

Накопление водорода в стали 15X2НМФА в условиях бездефектного насыщения было изучено при воздействии на мембрану молекулярного водорода из газовой фазы при давлении $P=0,665$ Па. Температура мембраны при этом изменялась в интервале 600-770 К. Затем образцы помещались на подложку из тантала и подвергались нагреву в интервале температур 300-1500 К с одновременной регистрацией выделяющегося H_2 . В результате в спектрах термодесорбции было получено два размытых пика газовой выделения водорода с температурами максимумов $T_m \approx 870$ К и $T_m \approx 1200$ К. Оба эти пика находятся в области температур, лежащих выше предельно допустимой температуры отжига для стали 15X2НМФА. Эти результаты подтверждают наличие остаточного водорода в исследуемой стали.

Таким образом, изучение термодесорбции, водородопроницаемости и рас-

пределения по глубине ионно-имплантированного дейтерия в корпусной стали реакторов типа ВВЭР-1000 (15X2НМФА) показало, что основная часть дейтерия (водорода) десорбируется в интервале температур ~200-750 К и может быть выведена из материала при восстановительном отжиге. В то же время высокотемпературная компонента может удерживаться и накапливаться в материале. Для оценки роли этой компоненты необходимы дополнительные исследования.

Библиографический список

1. Жуков А.И., Толстолуцкая Г.Д., Рыбалко В.Ф. и др. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций // ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. -1992. - Вып. 1(58), 2(59). - С. 133-135.
2. Шарапов В.М., Захаров А.П. Особенности проникновения водорода через молибден в условиях тлеющего разряда // ЖТФ. - 1976.- Т.46.- №3. - С.611-614.

УДК 539.71.112

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В Zr, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИОНОВ ДЕЙТЕРИЯ

*В.И. Бендиков, С.А. Карпов, И.Е. Копанец,
Г.Д. Толстолуцкая, В.В. Ружницкий, В.Ф. Рыбалко*
г. Харьков, ННЦ "Харьковский физико-технический институт"

В связи с развитием новых технологий получения энергии большое внимание уделяется проблеме водорода в металлах. Для водородной и ядерной энергетики значительный интерес представляют соединения водорода с металлами как источники чистого водорода, эффективные замедлители, отражатели для высокотемпературных ядерных установок, а также как возможные компоненты ракетного топлива [1, 2]. Интенсификация работ по созданию промышленного термоядерного реактора привела к концентрации усилий исследователей на выяснении таких важных особенностей взаимодействия водорода и его изотопов с материалами, как захват, накопление и реэмиссия дейтерия и трития из материалов первой стенки ТЯР, проникновение и выход в окружающую среду дорогостоящего радиоактивного трития и

т.д. Интерес к этим явлениям обусловлен их негативным влиянием на эксплуатационные характеристики ТЯР.

В связи с этим исследование поведения водорода в условиях его взаимодействия с радиационными дефектами является актуальной задачей как в чисто научном аспекте, так и в плане практического использования таких данных в целом ряде областей науки и техники.

Для выяснения закономерностей взаимодействия ионно-имплантированного дейтерия с цирконием, идентификации ловушек, ответственных за удержание газа в металле, и определения энергетических параметров его выхода из кристаллической решетки были исследованы:

1. Термодесорбция дейтерия в интервале температур 300-1400К из Zr, импланти-

рованного при $T=300\text{K}$ ионами D_2^+ с энергией $E=12\text{кэВ}$ до доз $5\cdot 10^{17}$ и $1\cdot 10^{18} D_2^+ \text{см}^{-2}$.

2. Образование радиационно-индуцированных фаз в Zr при облучении ионами D_2^+ с энергией 12кэВ до доз в интервале $5\cdot 10^{16} - 2\cdot 10^{18} D_2^+ \text{с}^{-2}$.

3. Деградация радиационно-индуцированных фаз в Zr, облученном до дозы $2\cdot 10^{18} D_2^+ \text{см}^{-2}$ в процессе отжига в интервале температур $300-1400\text{K}$.

Методика измерений. Для решения поставленной задачи применялся комплекс методов исследований, позволяющих получать разностороннюю информацию об исследуемых процессах. Такими методами являются: ионная имплантация, термодесорбционная спектрометрия, ядерно-физические методы (ядерные реакции) и электронная микроскопия.

