

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЯХ X18H10T И 15X2HMФА ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ

*Г.Д. Толстолицкая, И.М. Неклюдов, В.В. Ружницкий,
И.Е. Копанец, В.И. Бендинов, С.А. Карнов*

г. Харьков, НИЦ «Харьковский физико-технический институт»

Водородное охрупчивание является одним из факторов, снижающим эксплуатационные характеристики конструкционных материалов. Сейчас хорошо известно, что степень влияния водородного охрупчивания на материал тесно связана с концентрацией водорода. Деградиация физико-механических свойств материала наблюдается уже при концентрациях водорода $\sim (1...5)$ атм и усиливается с дальнейшим ростом его концентрации.

Диагностика содержания водорода в металлах служит одним из методов оценки степени изменения механических характеристик металла и прогнозирования его остаточного ресурса. С другой стороны, такая диагностика позволяет оценить эффективность отжига, который восстанавливает первичные свойства материала.

В настоящей работе приведены результаты захвата, распределения по глубине, удержания и термоактивированного выделения ионно-имплантированного дейтерия из двух типов нержавеющей сталей, применяемых в реакторостроении: аустенитной X18H10T, используемой в качестве плакирующего покрытия корпуса реактора, и корпусной стали 15X2HMФА.

Методика измерений. Облучение мишеней велось на установке «АНТ» при $T=300\text{K}$ пучком ионов D_2^+ с плотностью тока $j \sim 30 \text{ мкА/см}^2$. Дозы облучения варьировались в диапазоне $1 \cdot 10^{17} D_2^+ \text{ см}^{-2} - 2 \cdot 10^{18} D_2^+ \text{ см}^{-2}$.

Анализ состава газовой среды в экспериментальной камере установки «АНТ» проводился масс-спектрометром МХ-7304.

Распределение по глубине 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 МэВ.

Энергетический спектр протонов измеряли при различных энергиях зондирующего пучка $^3\text{He}^+$ в диапазоне энергий от 0,3 до 1,5 МэВ. Пучок ионов ^3He падал по нормали к поверхности образца. Выход протонов измерялся полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором, обеспечивающим сбор продуктов реакции в телесном угле $4,5 \cdot 10^{-2}$ см (с погрешностью 3%) вдоль направления, образующего угол 157° по отношению к направлению падающего пучка. Толщина рабочей зоны детектора составляла ~ 150 мкм. Перед детектором размещалась алюминиевая фольга толщиной 0,82 мм, достаточной, чтобы предотвратить доступ к детектору потока обратнорассеянных частиц ^3He и α -частиц из реакции, а также обеспечивающая предварительное замедление протонов до энергий, при которых они могли бы полностью тормозиться в пределах толщины рабочего слоя детектора.

Спектры протонов использовались для определения их интегрального выхода $Y(E)$ при заданной энергии E зондирующего пучка ионов $^3\text{He}^+$. Значения $Y(E)$ при разных энергиях были измерены при одинаковых флюенсах бомбардирующих частиц. На основании полученных данных строилась зависимость величины интегрального выхода протонов Y в данном телесном угле Ω от энергии E с вычетом фонового спектра. Для извлечения профиля распределения концентрации $C(X)$ дейтерия из кривой $Y(E)$ использовалась программа Helen, описанная в работе [1].

Как показано в работе [1], выход протонов $Y(E)$ связан с концентрацией $C(X)$ интегральным уравнением типа уравнения Вольтера первого рода:

$$Y(E) = N_{\text{He}} \cdot \Omega \cdot \int_0^{r(E)} \sigma \cdot [E_r \cdot (r(E) - x)] \cdot C(x) \cdot dx,$$

где: N_{He} – общее число упавших ионов He с

энергией E , $\sigma(E)$ – сечение реакции, $\tau(E)$ проективный пробег ионов He в материале, E_r – обратная к τ функция. Это уравнение решалось методом регуляризации Тихонова с помощью программы Helen, реализующей алгоритм регуляризации некорректных задач А.Н.Тихонова применительно к данному уравнению и работающей с немодифицированным сечением реакции $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$.

