на розвиток індукованих воднем тріщин і блістерів. Показано, що в періоди зупинки термоядерного реактора, коли температура першої стінки знижується до  $\sim 350$  К, можна очікувати значні швидкості росту тріщин. Наголошено на необхідність розгляду всієї сукупності негативних явищ, зумовлених підвищеним вмістом водню в металі, при вирішенні проблем руйнування деталей енергетичних установок.

## DEGRADATION OF IRON AND IRON-BASED ALLOYS UNDER THE INFLUENCE OF HYDROGEN PLASMA

*S.A. Karpov, A.V. Nikitin, G.D. Tolstolutska*

The review considers the solubility and diffusivity of hydrogen in iron and steels, its interaction with imperfections of the metal lattice, and the degradation of materials properties under the influence of implanted hydrogen. The processes leading to the development of blisters and subsurface cracks in EP-450 ferritic-martensitic steel and  $\alpha$ -Fe under the influence of hydrogen (deuterium) glow discharge plasma with ion energy of  $\sim 1$  keV are discussed. The temperature dependence of blister parameters, the impact of the initial state of material as well as the pre-irradiation of inert gases on the development of hydrogen-induced cracks and blisters are considered. It is shown that in the periods of fusion reactor discontinuances, when the temperature of the first wall decreases to  $\sim 350$  K, significant crack growth rates can be expected. The necessity to consider the entire set of negative phenomena caused by increased hydrogen content in the metal was noted, when solving problems of the destruction of power plants.