ЗАХВАТ ДЕЙТЕРИЯ НА ЛОВУШКАХ, СОЗДАННЫХ В СТАЛИ Х18Н10Т ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ИОНАМИ АРГОНА

И.Е. Копанец, Г.Д. Толстолуцкая, В.В. Ружицкий, С.А. Карпов Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

Влияние повреждений, создаваемых при имплантации аргона, на захват изотопа водорода-дейтерия исследовано методами ядерных реакций, каналирования, термодесорбционной масс-спектрометрии и электронной микроскопии. Изучена эволюция профилей распределения в процессе совместного и последовательного внедрения дейтерия и аргона.

Большинство опубликованных в настоящее время работ, рассматривающих влияние имплантированного водорода на охрупчивание, упрочнение, усталость, ползучесть конструкционных материалов, указывают на негативное влияние водорода на эти процессы [1-4]. Ситуация усугубляется из-за значительного накопления водорода в объеме материала, несмотря на то, что, находясь в слабосвязанном состоянии [2] и имея при комнатной температуре коэффициент диффузии D ~ $1 \cdot 10^{-12}$ см²с⁻¹ (сталь X18H10T [5]), водород за время облучения должен практически покинуть зону внедрения.

Общепринятым считается, что уход дейтерия из зоны внедрения замедляют дефекты, созданные при ионной имплантации. Однако в [6] показано, что развитие дефектной дислокационной подсистемы не оказывает заметного влияния на распределение, количество и температурные интервалы удержания имплантированного дейтерия. Захват дейтерия при температурах вблизи комнатной определяется, главным образом, дефектами вакансионного типа [6]. Результаты, приведенные в работе [7], свидетельствуют о эффективном закреплении дейтерия в случае развития гелиевой пузырьковой структуры и расширении температурного интервала захвата и удержания дейтерия в стали X18H10T до ~700 °C.

В конструкционных материалах реакторов и ядерных установок под действием нейтронов создаются дефекты и одновременно в процессах трансмутации нарабатываются гелий и водород. Изучение влияния дефектов на процессы удержания и накопления водорода и гелия и определение механизма этих процессов является актуальным в связи с обнаружением синергетического характера поведения этих газов при одновременном их внедрении в материалы и создании повреждений [8].

В настоящей работе поведение изотопа водорода-дейтерия при создании повреждений и одновременном внедрении атомов инертного газа исследовали при облучении стали X18H10T высокоэнергетическими ионами аргона и дейтерия. Сталь X18H10T была выбрана как объект исследования в связи с использованием ее в качестве материала выгородки реактора BBЭP-1000. Облучение высокоэнергетическими ионами тяжелых инертных газов обеспечивало возможность одновременного создания повреждений в решетке материала и внедрения инертного газа. В [9] показано, что инертные газы неон и аргон по характеру своего влияния на развитие газовой пористости могут использоваться вместо гелия.

Целью настоящей работы является исследование захвата и удержания дейтерия в стали X18H10T при создании повреждений и одновременном внедрении атомов инертного газа. Получены данные по захвату, распределению по глубине, удержанию и термоактивированному выделению дейтерия в интервалах температур облучения 20...300 °C и постимплантационных отжигов 20...1000 °C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использовали образцы размерами 27×7×0,1 мм из стали X18H10T, предварительно прошедшие аустенизирующий отжиг при температуре 1340 К в вакууме 10⁻⁴ Па в течение одного часа. Образцы полировались в электролите: 54%H₃PO₄, 11%H₂SO₄, 21%H₂O, 14%CrO₃. После электрополировки перед облучением образцы кратковременно отжигали до 900 °C в экспериментальной камере.

Образцы стали X18H10T облучали ионами D_2^+ с энергией 10 кэВ (5 кэВ/D⁺) до доз в интервале (1...5)· 10^{16} D/см². Температура облучения составляла 20, 200 и 300 °C и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Влияние предварительной и совместной имплантации аргона на накопление и удержание в стали X18H10T дейтерия исследовали при внедрении ионов аргона с энергией 500 кэВ до дозы (3...5)· 10^{16} см⁻².