Результаты измерений. *Сталь X18H10T.* Были проведены насыщения образцов из стали X18H10T до различных концентраций от 0,001 до 0,1 ат. D/ат. матрицы. На рис.1 приведен характерный спектр термодесорбции, полученный при нагреве образца, облученного при $T_{\text{комн}}$ до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Как видно из рисунка, выделение дейтерия из образца происходит, в основном, в трех температурных интервалах с максимумами при $T_i = 370, 415$ и 670 K и относительной интенсивностью пиков $\sim 70, 15-18$ и 10% , соответственно. Кроме этого наблюдается практически непрерывное выделение небольшого количества дейтерия ($\sim 0,05$ по отношению к основным пикам) вплоть до температур 1370 K .

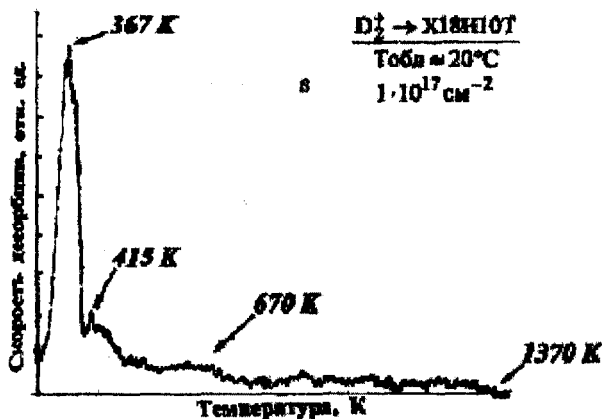


Рис. 1. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{комн}}$.

Можно предположить, что при температуре эксплуатации внутрикорпусных устройств $\sim 600 \text{ K}$, а также при восстановительных отжигах водород, наработанный при ядерно-трансмутационных процессах, будет выделяться из материала. Однако небольшое количество водорода будет оставаться в материале вплоть до температур отжига 1370 K (см. рис.1).

Для решения вопроса, насколько вредным может оказаться влияние этой высокотемпературной компоненты, необходимы исследования концентрационных профилей распределения водорода по глубине.

Пространственное распределение дейтерия по глубине в стали X18H10T измерено с помощью реакции $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$. На рис.2 отражены энергетическая зависимость интегральных выходов протонов и распределение дейтерия в образце. Для всего интервала энергий налетающих частиц ^3He $0,3 \dots 1,5 \text{ МэВ}$ были получены спектры протонов и определены интегральные выходы. На рис.2 маркерами * показан интегральный выход протонов (эксперимент) в зависимости от энергии налетающих ионов ^3He . Каждый из интегральных выходов был получен при одинаковом количестве натекающих зарядов – $6,2 \cdot 10^{12} \text{ ат./см}^{-2}$. Кривая с маркерами • представляет распределение дейтерия в образце, рассчитанное программой Helen по экспериментальным данным. Сплошная кривая (без маркеров) представляет выход протонов, вычисленный по найденной концентрации $C(x)$. Степень отклонения ее от экспериментальных данных * может служить характеристикой достоверности вычисленной зависимости $C(x)$.

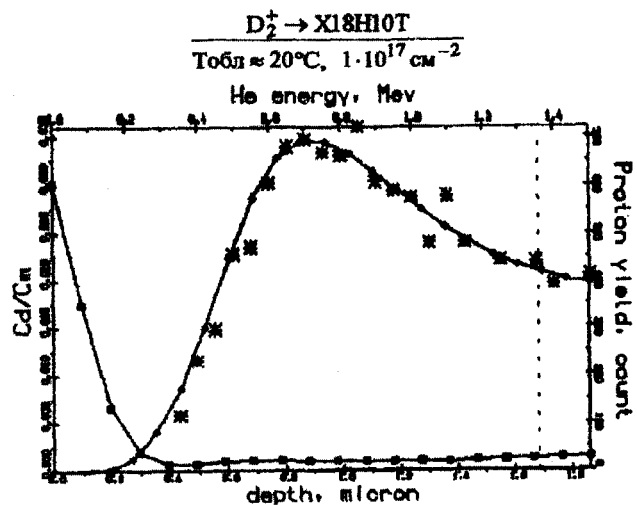


Рис. 2. Энергетическая зависимость интегральных выходов протонов и распределение дейтерия в образце стали X18H10T.