Исследовались образцы, размером $(12\times 6\times 0,1)\cdot 10^{-6}\text{м}^3$, из холоднокатанной фольги иодидного циркония (чистотой 99,95 вес.%), очищенного зонной плавкой. После прокатки они отжигались при $T=1090\text{K}$ в течение 1 ч. Перед экспериментами образцы подвергались химической полировке в растворе следующего состава: 45% HNO_3 , 10% HF и 45% H_2O . Исследование захвата, диффузии и десорбции газа в условиях его имплантации моноэнергетическим пучком ионов проводилось на установке "Ант". Установка имеет безмасляную систему откачки, обеспечивающую давление остаточных газов в камере мишени на уровне $(2 - 3)\cdot 10^{-5}\text{Па}$. Облучение мишеней велось при $T=300\text{K}$ пучком ионов D_2^+ с энергией 15кэВ , плотностью тока $j\sim 30\text{мкА/см}^2$. Дозы облучения варьировались в диапазоне $5\cdot 10^{16} - 2\cdot 10^{18} D_2^+ \text{см}^{-2}$.

Анализ состава газовой среды в экспериментальной камере установки "Ант" проводился масс-спектрометром МХ-7304.

Методика термоактивированной десорбции. Зависимости количества дейтерия, удерживаемого в металлах при различных дозах облучения, энергетические параметры миграции атомов газа в кристаллической решетке Zr, величины энергии связи атомов с дефектами структуры изучали при помощи методики термоактивированного газовыделения. Суть методики состоит в изме-

рении парциального давления дейтерия, выделяющегося из исследуемого образца, в процессе линейного повышения его температуры. В наших экспериментах использовалась методика термодесорбции в динамическом режиме [3], при котором давление газа в камере пропорционально скорости его десорбции из металла.

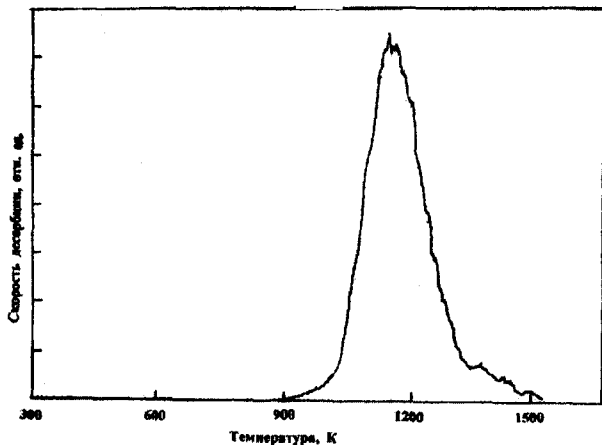
Распределение по глубине циркониевых образцов имплантированного дейтерия было измерено с помощью ядерной реакции $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. Измерения были выполнены на электростатическом ускорителе ЭСУ-2. Регистрацию актов реакции вели по протонам, энергия которых лежала в пределах $12-14\text{МэВ}$. Энергетический спектр протонов измеряли при различных энергиях зондирующего пучка $^3\text{He}^+$ в диапазоне энергий от $0,3$ до $1,5\text{МэВ}$. Подробно методика изложена в [4].

Электронномикроскопические исследования образцов. Для исследований микроструктуры образцов Zr использовались электронные микроскопы ЭМ-125 и ЭМВ-100Л, с рабочими напряжениями 125 и 100кВ соответственно.

Для исследования циркониевые образцы предварительно утонялись с помощью струйного травления в растворе следующего состава: 45% HNO_3 , 10% HF , 45% H_2O .

Отжиги образцов Zr непосредственно в электронных микроскопах проводились в усовершенствованной нагревательной ячейке, позволяющей осуществлять нагрев в наконечнике высокого разрешения.

Результаты экспериментов. Отжиги образцов, имплантированных ионами D_2^+ , показали, что термостимулированный выход газа в исследованном диапазоне доз происходит преимущественно в одном пике. Для дозы облучения $5\cdot 10^{17} D_2^+ \text{см}^{-2}$ газовыделение начинается при $T=800\text{K}$, достигает максимума при $T_m=1000\text{K}$ и завершается при $T=1200\text{K}$. Для дозы $1\cdot 10^{18} D_2^+ \text{см}^{-2}$ десорбция начинается при $T=900\text{K}$ и имеет максимум при $T_m=1150\text{K}$. В этом случае пик значительно выше, он более широкий, задний фронт пика затянут. Кроме основного пика наблюдается пик незначительной интенсивности при $T\sim 1380\text{K}$ (рис. 1).



