

УДК 621.039:548.74:669.018

Структурные превращения в аустенитной стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 3: облучение при повышенных температурах ($T \geq RT$)

А. Н. Морозов, В. И. Журба, А. В. Мац, В. А. Проголаева

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Кинетика развития структурных превращений в стали прослежена по спектрам термодесорбции (ТД) дейтерия и ТЕМ в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. Введение дейтерия в образцы осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ . В процессе имплантации ионов дейтерия дозой $5,1 \cdot 10^{17} D/cm^2$ при $T = 295 K$ происходит образование большого числа хаотически распределенных дислокаций, мелких выделений, отдельных упорядоченных скоплений. Микроструктура стали облученной дозой $1,68 \cdot 10^{18} D/cm^2$ выявляет наличие высокой концентрации упорядоченных образований и равномерный ансамбль дислокаций. Основу образовавшейся структуры определяет наличие наноразмерных кристаллитов и разветвленная сеть межкристаллитных границ, основу которых составляет аморфное фазовое состояние. При температуре облучения 600 K структура из наноразмерных кристаллитов и развитой сетью межкристаллитных границ не формируется. При температуре облучения выше 295 K в спектре ТД дейтерия четко наблюдается протяженная область десорбции дейтерия в диапазоне температур 450–1200 K, обусловленная формированием локальных структурных выделений вызванных сегрегацией компонент стали. Определена концентрация удерживаемого дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения.

Введение

Изучение закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур и давлений, по-прежнему, является актуальной задачей физического материаловедения как с научной, так и прикладной точек зрения. Накопление водорода в конструкционных и функциональных материалах является чрезвычайно опасным явлением, которое ведет к водородной деградации материалов и возможным непредвиденным разрушениям оборудования. Деградация материалов усиливается вследствие взаимодействия водорода со всем спектром дефектов кристаллической структуры твердого тела: примесями внедрения и замещения, вакансиями и их комплексами, дислокациями и их скоплениями, границами субзерен и зерен, фазовыми составляющими и т. д. Температурные, механические, радиационные и имплантационные влияния вызывают в металлах, сплавах и сталях дополнительные перманентные структурные изменения: индуцированные фазовые превращения, увеличение плотности дислокаций и вакансий, образование пор. Все это усиливает накопление водорода и ведет к потере пластичности, а в дальнейшем к разрушению.

Аустенитная коррозионно-стойкая сталь рассматривается как перспективный материал для первой стенки термоядерного реактора, используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. Широкое использование аустенитных коррозионно-стойких сталей как конструкционных материалов элементов реакторов деления и синтеза требует детальных знаний об их поведении в условиях радиационного влияния, накопления газовых примесей и, прежде всего, изотопов водорода. К сожалению, несмотря на необходимость и важность систематических исследования поведения изотопов водорода в сталях, этим исследованиям уделено недостаточно внимания.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Наряду с определением температурных диапазонов удержания и выделения внедренного водорода, определения термоактивационных параметров, установления количественных характеристик эмиссии-реэмиссии водорода, метод ТДС показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми превращениями в системах металл-водород, что и было успешно реализовано в изучении кинетики образования и распада гидридных фаз в системах Pd-D [1], Ti-D [2].

В серии статей представлены результаты исследования структурных изменений, индуцированных ионно-имплантированным дейтерием, в зависимости от дозы имплантированного дейтерия при разных температурах облучения аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T. В настоящем сообщении представлена третья часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием в диапазоне температур 380–900 К. Первая и вторая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температурах 295 К (I) и 100 К (II) были представлены, на конференциях IHISM-2012 [3, 4] и IHISM-2014 [5, 6].