Облучение ионами дейтерия и Ar⁺, а также исследование образцов методами резерфордовского обратного рассеяния каналированных частиц и ядерных реакций проводили на электростатическом ускорителе ЭСУ-2 МэВ [10] в одной экспериментальной камере без извлечения образцов на атмосферу. В [11] было показано, что процессы массопереноса водорода и его изотопов, особенно их выход из образца в вакуум, очень чувствительны к состоянию поверхности, в частности, к наличию окисных пленок.

Геометрия эксперимента определялась необходимостью совмещения пучков аргона и дейтерия на образце при облучении, отжига образцов и измерения пространственно-концентрационного распределения дейтерия. При этом учитывалось, что анализ распределения дейтерия с помощью ядерной реакции $D({}^{3}\text{He},p){}^{4}\text{He}$ дает лучшее разрешение по глубине при геометрии рассеяния вперед [10]. Исходя из этих предпосылок в настоящей работе выбрана геометрия, при которой образец расположен под углом 30° по отношению к анализирующему пучку и пучку ионов аргона. Дейтерий внедряется практически перпендикулярно к поверхности образца.

Для характеристики повреждаемости, создаваемой при облучении стали X18H10T ионами аргона, использовали данные, полученные методом каналирования. В этом случае монокристаллы никеля облучали ионами аргона с энергией 300 кэВ при падении пучка перпендикулярно к поверхности. Никель использовали как модельный материал для изучения нержавеющей стали.

На рис. 1 показаны рассчитанные с помощью программы SRIM [12] профили пробегов (а), дефектов (б) и энерговыделения (в) для ионов аргона в никеле при энергии 300 кэВ и перпендикулярном падении пучка на мишень, а также в стали X18H10T при энергии 500 кэВ и угле падения 30° к поверхности. Как видно профили достаточно хорошо совпадают, что позволяет говорить об одинаковой глубине и степени повреждаемости для двух рассматриваемых материалов.



Рис. 1. Профили пробегов (а), дефектов (б) и энерговыделения (в) для ионов аргона в никеле при энергии 300 кэВ и перпендикулярном падении пучка на

мишень и в нержавеющей стали при 500 кэВ и угле падения 30°к поверхности

Отжиг образцов в интервале температур 20... 1200 °С осуществлялся прямым пропусканием тока.

Распределение по глубине имплантированных частиц дейтерия измерено с помощью ядерной реакции D(³He,p)⁴He с использованием анализирующего пучка ³He (E=700 кэВ) [10]. Измерения выполнены в геометрии рассеяния «вперед». Пучок ионов ³He падал под углом 30° к поверхности образца, а продукты ядерной реакции регистрировали под углом 60° по отношению к анализирующему пучку. Диаметр пучка при облучении составлял 3 мм, при анализе – 2 мм. Разрешение по глубине в геометрии прямого рассеяния составляло 200 Å.

Микроструктура облученных образцов исследована на электронном микроскопе ЭМВ-100Л.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Энергетические спектры α -частиц из реакции D (³He,p)⁴He для образцов стали X18H10T, облученных при комнатной температуре ионами дейтерия с энергией 5 кэВ до дозы 2·10¹⁶ см⁻², измеренные сразу после остановки облучения и после отжига до 90 °C, приведены на рис. 2. На этом рисунке также приведены извлеченные из экспериментальных данных концентрация и глубина залегания дейтерия.



Рис. 2. Профили распределения дейтерия, внедренного до дозы 2·10¹⁶ см⁻² при Т_{комн} и после отжига до 90°С

Максимум и полуширина профиля распределения дейтерия по глубине превышают рассчитанные по SRIM значения. Количество удержанного в образце при $T_{\text{комн}}$ дейтерия составляет ~80% по отношению к дозе облучения (при временах набора спектра ~ 10 мин после окончания облучения). При отжиге облученных при комнатной температуре образцов происходит снижение высоты распределения. По отношению к количеству дейтерия, внедренного при комнатной температуре, количество удержанного в образце дейтерия после отжига при температурах 90 и 200 °C составляет 24 и 14 % соответственно.