Р и с. 1. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в цирконий до дозы $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{комн.}}$.

Полученные спектры ТД дейтерия из Zr значительно отличаются от спектров газовой выделения дейтерия, полученных в сходных условиях из таких металлов и сплавов, как, например, Ni [5], стали 304LN [6] и др. Для этих металлов характерно завершение газовой выделения до температуры $T < 700 \text{ K}$. Сильный захват дейтерия, обнаруженный нами для Zr, с другой стороны, аналогичен захвату дейтерия в Ti и его сплавах [7]. Известно [8], что оба эти материала гидридообразующие. При нагреве Ti до $\sim 600 \text{ K}$, а Zr до $\sim 700 \text{ K}$ в вакууме ($\sim 10^{-4} \text{ Па}$) начинается разложение гидридов и десорбция водорода. При температуре $\sim 1100 \text{ K}$ происходит почти полное восстановление исходных Ti и Zr.

Вычисление площадей под кривыми газовой выделения позволило определить значения коэффициентов захвата дейтерия в цирконии при исследуемых дозах. Его величина оказалась равной $\eta \sim 0,9$. Для определения энергии активации десорбции дейтерия из Zr, в предположении, что она описывается уравнением для скорости химических реакций, была проведена обработка пика ТД газа, наблюдающегося в спектре при облучении Zr до дозы $5 \cdot 10^{17} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$. Полученные при этом значения энергии активации ($E = 2,4 \text{ эВ}$) и порядка реакции ($\gamma = 2$) указывают на то, что в процессе дегазации металла значительную роль могут играть поверхностные процессы рекомбинации. Определенная энергия активации значительно выше энергии активации процесса диффузии дейтерия в Zr [8], что дает возможность предположить, что в нашем случае выход

водорода в зарегистрированном пике ТД связан с освобождением его из сильно связанного состояния.

Образование радиационно-индуцированных фаз в облученном ионами D_2^+ цирконии. Изменение кристаллографической структуры Zr, вызванное имплантацией ионов D_2^+ с энергией 12 кэВ, проводилось с помощью электронографии. В результате было установлено следующее. При дозах облучения $D < 1 \cdot 10^{17} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$ не наблюдается никаких структурных изменений. В электронограммах (ЭГ) присутствуют только кольца, характерные для исходного необлученного Zr. Начиная с дозы $3 \cdot 10^{17} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$ в ЭГ появляются дополнительные кольца, интенсивность которых по мере увеличения дозы облучения возрастает.

В то же время, интенсивность колец, соответствующих исходной ГПУ-решетке Zr, с увеличением дозы от $3 \cdot 10^{17}$ до $2 \cdot 10^{18} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$ значительно ослабевает. Это видно из рис. 2, где представлена электронограмма циркония, облученного до дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$.



Р и с. 2. Электронограмма циркония, облученного ионами дейтерия до дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Идентификация возникающих структур показала, что они соответствуют гидридам ZrD и ZrD_2 . Фазе ZrD соответствуют наблюдаемые кольца, межплоскостные расстояния которых совпадают с расстояниями для колец гидроксида с индексами $hkl = 113$ и 200 . Фазе ZrD_2 соответствуют кольца, идентифицируемые нами по их плоскостным расстояниям с кольцами гидроксида, индекс

которых равны $hkl=002$ и 202 . На ЭГ присутствует также ряд колец, которые можно связать с образованием в металле фазы ZrO_2 .

Однако отсутствие при этом наиболее характерных колец этой фазы, соответствующих значениям межплоскостных расстояний $3,19 \text{ \AA}$, $3,69 \text{ \AA}$ и $5,1 \text{ \AA}$ позволяют сделать заключение, что неустановленные линии относятся, по-видимому, к каким-то переходным фазам Zr_xD_y .

Вычисленные по ЭГ значения межплоскостных расстояний и их изменения с дозой облучения представлены в таблице. В ней также указаны предполагаемые фазы Zr, которым соответствуют установленные расстояния.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что при облучении Zr дейтерием в объеме металла возникают сильно связанные состояния, эффективно удерживающие водород, которые можно идентифицировать с фазами ZrD и ZrD_2 .