Экспериментальная процедура

Исследовались образцы аустенитной стали X18H10T. Введение дейтерия в образцы осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергии 24 кэВ плотностью тока $2-5 \text{ мкА/см}^2$ в интервале доз $1 \cdot 10^{15} - 5 \cdot 10^{18} \text{ ат. D/см}^2$ при температурах $T \geq RT$ (295, 380, 420, 480, 600, 900 К). Имплантированные образцы подвергались нагреву непосредственно после выключения ионного пучка со скоростью $3,5-5 \text{ К/с}$ до температуры 1700 К с одновременной регистрацией спектра десорбции ионов D_2^+ (4 а.е.м.). Кинетика развития структурных превращений в стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. Исследование структуры проводилось с помощью электронной микроскопии (ТЕМ) на просвет при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Результаты и их обсуждение

Спектры термодесорбции дейтерия

Из анализа вида спектра термодесорбции дейтерия для дозы $3,6 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^2$ в зависимости от температуры облучения следует, что в спектре ТД присутствует низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$ (см. рис. 1). Эту широкую по температурной шкале область десорбции дейтерия можно рассматривать как набор нескольких близкорасположенных пиков ТД дейтерия.

Для сравнения на рис. 1,а приведен спектр ТД дейтерия для образца, облученного при температуре 295 К, который ранее был представлен в работе [3]. В этом спектре ТД дейтерия наблюдается две четкие области десорбции дейтерия: первая, наиболее интенсивная, с температурой максимума при температуре $\sim 380 \text{ К}$ и вторая – низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$.

В спектре ТД дейтерия стали 12Х18Н0Т, облученной при температуре 380 К (рис. 1,б) наблюдается только низкоинтенсивная, широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается вплоть до температуры $\sim 1200 \text{ К}$. При этом четко просматриваются что эта широкая по температурной шкале область десорбции дейтерия состоит из трех пиков с температурами максимумов 480, 700 и 1020 К. Наличие этих пиков в спектре ТД свидетельствует, что в процессе имплантации дейтерия в стали 12Х18Н10Т сформировались локальные структурные образования из компонент стали.

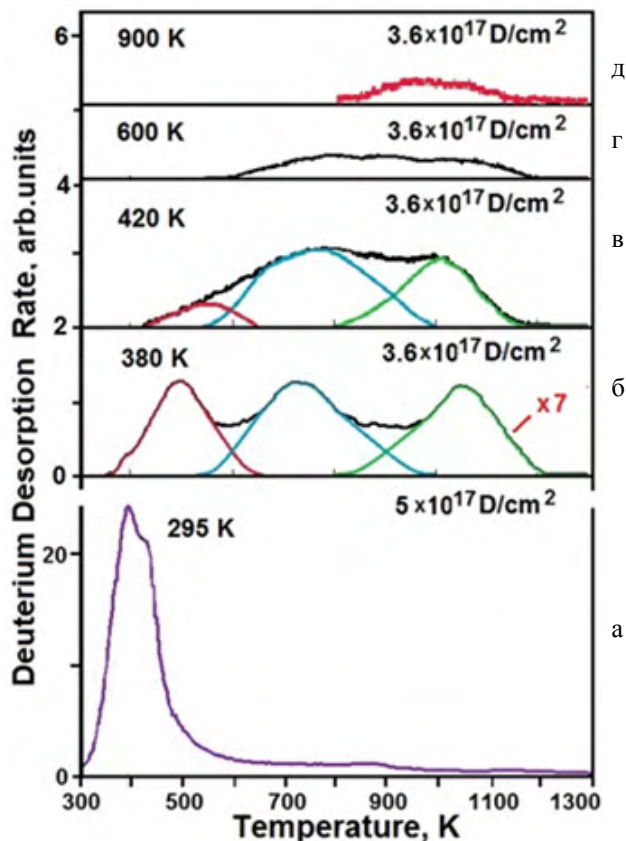


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали 12X18N10Т, имплантированных дейтерием при температурах 295, 380, 420, 600, 900 К. Доза $3,6 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$

Такой вывод сделан нами на основе полученных данных в работах [7–9], в которых показано, что имплантация ионов азота, кислорода, углерода, гелия может приводить к образованию таких локальных структур, как нитриды, карбиды, наличие которых в спектрах ТД дейтерия проявляется в виде появления дополнительных температурных диапазонов десорбции дейтерия (диагностика водородом).

При дальнейшем увеличении температуры облучения уменьшается как количество удерживаемого дейтерия, так и температурный диапазон десорбции дейтерия.