Спектр термодесорбции в случае облучения при $T_{oбn}=20$ °C до доз ~ 10^{16} см⁻² имеет простейшую структуру. В нем присутствует только один пик с

двумя слабо разрешаемыми максимумами при температуре ~120 °C (рис. 3). Термодесорбция аргона наблюдается в основном в области температур 1000...1200 °C, однако небольшое количество его выделяется при температурах отжига 400...600 °C (см. рис. 3, кривая 2).



Рис. 3. Спектры термодесорбции ионноимплантированных в сталь X18H10T при Т_{комн} дейтерия (доза 2·10¹⁶ см⁻²) (1) и аргона (доза 5·10¹⁶ см⁻²) (2)

На рис.4 приведены профили распределения дейтерия, имплантированного при $T_{\text{комн}}$ до дозы $2 \cdot 10^{16}$ см⁻² в образец с предварительно внедренным до дозы 5.10^{16} см⁻² аргоном. На этом же рисунке приведены профили дейтерия в образцах, отожженных после облучения до температур 90...300 °C (постимплантационные отжиги).

После облучения при комнатной температуре профили распределения дейтерия при предварительном внедрении аргона хорошо совпадают с профилями при одиночном его внедрении. Однако при отжиге до температуры 90 °С общее количество дейтерия в образце с предварительно внедренным аргоном не только не падает, а даже возрастает примерно на 30 %. Распределение дейтерия по глубине при этом уширяется (см. рис. 4).



Рис. 4. Профиль распределения дейтерия в образце с предварительно внедренным до дозы 5.10¹⁶ см⁻² аргоном после имплантации при Т_{комн} до дозы 2.10¹⁶ см⁻² и после отжигов

При увеличении температуры отжига концентрация дейтерия падает, особенно резко при температуре 300 °C.

Уширение распределения дейтерия наблюдается не только при отжиге облученных при комнатной температуре образцов, но и при увеличении дозы облучения. Так при возрастании дозы облучения ионами дейтерия от $2 \cdot 10^{16}$ до $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² профиль уширяется уже при комнатной температуре облучения, и еще шире он становится при отжиге образцов до 90 °C (рис. 5). Темп снижения концентрации дейтерия при больших температурах отжига увеличивается по мере роста дозы облучения.



Рис. 5. Профиль распределения дейтерия, имплантированного при Т_{комн} до дозы 5·10¹⁶ см⁻² и после отжигов, в образцах с предварительно внедренным до дозы 5.10¹⁶ см⁻² аргоном. Амплитуда профиля

при 603е 2.1 0° см⁻¹ увеличена в 2.8 раза s01 RT summa 908 (К =1.3-1.4)

Практичках вй интересі 20 вредставляет изучение поведения явлечия в стаяно после его имплантации при повышенных температурах. Результаты таких экспериментерь могулдать нихориалиро о поведении газа в сталях типа 18-8 в условиях, близких к реально существующим в энерестических установках.

Изменение концентрании удерживаемого в образце дейтерия при одновременном облучении ионами аргона и дейтерия в зависимости от температуры облучения приведено на рис. 6.



— Ряд1 — Ряд2

Рис. 6. Профили распределения дейтерия, имплантированного при разных температурах одновременно с внедрением аргона

Повышение температуры облучения приводит к снижению концентрации удержанного в образце дейтерия. Однако эта концентрация на порядок больше той, которая наблюдается при внедрении только одного дейтерия без создания предварительно или одновременно радиационной повреждаемости.

На рис.7 приведены экспериментальные данные по выходу обратного резерфордовского рассеяния для исходного кристалла никеля и кристаллов, облученных ионами аргона с энергией 300 кэВ при комнатной температуре до доз 3.10¹⁶ и 5.10¹⁶ см⁻². Общей особенностью, характерной для спектров, измеренных в условиях осевого каналирования, является наличие пиков в приповерхностной области и повышение в несколько раз выхода обратного рассеяния по сравнению с исходным необлученным кристаллом. При исследовании повреждений структуры кристаллов методом резерфордовского обратного рассеяния каналированных ионов рассматривают две группы дефектов: дефекты блокирующего типа (точечные дефекты, их скопления) и дефекты протяженного типа (дислокации, дефекты упаковки, пузырьки и т.д.), которые при взаимодействии с анализирующим пучком вызывают в основном деканалирование частиц.