Таблица
Значения межплоскостных расстояний (А), наблюдаемых в Zr при различных дозах облучения, и значения (hkl) предполагаемых структур ZrD и ZrD_2

Исходный Zr	Доза облучения, cm^{-2}				ZrD (hkl)	ZrD ₂ (hkl)
	$1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{18}$		
			2.916	2.902		
2.772	2.753	2.763	2.763	2.763		111
	-			2.731		
2.697	2.684	2.698	2.701	2.676		
2.555	2.539	2.540	2.545			
-	-	-		2.523		
2.434	2.428	2.433	2.432	2.428		200
-	-	-	2.359	2.356		200
-	-	2.284	2.285			002
1.876	1.870	1.874	1.860	1.879		
-	-	1.785	1.789	1.788		
-	-	1.663	1.662	1.651		202
1.601	1.592	1.597	1.599	1.601		
-	-	1.514	1.511	1.524		
-	-	-	-	1.482		113
1.454	1.436	1.447	1.447	1.443		311

С целью определения количеств имплантированного дейтерия и его распределения в объеме материала были проведены измерения с помощью ядерной реакции $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ образцов, облученных при $T_{\text{комн}}$ до дозы $4 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. В образце, облученном до дозы $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, было изме-

рено $3,8 \cdot 10^{17} \text{ част. D/cm}^2$ (рис. 3), распределенных в слое $\sim 0,4 \text{ мкм}$, что почти на порядок больше проективного пробега.

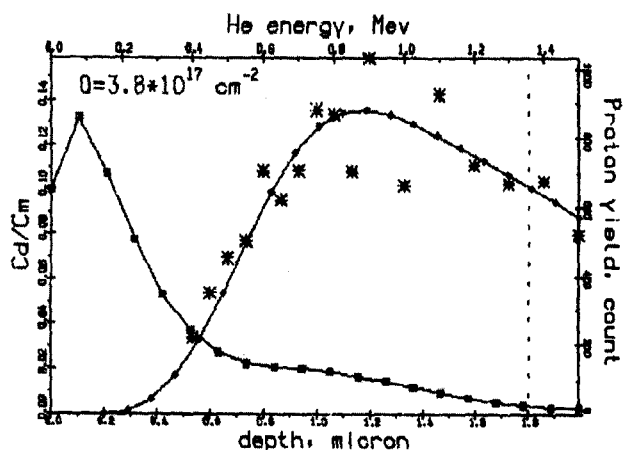


Рис. 3. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в цирконий до дозы $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

Небольшое количество дейтерия регистрируется вплоть до глубины $\sim 1,8 \text{ мкм}$. Концентрация в среднем составляет $0,12 \text{ ат. D/ат. Zr}$. В случае облучения до дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ в образце зарегистрировано атомов дейтерия $1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, что соответствует $\eta \sim 0,7$ (рис. 4). Распределение дейтерия еще больше уширяется вплоть до 1 мкм при средней концентрации $0,25 \text{ ат. D/ат. Zr}$.

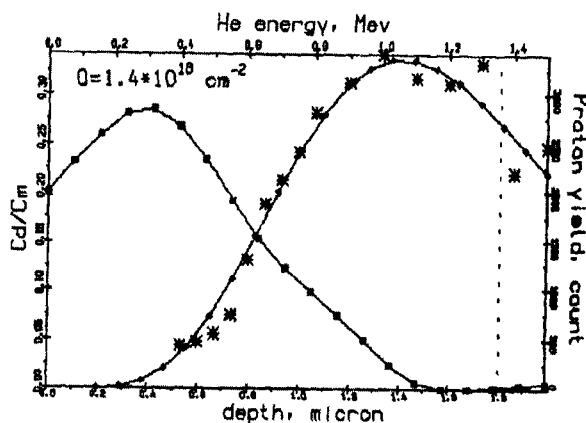


Рис. 4. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в цирконий до дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$.

Таким образом, концентрация 1 ат. D/ат. Zr при данных условиях облучения не достигается, т. е. наблюдаемое образование гидроксида происходит в виде отдельных выделений в матрице металла.