Одной из компонент стали, которая способна стимулировать образование локальных структур, может быть углерод. Основанием для такого предположения могут служить данные о поведении углерода в никеле [9]. В этой работе показано, что при нагреве никеля, который не образует, химических соединений с углеродом, углерод диффундирует на границы кристаллитов. Вполне логично, что поведение углерода в аустенитной коррозионной стали аналогичен поведению углерода в никеле. На этом основании можно сделать

вывод, что облучение стали дейтерием может стимулировать образование локальных структур из компонент стали и углерода.

Для оценки возможности образования локальной структуры из компонент стали и углерода проведены исследования спектров ТД дейтерия из сталей с различным содержанием углерода: 12X18H10T (0.12 вес.%C) и 08X18H10T (0.08 вес.%C).

Спектры ТД дейтерия из этих сталей, облученных при температурах 295 и 900 К представлены на рис. 2 и 3.

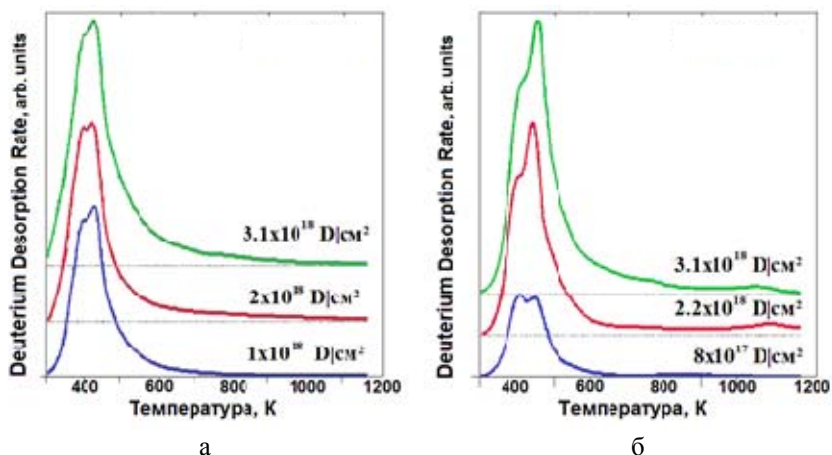


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали: а – 08X18H10T; б – 12X18H10T, имплантированных при $T_{\text{обл}} = 295$ К

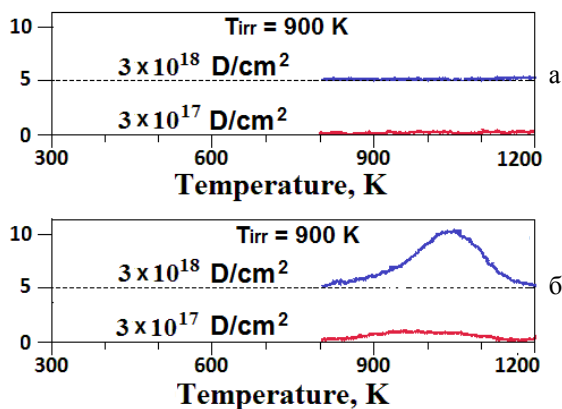


Рис. 3. Спектры ТД дейтерия из образцов стали: а – 08X18H10T; б – 12X18H10T, имплантированных при $T_{\text{обл}} = 900$ К

Как видно из ТД спектров дейтерия, в аустенитной стали с пониженной концентрацией углерода (0,08 вес.%C) отсутствует самый высокотемпературный участок спектра – дополнительный пик с температурой максимума 1020 К. В то же время, в случае облучения стали, содержащей повышенную концен-

трацию углерода – 0,12 вес.%С (12Х18Н10Т), наблюдается образование локальной структуры, которая в спектрах ТД дейтерия регистрируется дополнительным пиком с температурой максимума 1020 К. На основе полученных данных сделан вывод, что углерод имеющийся в стали 12Х18Н10Т стимулирует сегрегацию компонент стали и образование локальной структуры.

Влияние температуры облучения на микроструктурные изменения стали

Исходные образцы имеют характерный для аустенитной коррозионно-стойкой стали вид с крупными кристаллитами, чистыми зёрнами и разбросанными по образцу случайно распределёнными включениями (рис. 4,а).

