

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ ГЕЛИЯ В ОЦК И ГЦК МАТЕРИАЛЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА

М. С. Стальцов, И. И. Чернов, Б. А. Калинин, С. Ю. Бинюкова, Чжи Зин У

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
m.staltsov@gmail.com

Методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) изучено влияние углерода на захват и выделение ионно-внедренного дейтерия в модельных ГЦК (Ni с 0...0,1 мас. % C) и ОЦК (Fe с 0...0,4 мас. % C) сплавах и реакторных сталях 09X16H15M3B и 12X13M2BFР, имплантированных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ до флюенсов $(0,1-50) \cdot 10^{21}$ ион/м² при 100 и 280 К, а также эффективность гелиевых пузырьков разного типа как ловушек для водорода в ферритно-мартенситной стали 16X12MBCФБАР и аустенитной стали X18H10T.

Введение

В конструкционных материалах активной зоны реакторов на быстрых нейтронах и, особенно, первой стенки и других узлов разрядной камеры реакторов синтеза, наряду с высокой степенью радиационных повреждений структуры будет происходить накопление значительных количеств гелия и водорода, которые образуются в результате различных ядерных реакций при бомбардировке нейтронами, а также могут быть внедрены непосредственно излучением из плазмы в термоядерных реакторах (ТЯР).

Гелий и водород оказывают существенное влияние на радиационную повреждаемость материалов и часто могут быть причиной катастрофического ухудшения свойств и сокращения срока службы конструктивных элементов ядерных реакторов и ТЯР [1–3]. В связи с этим поведению газовых примесей в реакторных материалах уделяется большое внимание [4]. Изучение структуры и свойств материалов, содержащих гелий и водород, выявило ряд особенностей и определенных закономерностей. К таким эффектам относятся: влияние на радиационное распухание, высокотемпературное и низкотемпературное радиационное упрочнение и охрупчивание, радиационно-ускоренную ползучесть, эрозию поверхности материалов первой стенки ТЯР из-за ионного распыления и блистеринг-эффекта, изменение энергетического баланса термоядерной плазмы при выделении «холодного» газа из первой стенки в разрядную камеру реактора и др.

Для прогнозирования работоспособности материалов в условиях накопления значительных концентраций трансмутационных или внедренных из внешней среды газов недостаточно знать только влияние их на радиационные эффекты, но требуются сведения о поведении самих газов в зависимости от различных внутренних и внешних факторов, в частности, от химического состава, который оказывают существенное, а часто решающее влияние на радиационные эффекты в твердых телах [1–3].

Водород, имея очень высокую подвижность в металлах, может быть захвачен лишь на дефектах кристаллической решетки, каковыми могут являться примесные атомы, сильно искажающие решетку, границы раздела различных включений и частиц вторичных выделений с матрицей, вакансионные поры, гелиевые пузырьки и т. д. [5].

В этой связи целью настоящей работы явилось выявление закономерностей поведения водорода в зависимости от содержания углерода, являющегося основным легирующим элементом реакторных сталей и сплавов, в металлах и сплавах различных кристаллических систем, и эффективности гелиевых пузырьков как ловушек для водорода

Методика испытаний

С целью выявления роли углерода в поведении водорода были приготовлены высокочистые модельные сплавы с ГЦК и ОЦК кристаллическими решетками на основе никеля (99,99 %) и армко-железа. Сплавы были закалены в воду после выдержки при 1000 °С в течение 5 ч в кварцевых ампулах в вакууме 10^{-3} Па. Содержание углерода в сплавах на основе никеля и железа лях контролировалось с помощью экспресс-анализаторов на углерод АН-7529 (в диапазоне измеряемых массовых долей углерода от 0,03 до 9,999 %) и АН-7560 (от 0,001 до 0,1 % С). Предел допускаемого основного абсолютного среднего квадратичного отклонения (СКО) результатов анализов, характеризующего сходимость показаний анализаторов, соответствовал значениям, вычисляемым по формулам:

$$\text{для АН-7529: } S_N = \pm (0,005 \bar{N} + 0,0025 \% \text{ С}), \quad (1)$$

$$\text{для АН-7560: } S_N = \pm (0,005 \bar{N} + 0,0005 \% \text{ С}). \quad (2)$$

Кроме модельных сплавов в исследованиях были использованы конструкционные коррозионно-стойкие стали аустенитного (09X16H15M3B – ЭИ-847 и X18H10T) и ферритно-мартенситного (12X13M2БФР – ЭП-450 и 16X12MBCФБАР – ЭП-900) классов.