Деградация радиационно индуцированных фаз при отжиге имплантированного Zr.

Для установления связи между пиком газовой выделения дейтерия из имплантированного ионами с энергией 12 кэВ циркония и изменением его структуры было проведено изучение микроструктуры металла в процессе его отжига в интервале температур 300-1200 К. Отжигам подвергались образцы, облученные до дозы $2 \cdot 10^{18} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что в процессе отжигов происходит практически полное восстановление структуры необлученного металла. Фазы, идентифицируемые как гидриды ZrD и ZrD_2 , исчезают. Преобразования структуры начинаются при $T=450-460 \text{ K}$. При этом происходит уменьшение интенсивности рефлексов (220), связанных с наличием структуры ZrD_2 . Более интенсивные изменения начинаются с $T=600 \text{ K}$ – исчезает кольцо (200) ZrD_2 , появляется кольцо 101 чистого Zr (после 700 К). При температуре $T=700 \text{ K}$ исчезает кольцо (202) ZrD_2 , а также линия (111) ZrD_2 . Наиболее интенсивные преобразования идут в области температур 900-1200 К. В этой области температур исчезают кольца, идентифицируемые как ZrD и ZrD_2 . Восстанавливаются, хотя и не полностью (по интенсивностям), все кольца, наблюдаемые для исходного Zr .

Исчезновение гидрида и выход дейтерия из образца при $T > 1100 \text{ K}$ подтверждают данные, приведенные на рис.5. Концентрация остаточного дейтерия в этом случае составляет $\sim 0,01$ по отношению к внедренному при $T_{\text{комн}}$.

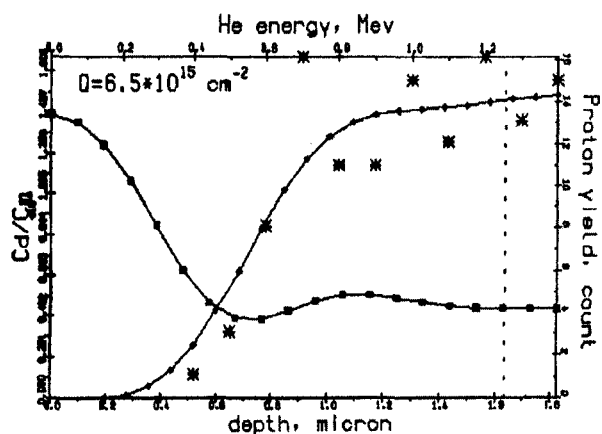


Рис. 5. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в цирконии до дозы $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженного при $T 1200 \text{ K}$.

При отжиге в интервале температур 680-950 К появляются и исчезают два кольца, диаметры которых меньше диаметра кольца (100) Zr . По нашему мнению, эти кольца могут быть идентифицированы как рефлексы нестабильной в данных условиях фазы ZrO_2 – вычисленные по ЭГ значения межплоскостных расстояний близки к межплоскостным расстояниям $d=3,69 \text{ \AA}$ и $d=3,19 \text{ \AA}$, характерным для этой структуры.

Необходимо отметить, что температурная область исчезновения фаз, индуцированных имплантацией дейтерия в Zr при комнатной температуре, полностью совпадает с температурным интервалом пика ТД дейтерия. Это дает возможность предположить, что энергия активации десорбции D_2 из циркония характеризует, в основном, процесс развала гидридных фаз ZrD и ZrD_2 .

Выводы. Изучено накопление и термодесорбция дейтерия из Zr , имплантированного ионами с энергией 12 кэВ до доз от $5 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{18} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$.

Проведено исследование газовой выделения дейтерия из Zr в процессе линейного повышения температуры образцов ($a=5,4 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$) в области температур 300-1500 К. Показано, что процесс дегазации насыщенного дейтерием циркония происходит в области температур 700-1200 К. Спектр ТД состоит из одного пика с $T_m \sim 1100 \text{ K}$. Определены параметры десорбции дейтерия в этом пике. Показано, что его можно описать кинетическим уравнением следующего вида:

$$\frac{dn}{dt} = 5 \cdot 10^6 \cdot (n_0 - n) \cdot \exp\left(-\frac{2,4 \text{ eV}}{kT}\right)$$

С помощью электронно-микроскопических исследований показано, что облучение Zr до доз выше $3 \cdot 10^{17} \text{ D}_2^+ \text{ см}^{-2}$ приводит к формированию в имплантированном слое фаз, идентифицируемых как гидриды ZrD и ZrD_2 . Распад гидридов происходит в интервале температур отжига 450-1200 К.