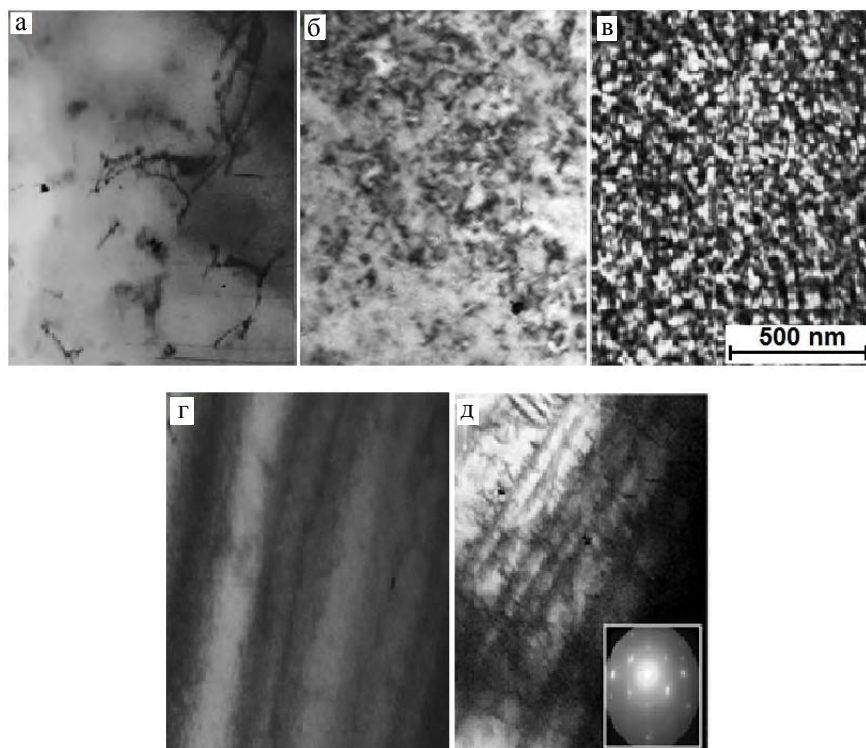


Рис. 4. Структура стали Х18Н10Т исходная (а); после облучения ионами дейтерия при температуре 295 К дозой $5,1 \cdot 10^{17}$ D/cm² (б), 295 К дозой $1,33 \cdot 10^{18}$ D/cm² (в), 600 К дозой $1,33 \cdot 10^{18}$ D/cm² (г), 100 К дозой $8,2 \cdot 10^{18}$ D/cm (д). Увеличение 90 000

Микроструктура стали, облученной ионами дейтерия при температуре 295 К дозой $5,1 \cdot 10^{17}$ D/cm² представлена на рис. 4,б. Видно, что имплантация дейтерия стимулирует образование большого числа хаотически распределённых дислокаций, мелких выделений, отдельных упорядоченных скоплений со средней скалярной плотностью по объёму $\rho = 5 \cdot 10^{10}$ см⁻². Микроструктура

стали облученной ионами дейтерия дозой $1,68 \cdot 10^{18}$ D/cm² при температуре 295 К выявляет наличие высокой концентрации упорядоченных образований (наноразмерные кристаллиты) и равномерный ансамбль дислокаций с плотностью $\rho = 7 \cdot 10^{10}$ см⁻². Фактически основу образовавшейся структуры определяет наличие наноразмерных кристаллитов и разветвленная сеть межкристаллитных границ, основу которых составляет аморфное фазовое состояние (рис. 4,б). Подчеркнем, что в результате радиационно-индуцированного воздействия в присутствии дейтерия в стали образовалась структура, которая проявляет устойчивость по отношению к воздействию имплантации ионов дейтерия. При этом почти полностью уменьшает накопление вновь имплантируемого дейтерия. В структуре стали, облученной ионами дейтерия при температуре 600 К не формируется структура из наноразмерных кристаллитов и развитой сетью межкристаллитных границ (см рис. 4,з).

Как видно из рис. 4,д, в поверхностном слое стали облученной ионами дейтерия при $T_{\text{обл.}} = 100$ К дозой присутствуют характерные для мартенситных превращений аустенит, иглы α -мартенсита и ϵ -прослойки, наличие которых свидетельствует о прошедших сдвиговых полиморфных превращениях, которые реализуются через промежуточную ϵ -ГПУ фазу: $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ [5].