Электролитически полированные образцы облучены ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ до флюенсов $(0,1-50) \cdot 10^{21}$ ион/ m^2 при 100 и 280 К. Образцы сталей ЭП-900 и X18H10T облучены ионами He^+ энергией 40 кэВ до флюенса $5 \cdot 10^{20} m^{-2}$ в интервале 290–900 К для создания различной микроструктуры, а затем при комнатной температуре имплантированы ионами H^+ с энергией 25 кэВ до флюенса $5 \cdot 10^{20} m^{-2}$ с тем же проективным пробегом, что и у ионов гелия.

Парциальное давление дейтерия в районе мишени регистрировалось датчиком от течеискателя ПТИ-7 и одновременно масс-спектрометром МХ-7304. Измерения проводились как во время облучения (кривые обратного газовыделения), так и при равномерном прогреве после облучения (термодесорбционные спектры).

Микроструктура образцов, облученных ионами He^+ , изучена с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2000EX (Япония), содержание водорода определена методом восстановительного плавления в вакууме с использованием газоанализатора модели RH-402 фирмы «Лесо» (США).

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дозовые зависимости коэффициента ре-эмиссии дейтерия из сплавов Ni-C, Fe-C и сталей.

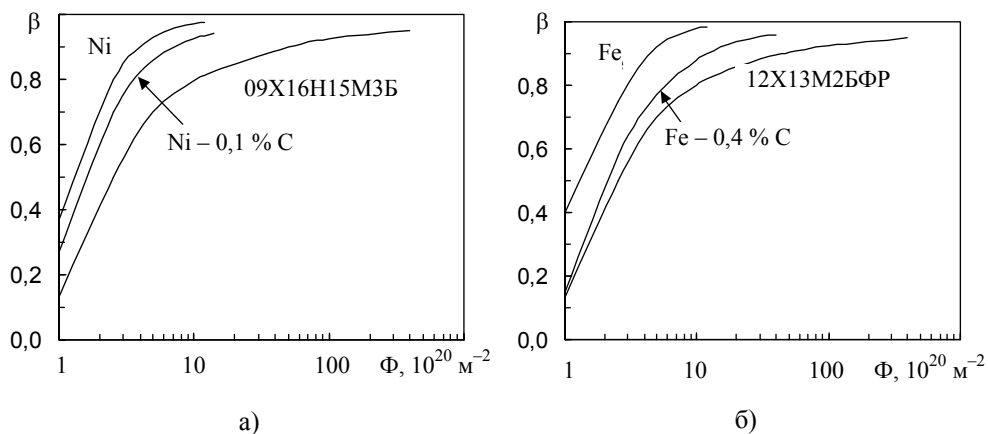


Рис. 1. Дозовые зависимости коэффициента ре-эмиссии дейтерия из ГЦК (а) и ОЦК (б) материалов при облучении ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 280 К

Из приведенных зависимостей следует, что в присутствии углерода заметно увеличивается количество захваченного дейтерия по сравнению с чистым металлом при одинаковых флюенсах ионов. При концентрации углерода $N_C < 0,01\%$ влияние углерода на ре-эмиссию дейтерия в пределах погрешности измерения не зарегистрировано. При высоких N_C коэффициенты ре-эмиссии β из чистых металлов и сплавов с углеродом в интервале флюенсов до $\sim 10^{21} \text{ м}^{-2}$ отличаются значительно, в частности, ре-эмиссия из сплава Fe – 0,4% C на 20% меньше, чем из сплава Fe – 0,004% C. (см. рис. 1, б). Влияние углерода заметно и в сплавах Ni-C (см. рис. 1, а). Однако при высоких флюенсах (более 10^{21} м^{-2}) коэффициент ре-эмиссии близок к единице для обоих видов материалов и не зависит от содержания углерода. В сталях β значительно меньше, чем в модельных сплавах, и выходит на насыщение лишь при больших флюенсах - порядка 10^{22} м^{-2} .

Типичные спектры термодесорбции дейтерия из модельных сплавов систем Ni-C, Fe-C, аустенитной стали типа 16–15 и ферритно-мартенситной стали типа X13 приведены на рис. 2. Из сравнительного анализа спектров можно заметить ряд особенностей.

1. При температуре облучения $T_{\text{обл}} = 100 \text{ К}$ углерод сдвигает температуру пиков ТДС в область более высоких температур, причем количество захваченных частиц почти не изменяется см. (рис. 2, а, б).