Из рис. 2 видно, что после облучения дейтерий распределен, в основном, в области $\sim 1000 \text{ \AA}$, где сосредоточено $\sim 70\%$ внедренного дейтерия. Около 30% дейтерия равномерно распределено в слое с концентрацией

$\sim 0,001$ ат. D/ат. матр. на глубину до 1,8 мкм (максимальная глубина анализа в нержавеющей стали при $E = 1,5$ МэВ). Поскольку проективный пробег + страгглинг для ионов D_2^+ с $E = 6$ кэВ составляет ~ 800 А и хорошо совпадает с шириной обогащенного слоя, можно предположить, что дейтерий захватывается на ловушках. «Хвост» распределения может быть обусловлен дейтерием, освобождающимся из ловушек и мигрирующим как к поверхности, так и вглубь образца.

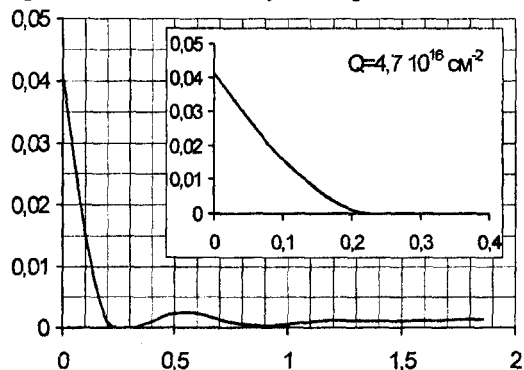


Рис. 3. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь X18H10T до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ через три часа после облучения.

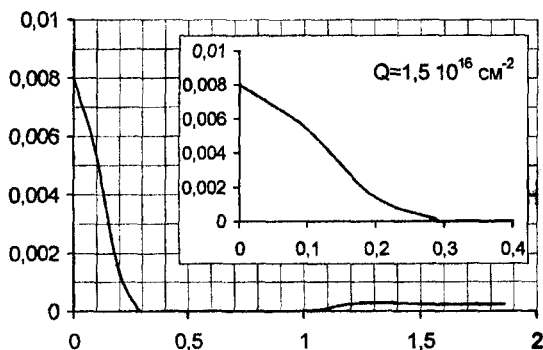


Рис. 4. Профиль распределения дейтерия имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь X18H10T до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ через 240 часов после облучения.

На рис. 3 приведено распределение дейтерия через три часа после облучения образца до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Количество дейтерия, удержанного в образце, в этом случае составляет $\sim 50\%$ и равно $4,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Оценка коэффициента диффузии для $l = 1,8$ мкм и $t = 3$ часа дает величину $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-2}/\text{с}$, что хорошо согласуется с результатами [2], для образцов, насыщенных дейтерием из плазмы тлеющего разряда. О выходе дейтерия из ловушек свидетельствуют данные о распределении дейтерия в образце через 240 часов после облучения (см. рис. 4). Видно,

что количество удержанного дейтерия уменьшилось в 3 раза, а поверхностная концентрация – в 5 раз.