Зависимость количества десорбируемого (удерживаемого) дейтерия от температуры и дозы облучения

Используя спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18N10T, облученных различными дозами ионов дейтерия и при разных температурах, построены зависимости общего количества дейтерия $C(F)$, десорбированного из образцов, от дозы облучения F . Эти зависимости представлены на рис. 5. Суммарное количество дейтерия, выделившегося из образца, определяли по площади, лежащей под кривой газовыделения. Оценки концентрации имплантированного дейтерия выполнены с учетом количества атомов металла в имплантационном слое, и количества десорбированного дейтерия. При этом считалось, что имплантированный дейтерий имеет низкую диффузионную подвижность в стали, охлажденной до $T = 100$ К, и практически весь находится в имплантационном слое. Результаты оценки показали, что наибольшая концентрация дейтерия в стали получена при наиболее низкой температуре облучения (при $T_{\text{обл.}} = 100$ К) и соответствует соотношению $C = 1$ ат.Д/ат.мет. Отметим, что при этой температуре и концентрациях $C \geq 0,5$ ат.Д/ат.мет в стали образуются две гидридные фазы [5].

При температуре облучения ~ 295 К (RT), в области низких имплантационных доз концентрация накапливаемого дейтерия равна 2,5–3 ат.%. Дальнейшее увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается появлением и ростом интенсивности высокотемпературного участка в спектре термодесорбции дейтерия с центром тяжести в диапазоне температур 430–450 К. Отметим, что в наших экспериментах важной отличительной особенностью облучения образцов ионами дейтерия является одновременное воздействие радиационного и внедрение атомов дейтерия. Атомы дейтерия, обладая высо-

кой диффузионной подвижность оказывают существенное влияние на сдерживание от рекомбинации дефектов Френкеля путем образования комплексов вакансия-водород и, соответственно, межузельный атом металла-водород. Эта особенность способствует формированию локальных структур из компонент стали. В спектрах ТД дейтерия это проявляется появлением и ростом интенсивности высокотемпературного участка. Суммарная концентрация накопившегося дейтерия в области средних имплантационных доз составляет 7–8 ат.% [3]. Увеличение температуры облучения сопровождается снижением концентрации удерживаемого дейтерия до величины ~ 1 ат.% при температурах 420–600 К.

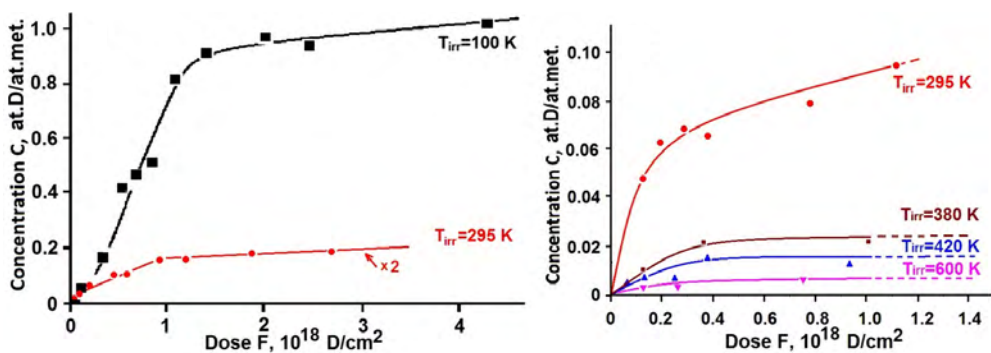


Рис. 5. Зависимость количества десорбируемого дейтерия от дозы облучения для стали X18N10T, имплантируемой дейтерием при разных температурах

Выводы

При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали X18N10T дейтерием с помощью ионной имплантации происходят структурно-фазовые изменения и эти изменения имеют зависимость как от температуры стали так и от дозы имплантированного дейтерия.

Определена концентрация удерживаемого дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и температуры облучения. При температуре облучения 295 К суммарная концентрация накопившегося дейтерия в области средних доз имплантационных составляет 7–8 ат.%. Увеличение температуры облучения до 600 К сопровождается снижением концентрации удерживаемого дейтерия до ~ 1 ат.%.