Рис. 7. Спектры обратного рассеяния от монокристалла Ni, облученного ионами Ar с энергией 300 кэВ до доз 1 – 3·10¹⁶см⁻²; 2 – 5·10¹⁶см⁻²; 3 – 5·10¹⁶см⁻² + отжиг при 600 °C

Профиль повреждений, извлеченный по методике [13] из экспериментальных данных по деканалированию анализирующих частиц, обусловленному протяженными дефектами, показан на рис. 8.



Рис. 8. Экспериментальный профиль повреждений при дозе 5.10¹⁶ см² и рассчитанные с помощью программы SRIM профили вакансий и пробегов для ионов аргона с энергией 300 кэВ в никеле

При облучении ионами аргона профиль повреждения оказывается достаточно широким и охватывает область глубин, совпадающую с расчетными профилями дефектов и пробегов. Повреждения на глубине равной $R_p+\Delta R_p$ не уменьшаются до нуля. Наблюдается примерно в 3.5 раза меньший по сравнению с пиком уровень нарушений, который простирается на глубину, в несколько раз превышающую пробег + страгглинг.

Электронно-микроскопические исследования никеля, облученного ионами аргона, показали, что структура поврежденного слоя при комнатной температуре облучения состоит из сетки дислокаций и маленьких (на уровне разрешения микроскопа) пузырьков аргона [14] (рис. 9). Аргон в пузырьках находится при сверхдавлении и твердом состоянии, о чем свидетельствуют дополнительные рефлексы на электронограмме (см. вставку на рис. 9,а). Уровень деканалирования начинает снижаться после отжига образцов при температуре 600 °С. При отжиге до этой температуры и выше исчезают дополнительные рефлексы от пузырьков с твердым аргоном (см. рис. 9,6).



Рис. 9. Микроструктура поврежденного слоя никеля, облученного до дозы 5 ·10¹⁶ см⁻² при комнатной температуре ионами аргона (а) и отожженного при T=600 °C (б)

обсуждение

Данные по эволюции профилей и термодесорбции свидетельствуют, что ионно-имплантированный с энергией 5 кэВ дейтерий слабо удерживается на собственных дефектах и уже при 200 °С практически весь выходит из образца. После отжигов при температуре 90 °C концентрация дейтерия, удерживаемого в стали X18H10T, почти на порядок возрастает при предварительном внедрении аргона (сравни рис. 3 и 4).

Наблюдаемое в настоящей работе уширение профиля распределения дейтерия может быть связано с захватом дейтерия на дефектах, созданных при предварительном и одновременном внедрении ионов аргона. Это предположение подтверждается совпадением профилей распределения дейтерия (см. рис. 4, 5) и расчетного профиля аргона (см. рис. 1,а). В [6] показано, что дейтерий подвижен уже при комнатной температуре облучения. Мигрируя к поверхности и в глубь материала, он может захватываться на дополнительно созданных дефектах.

Дефектами, увеличивающими захват водорода, могут быть поры, особенно если водород будет находиться в них в молекулярном состоянии [8], пузырьки инертных газов, на стенках которых хемосорбируется водород [7, 15], кластеры дефектов и упругие поля напряжений вокруг пузырьков [16].

Результаты, полученные в [7] для отечественной нержавеющей стали X18H10T, показали, что предварительная имплантация гелия приводит к накоплению и удержанию в образце практически всего дейтерия, внедренного до концентраций 3000... 10000 аррт. На основании данных по термодесорбции, эволюции профилей и кинетике изменения при отжиге общего количества удержанного в образцах дейтерия сделан вывод об эффективном захвате дейтерия в случае развития пузырьковой структуры.