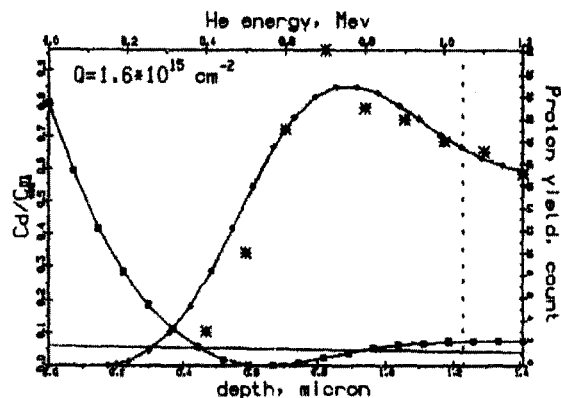
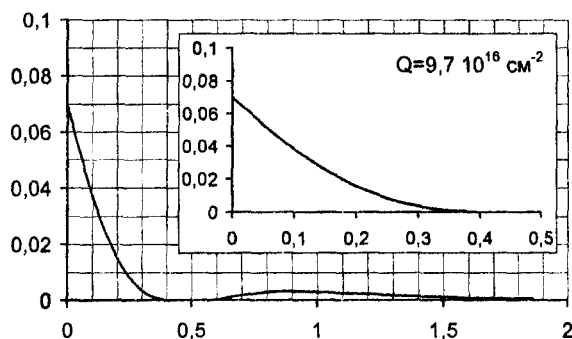
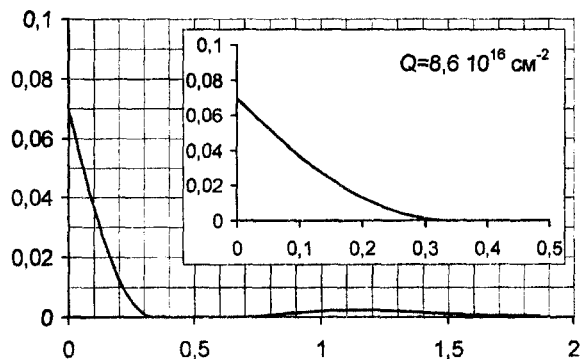


Рис. 5. Распределение дейтерия в стали X18H10T после имплантации с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ и последующего отжига при $T = 700 \text{ К}$.



а



б

Рис. 6. Профиль распределения дейтерия имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь X18H10T, предварительно облученную ионами гелия до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ через три часа (а) и 528 часов (б) после облучения.

Более существенные изменения в распределении дейтерия происходят при отжиге образцов. На рис. 5 приведены распределение по глубине и концентрация водорода в образце нержавеющей стали X18H10T, облученном до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожжен-

ном при температуре 700 К. В этом случае концентрация дейтерия в приповерхностном слое составляет ~50 артм, в глубине ~50 артм, а общее количество остаточного дейтерия составляет ~0,03 по отношению к внедренному при $T_{\text{комн}}$ (см. рис. 3).

В случае предварительного внедрения в образец ионов гелия с $E=12\text{кэВ}$ до дозы 1.10^{17} см^{-2} , количество удержанного дейтерия составляет ~100% (см. рис. 6а) и через 528 часов после облучения остается практически неизменным (рис. 6, б).

Таким образом, в условиях облучения материалов в реакторе при одновременной наработке водорода и гелия возможно значительное накопление водорода в объеме нержавеющей стали X18Н10Т.

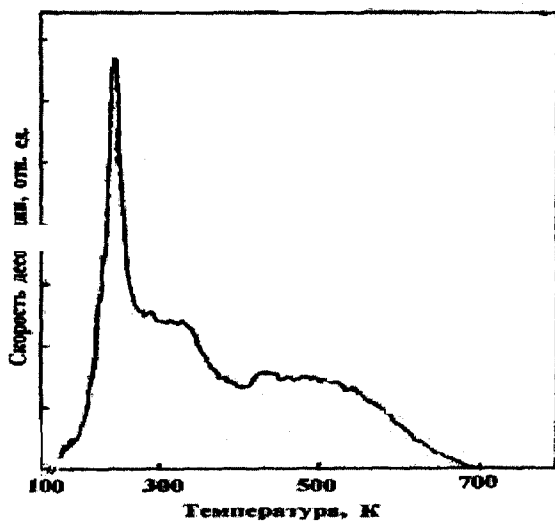


Рис. 7. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь 15Х2НМФА до дозы $2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре.