Наибольшая концентрация дейтерия в стали получена при наиболее низкой температуре облучения (при $T_{\text{обл.}} = 100$ К) и соответствует соотношению $C = 1$ ат.D/ат.мет. При этой температуре и концентрациях $C \geq 0,5$ ат.D/ат.мет в стали образуются две гидридные фазы.

Список литературы

1. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. *Phys. Lett.*, 2001, vol. 287A, p. 175–182.
2. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Сборник докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-04» г. Саров, 12–17 апреля 2004 г., Саров, Россия, 2005, с. 34–49.
3. Кулиш В. Г., Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Неклюдов И. М., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 1. Облучение при 295 К. Сборник докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'12 Junior)», Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012, Саров, Россия, 2013, с. 47–61.
4. Morozov O., Zhurba V., Neklyudov I., Mats O., Progoiaieva V., Boshko V. Structural Transformations in Austenitic Stainless Steel Induced by Deuterium Implantation: Irradiation at 295 K. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11:44 (13pp).
5. Морозов А. Н., Журба В. И., Неклюдов И. М., Мац А. В., Рудь А. Д., Черняк Н. А., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 2. Облучение при 100 К. Сборник докладов 5-й Международной Конференции и 9-й Международной школы молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'14», Саров, Россия, 07–11 июля 2014, Саров 2015, с. 178–195.
6. Morozov O., Zhurba V., Neklyudov I., Mats O., Rud A., Chernyak N., Progoiaieva V. Structural transformations in austenitic stainless steel induced by deuterium implantation: irradiation at 100 K. *Nanoscale Research Letters*, 2015, vol. 10, 154 (10pp).
7. Neklyudov I. M., Morozov O. M., Kulish V. G., Zhurba V. I., Khaimovich P. A., Galitskiy A. G. Hydrogen diagnostics of structural states in 18Cr10NiTi steel. *Journal of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 1192–1195.
8. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Брык В. В., Журба В. И. О высокотемпературной компоненте газовой выделения водорода из хромистой и аустенитной Cr-Ni сталей. *ФХОМ*, 2003. № 1, с. 29–32.
9. Morozov O. M., Neklyudov I. M. Structural Transformations in Ni at the Implantation C+ Ions. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2014, vol. 3, N 1, 01NTF07 (4pp).

Structural transformations in austenitic stainless steel induced by deuterium implantation part 3: irradiation at elevated temperatures ($T \geq RT$)

O. M. Morozov, V. I. Zhurba, O. V. Mats, V. O. Progolaieva

National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology», Kharkiv, Ukraine
morozov@kipt.kharkov.ua

The kinetics of structural transformations development in austenitic stainless steel has been traced with the use of deuterium thermal desorption (TD) spectra, and transmission electron microscopy data versus the implanted deuterium dose and the irradiation temperature. Deuterium introduction into the samples was realized through implantation of ions at elevated temperatures ($T \geq RT$).

During deuterium ion implantation to a dose of $5,1 \cdot 10^{17}$ D/cm² at $T = 295$ K, there occurs the formation of a great number of chaotically distributed dislocations, small precipitates, some ordered segregations with an average scalar volume density $\rho = 5 \cdot 10^{10}$ cm⁻². The microstructure of steel exposed to $1,68 \cdot 10^{18}$ D/cm² exhibits a high concentration of ordered formations (nanosized crystallites) and a uniform ensemble of dislocations with $\rho = 7 \cdot 10^{10}$ cm⁻². Actually, the basis for the newly formed structure is governed by the presence of nanosized crystallites and the multibranch network of intercrystalline boundaries based on the amorphous phase state. At irradiation temperature of 600 K, the structure consisting of nanosized crystallites and the developed network of intercrystalline interfaces is not formed. At $T > 295$ K (450 to 1200 K), the TD spectrum of deuterium clearly shows the extended region of deuterium desorption due to the formation of local structural precipitates caused by segregation of steel components.

The concentration of retained deuterium has been determined versus the implanted deuterium dose and the irradiation temperature.