2. При $T_{\text{обл}} = 280 \text{ К}$ количество захваченного дейтерия существенно возрастает с увеличением N_C , причем максимальное количество газа захватывается в конструкционных сталях (рис. 2, в, г).

3. В сплавах Ni-C при 280 К влияние углерода на положение пиков ТДС незначительно, спектры простые (рис. 2, в), в то время как в ОЦК сплавах наблюдаются спектры ТДС со множеством пиков (рис. 2, г).

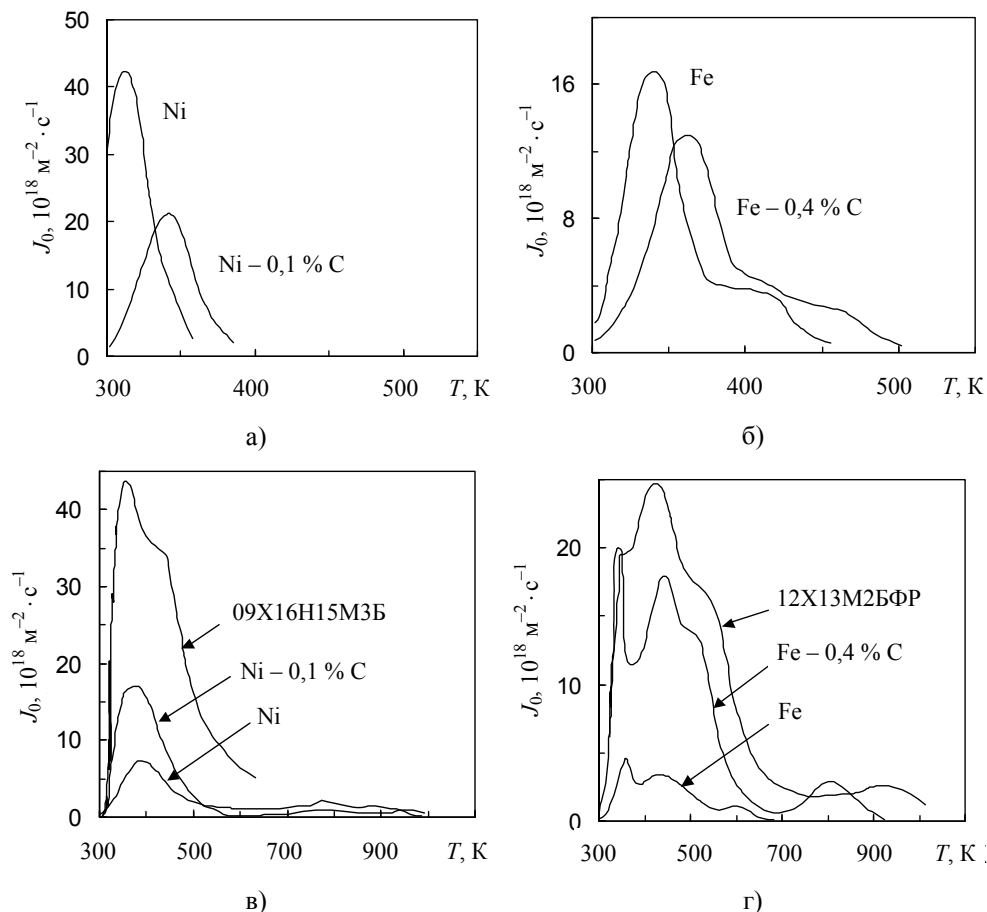


Рис. 2. Спектры ТДС дейтерия из ГЦК и ОЦК материалов, облученных ионами D_2^+ с энергией 15 кэВ при 100 К до $\Phi = 10^{19} \text{ M}^{-2}$ (а, б) и 280 К до $\Phi = 3,7 \cdot 10^{21} \text{ M}^{-2}$ (в, г), снятые при нагреве со скоростью $\alpha = 5,6 \text{ K/c}$

По известной методике [6] вычислено (рис. 3), что в системе Ni-C повышение содержания углерода от 0,01 до 0,1 % приводит к увеличению энергии активации газовыделения от 0,45 до 0,55 эВ. В сплавах Fe-C изменение N_C от 0,004 до 0,4 % почти не влияет на энергию активации газовыделения ($E \approx 0,68 \text{ эВ}$), но уменьшается предэкспоненциальный фактор, о чем можно судить по сдвигу зависимости $\ln(\alpha T_m^{-2})$ от $(1/T_m)$ при неизменном угле наклона прямой (рис. 4).