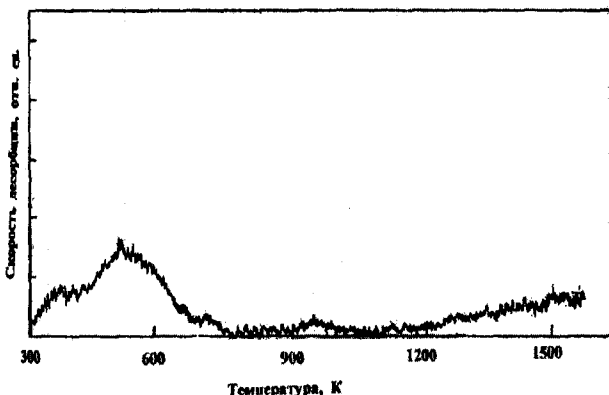


Рис. 8. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь 15Х2НМФА до дозы $4 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{комн}}$.

Сталь 15Х2НМФА. Характерный спектр термодесорбции, полученный при

нагреве образца, облученного до дозы $2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ при температуре ~230 К, приведен на рис. 7. Основное выделение дейтерия происходит в области температур до 700 К. Однако с ростом дозы облучения в области температур 1100 – 1500 К (т.е. значительно выше верхнего значения температуры восстановительного отжига) наблюдается значительная компонента газовыделения (см. рис. 8). Распределения и количество дейтерия удержанного в образце при температурах отжига 300 К и 870 К приведены на рис. 9 и 10. В обоих случаях дейтерий распределен в узких приповерхностных пиках, полуширина которых близка к величине проективного пробега + страгглинг. После отжига при $T = 870\text{ К}$ в образце остается дейтерий в количестве ~10% по отношению к имплантированному при $T_{\text{комн}}$.

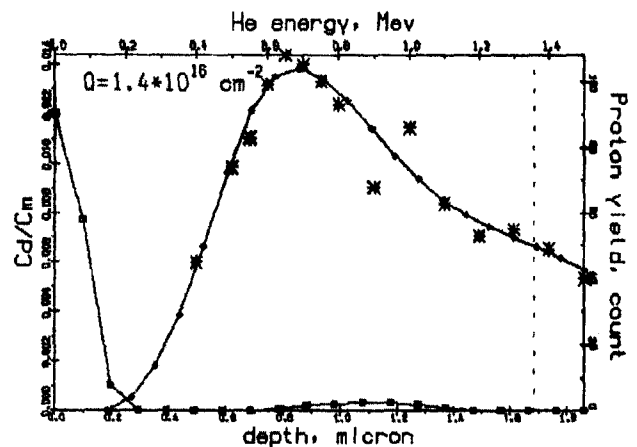


Рис. 9. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь 15Х2НМФА до дозы 1.10^{17} см^{-2} через три часа после облучения.

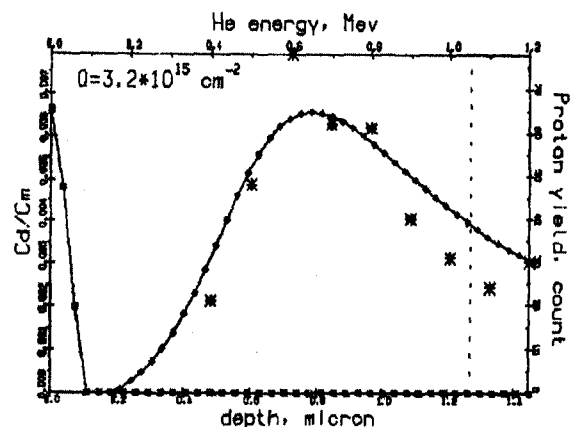


Рис. 10. Профиль распределения дейтерия после имплантации с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь 15Х2НМФА до дозы $4 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ и отжига при температуре 870 К.

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-