Поскольку температурный интервал пика газовой выделения полностью совпадает с установленным температурным интервалом деградации радиационно индуцированных фаз ZrD и ZrD_2 , сделан вывод, что полученное значение энергии активации $E=2,4 \text{ эВ}$ является эффективным значением, характе-

ризирующим процесс развала гидридов, движение атомов в решетке металла и его десорбцию путем рекомбинации на поверхности образца.

Библиографический список

1. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкленджа и Дж. Либовица. – М.: Атомиздат, 1973. – 432 с.
2. Максимов Е.Г., Панкратов О.Л. Водород в металлах // УФН. – 1975. – Т.116. – Вып.3. – С.385-412.
3. Redhead P.A. Thermal desorption of gases // Vacuum. – 1962. – V. 12. – №3. – PP. 203-211.
4. Жуков А.И., Толстоуцкая Г.Д., Рыбалко В.Ф. и др. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций

// ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. – 1992. – Вып. 1(58). – 2(59). – С. 133-135.

5. Шарапов В.М., Захаров А.П. Особенности проникновения водорода через молибден в условиях тлеющего разряда // ЖТФ. – 1976. – Т.46. – №3. – С.611-614.

6. Scherzer V.M.V., Borgesen P. Do H-SIA complexes interact with implanted He in Mo., Rad. Eff. Lett., 1983. – V. 76(5). – PP. 169-172.

7. Кирюхин Н.М., Мчедлов-Петросян П.О., Слезов В.В. О диффузии водорода под облучением, индуцированном междоузельными атомами // ВАНТ. Сер. ФРП и РМ. – 1989. – Вып. 3(50). – С.23-27.

8. Огородникова О.В., Писарев А.А. Расчет проницаемости ионно-внедренного водорода через металлы // Известия РАН. Сер. физич. – 1996. – Т.60. – N7. – С.143-151.

УДК 621.039

ОСНОВНЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ДИФФУЗИЯ В СПЛАВАХ

*А.М.Паршин, Р.Н.Кикичев, Н.Б.Кириллов, И.Е.Колосов,
М.И.Криворук, О.В.Николаева, А.П.Петкова*

г. С.-Петербург, С.-Петербургский государственный технический университет

Равновесные и надравновесные вакансии (закалка металла от высокой температуры, радиационное облучение) имеют определяющее влияние на процессы самодиффузии и диффузии металлов. В условиях радиационного облучения в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество междоузельных атомов и вакансий. В результате слияния точечных радиационных дефектов в кристалле могут образовываться их скопления, кластеры. При росте вакансионных скопления (вакансия, бивакансия и т. д.) превращаются в поры. Сферические поры могут захлопываться, в итоге различных преобразований они переходят в дислокационные петли вакансионного типа.

Подобно вакансиям могут конденсироваться и междоузельные атомы, которые непосредственно образуют дополнительные экстраплоскости, ограниченные краевыми дислокациями. Вырастая до определенных размеров, петли могут взаимодействовать друг с другом, образуя дислокационную сетку.

Описанные простые и сложные дефекты радиационного происхождения ускоряют

диффузионные процессы, способствуют их протеканию при более низких температурах, интенсифицируют распад твердых растворов с образованием карбидных, нитридных и интерметаллидных избыточных фаз. Это дает основание говорить о стимулировании структурно-фазовых превращений при облучении сталей и сплавов. Но, по мнению авторов, радиационная повреждаемость многофакторна и оказывает большее, чем рассмотрено выше, влияние на протекание диффузионных процессов в облученных материалах. Основное внимание следует уделить влиянию радиационного воздействия на температурно-временные факторы, определяющие работоспособность изделий в условиях облучения.

Рассмотрению этих вопросов и будет посвящена настоящая работа. Ниже приводятся основные доводы в подтверждение выдвинутой концепции.

1. Диффузия происходит в направлении падения концентрации вещества и приводит к ее выравниванию по объему, т. е. к выравниванию химического потенциала. В твердом теле могут одновременно действовать несколько механизмов диффузии: обмен