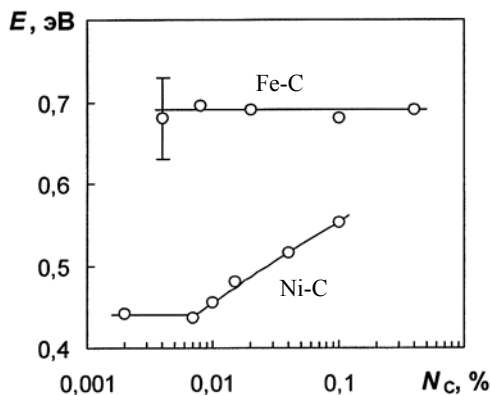


Рис. 3. Энергия активации выделения дейтерия из сплавов Ni-C и Fe-C, облученных ионами D_2^{++} с $E = 15$ кэВ при 280 К до флюенса $3,7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$

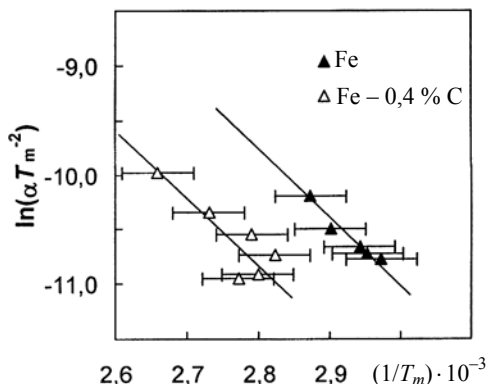


Рис. 4. Зависимость $\ln(\alpha T_m^{-2})$ от $(1/T_m)$ в сплавах Fe-C (α – скорость нагрева, T_m – температура пика газовыделения)

Отличительной особенностью спектров ТДС для ОЦК материалов при высоких флюенсах является существование высокотемпературных пиков газовыделения (рис. 2, г). Кроме того, после облучения сплавов Fe-C с различным содержанием углерода и ферритно-мартенситной стали 12Х13М2БФР до флюенсов $(4-5) \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$ одновременно с газовыделением молекулярного дейтерия в области высоких температур наблюдается изменение парциального давления газа с $M = 20$ (рис. 5).

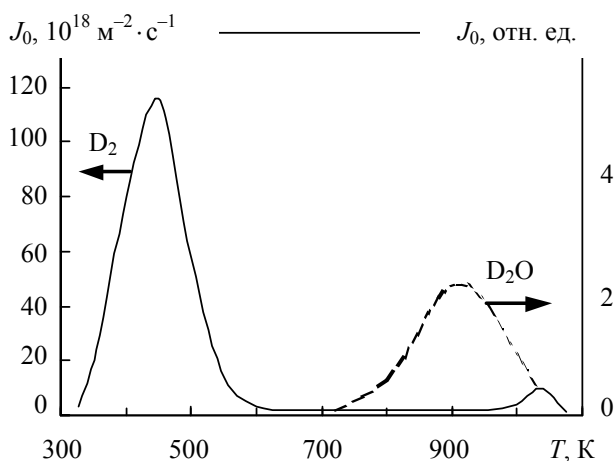


Рис. 5. Одновременно измеренные спектры ТДС D_2 и D_2O из стали 12Х13М2БФР, облученной ионами D_2^+ – 15 кэВ при 280 К до флюенса $4,2 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2}$, при скорости нагрева $\alpha = 5,5$ К/с

Были выполнены эксперименты для определения энергии активации для газовой выделения в высокотемпературном пике по методике, основанной на смещении пика ТДС при различных скоростях нагрева образца [7]. Найденное значение энергии активации газовой выделения составила $E = 4,2 \pm 0,8$ эВ, что в пределах ошибки измерений совпадает с энергией диссоциации молекул метана (3,7 эВ [8]).

Авторы работы [9] наблюдали высокотемпературный пик ТДС аустенитной стали при больших флюенсах и связывали его с диссоциацией молекул метана, образующихся в блистерах. Однако есть основание идентифицировать газ с $M = 20$ с D_2O [10]. При охлаждении камеры, окружающей мишень, или трубопровода между этой камерой и масс-спектрометром жидким азотом пик D_2O исчезал из-за вымораживания на стенках. Одновременно исчезал и пик D_2 . Это свидетельствует о том, что высокотемпературное газовыделение из железа и ферритно-мартенситной стали происходит не в виде D_2 , а в виде D_2O (сигнал D_2 появляется при диссоциации молекулы D_2O электронным ударом в масс-спектрометре).