При облучении аргоном пузырьки также формируются, но аргон в них находится в твердом состоянии и, вероятно, создает большие напряжения в областях, граничащих с пузырьком. Температура, начиная с которой значительная часть дейтерия покидает образец, составляет в этом случае ~300 °C.

В настоящей работе обнаружено увеличение концентрации дейтерия в приповерхностной области при повышении температуры отжига до 90 °C. В [17] было показано, что существование имплантационного максимума в измеренных распределениях концентрации дейтерия по глубине обусловлено характером распределения ловушек дейтерия в облученном объеме. Этот вывод авторы подтверждали тем, что остановка облучения аустенитной стали не приводит к размытию имплантационного максимума, а способствует его росту. Механизм роста сегрегации дейтерия, по мнению авторов, заключается в том, что вакансии в стали недостаточно подвижны для полного ухода на стоки, но достаточно подвижны для того, чтобы образовать в облученной области новые вакансионные кластеры или присоединиться к существующим, образуя новые ловушечные емкости, в которые легко попадает водород.

В настоящей работе увеличение концентрации дейтерия происходит в процессе отжига, когда облучение остановлено. При этом наблюдается уширение профиля распределения дейтерия и совпадение его с профилем аргона. Анализ полученных в настоящей работе результатов позволяет утверждать, что ионно-имплантированный при Ткомн дейтерий накапливается в области распределения пробегов, захватывается и удерживается на ловушках, создаваемых в процессе облучения. При дозах облучения более 3. 10^{16} см⁻² дейтерий уже не удерживается на собственных ловушках. Большая часть дейтерия захватывается на ловушках, созданных в зоне торможения аргона, остальной дейтерий диффундирует вглубь и закрепляется в области глубин за пробегом. Поскольку на этих глубинах наблюдается увеличение деканалирования, то, скорее всего, - это область разупорядочения исходной структуры. При отжиге дейтерий освобождается из ловушек в этой области и начинает мигрировать к поверхности в зону торможения аргона. В зоне торможения аргона он удерживается до температуры 300 °С. Данные по термодесорбции свидетельствуют, что при этой температуре начинаются изменения в состоянии аргона, сопровождаемые снижением в несколько раз концентрации дейтерия. Однако эта концентрация на порядок больше той, которая наблюдается при внедрении только одного дейтерия без создания предварительно или одновременно радиационной повреждаемости.

выводы

1. Результаты настоящей работы показали, что облучение аргоном стали X18H10T приводит к увеличению на порядок количества удерживаемого дейтерия в интервале температур облучения 20... 300 °C.

2. Температурный диапазон удержания дейтерия в ловушках, созданных предварительной имплантацией аргона, зависит от концентрации (дозы) внедренного дейтерия.

3. Увеличение концентрации дейтерия и накопление его в приповерхностном слое при температурах отжига 90 °C связано с диффузией дейтерия из области глубин, превышающих его пробег.

ЛИТЕРАТУРА

- И.М. Неклюдов. Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины //Прогрессивные материалы и технологии. Киев, 2003, т. 1, 422 с.
- D.R. Harries, G.H. Broomfield. Hydrogen embrittlement of steel pressure vessels in pressurised water reactor systems //*J. of Nucl. Mater.* 1963, v. 9, N3, p. 327–338.
- Douglas M. Symons. The effect of hydrogen on the fracture toughness of alloy X-750 at elevated temperatures //J. of Nucl. Mater. 1999, v. 265, p. 225–231.
- H. Takaku, H. Kayano. Combined effects of neutron irradiation and hydrogen absorption on tensile properties and fracture mode of steels for nuclear pressure vessel //J. of Nucl. Mater. 1982, v. 110, p. 286–295.
- 5. Б.Г. Полосухин, Е.П. Баскаков, Е.Н. Сулимов и др. Исследование параметров переноса изотопов

водорода в аустенитных сталях в процессе реакторного облучения //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерная техника и технология». 1992, т. 2, с. 10–16.

- С.А. Карпов, И.Е. Копанец, И.М. Неклюдов, В.В. Ружицкий, Г.Д. Толстолуцкая. Исследование удержания дейтерия в нержавеющих сталях 06Х18Н10, 08Х18Н10Т и 12Х18Н10Т //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2005, №3, с. 176–178.
- Г.Д. Толстолуцкая, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец, С.А. Карпов, В.В. Брык, В.Н. Воеводин. Влияние ионно-имплантированного гелия на удержание дейтерия в стали X18H10T //Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2004, № 3, с. 3–9.
- F.A. Garner, B.M. Oliver, L.R. Greenwood, D.J. Edwards and S.M. Bruemer. Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of and Test Reactor Spectral Environments //9th Meeting on Environmental Degradation of Materials, Tahoe, Utah, August 2001, p. 54–72.
- N. Marochov, P.J. Goodhew. A comparison of the growth of helium and neon bubbles in nickel //*J.Nucl. Mater.* 1988, v. 158, p. 81–86.
- С.А. Карпов, И.Е. Копанец, И.М. Неклюдов, В.В. Ружицкий, Г.Д. Толстолуцкая. Сочетание метода ядерных реакций, термодесорбционной

спектрометрии и двухпучкового облучения при исследовании поведения гелия и водорода в конструкционных материалах //Труды XIV Международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела», г. Севастополь, 5-10 июля 2004 г., с. 592–596

- 11. С.А. Карпов, В.В.Ружицкий, Г.Д. Толстолуцкая. Влияние пассивирующей пленки на удержание ионно-имплантированного дейтерия в нержавеющих сталях типа 18-8 //Альтернативная энергетика. 2007, №6, с.44– 49.
- F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark. *The stopping* and ranges of ions in solids. Pergamon, New York, 1985.
- 13. E. Bøgh. Defect studies in crystals by means of channeling // Can. J. Phys. 1968, v. 46, p. 653–662.
- J. Rest and R.C. Birtcher. Precipitation kinetics of rare gases implanted into metals //*J. of Nucl. Mater.* 1989, v.168, p. 312–325.
- S.M. Myers, P.M. Richards, W.R. Wampler, F. Besenbacher. Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions //*J. of Nucl. Mater.* 1989, v. 165, p. 9–64.
- S. Nagata, K. Takahiro. Effect of helium irradiation on trapping and thermal release of deuterium implanted in tungsten *//J. of Nucl. Mater.* 2001, v. 290-293, p. 135–139.
- В.Л. Арбузов, Г.А. Распопова и др. Радиационноиндуцированная сегрегация дейтерия в аустенитных сталях. Сообщение 1. Роль титана. //ФММ. 2004, т. 97, №6, с. 66.

ЗАХОПЛЕННЯ ДЕЙТЕРИЮ НА УЛОВЛЮВАЧАХ, СТВОРЕНИХ В СТАЛІ X18H10T ПРИ ОПРЕОМІНЕННІ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ІОНАМИ АРГОНУ

І.Є. Копанець, Г.Д. Толстолуцька, В.В. Ружицький, С.А. Карпов

Вплив пошкоджень, створюваних підчас імплантації аргона на захоплення ізотопа водню-дейтерія досліджено методами ядерних реакцій, каналювання, термодесорбційної мас-спектрометрії і електронної мікроскопії. Досліджені захоплення та утримання дейтерію в сталі X18H10T. Вивчено еволюцію профілю розподілення у процесі спільного та послідовного проникнення дейтерію та аргону.

CAPTURE OF DEUTERIUM ON TRAPS PRODUCED IN STEEL 18Cr10NiTi UNDER IRRADIATION BY HIGH ENERGY

I.E. Kopanetz, G.D. Tolstolytskaya, V.V. Ruzhitskiy, C.A. Karpov

Influenc of damages induced at implantation of argon on capture of hydrogen-deuterium isotope is investigated by methods of nuclear reaction, channeling, thermaldesorption mass-spectrometry and electron microscopy. Trapping and contacnment of deuterium is steel 18Cr10NiTi are investigated. Evolution of distribution profiles is studied during joint and successive implantation of deuterium and argon.