Было обнаружено, что после облучения образцов железа и ферритно-мартенситной стали толщиной 0,2 мм ионами с пробегом порядка 100 нм след от пучка диаметром 3 мм, которым проводилось облучение, виден как на облучаемой, так и на обратной необлучаемой стороне образца. Характер рельефа поверхности, наблюдаемый в электронном микроскопе, был одинаковым с обеих сторон в пределах пятна и существенно отличался от рельефа за пределами этой области. Можно предположить, что появление D_2O в ТДС исследованиях происходит в результате диффузии дейтерия из зоны внедрения к обратной стороне образца с последующим восстановлением тонкого слоя оксида на ней. В экспериментах, в которых на обратной стороне создавался толстый слой оксида, выделение D_2O не наблюдалось, так как подвижность молекул D_2O в оксидном слое мала. Напыление тонкой пленки титана на необлучаемую сторону мишени также приводило к исчезновению высокотемпературного пика ТДС. Раскисление тонкого оксидного слоя дейтерием, подходящим к нему из объема образца, приводило к формированию неупорядоченной, сильно рельефной структуры поверхности, наблюдаемой в растровом микроскопе.

Высокотемпературная стадия газовой выделения наблюдается при температуре облучения 280–300 К. Она исчезает при увеличении температуры облучения до 350–400 К, но оказывается устойчивой к нагреву после облучения. Уменьшение выделения D_2O с обратной стороны при увеличении температуры во время облучения связано с тем, что при 350–400 К начинается интенсивное выделение D_2 с входной стороны в процессе облучения, что приводит к резкому уменьшению диффузии дейтерия к обратной стороне мишени и уменьшению выхода D_2O . Облучаемая сторона в результате бомбардировки не содержит большого количества оксидов (из-за ионной очистки поверхности распылением), поэтому образование D_2O на ней не происходит.

Как отмечено выше, водород может быть захвачен атомами углерода, сильно искажающими кристаллическую решетку металлов [3]. Из приведенных результатов видно, что влияние углерода на захват и выделение дейтерия

в сплавах существенно лишь при небольших флюенсах ($< 10^{19} - 10^{20} \text{ м}^{-2}$) и почти отсутствует при флюенсах выше 10^{21} м^{-2} . Это свидетельствует о насыщаемости ловушек при больших концентрациях внедряемого дейтерия. Кроме того, в сплавах Ni-C и Fe-C, облученных при низкой температуре (100 К), углерод сдвигает пики ТДС в область более высоких температур (см. рис. 2, а, б), а при облучении при 280 К увеличивает лишь интенсивность пиков газовой выделенности при неизменном положении температуры пика (см. рис. 2, в, г). Это дает основание утверждать, что атомы углерода как ловушки для дейтерия активны при низких температурах. Наряду с этим в сплавах Ni-C наличие углерода приводит к возрастанию энергии активации газовой выделенности, что свидетельствует о том, что в ГЦК решетке никеля атомы углерода являются более сильными ловушками для внедренного дейтерия, чем в ОЦК решетке железа, так как энергия активации газовой выделенности из сплавов Fe-C не изменяется с увеличением концентрации углерода, хотя по абсолютной величине она выше ($\sim 0,7 \text{ эВ}$), чем энергия активации газовой выделенности из сплавов Ni-C (0,45–0,55 эВ).

Отличие сплавов Fe-C от сплавов Ni-C заключается в том, что в первых при $N_C > 0,01 \%$ присутствуют частицы второй фазы (цементита Fe_3C) [3]. При нагреве облученных образцов дейтерий выходит как в окружающую среду через внешнюю поверхность образцов, так и на границы второй фазы, откуда он начинает выделяться при превышении некоторого критического давления (обратное растворение в матрице и диффузия к поверхности), для чего требуется повышение температуры. Эти факторы, по-видимому, являются причиной сдвига температуры газовой выделенности в сплавах Fe-C в область более высоких температур при высокой концентрации углерода и образования более сложных спектров ТДС (рис. 2, б, г).

Таблица

Содержание водорода в сталях ЭП-900 и X18Н10Т, облученных ионами He^+ при разной температуре, и дополнительно имплантированных ионами H^+

Материал	$T_{\text{обл.}}, \text{ К}$	Характер гелиевых пузырьков	Массовая доля водорода, $10^{-4} \%$
ЭП-900	570	Гелий-вакансионные комплексы	14
	690	Мельчайшие сверхравновесные пузырьки	7,7
	770	Средние сверхравновесные пузырьки	8,2
	900	Крупные доравновесные пузырьки	9,8
X18Н10Т	570	Гелий-вакансионные комплексы (возможно мельчайшие сверхравновесные пузырьки)	18,9
	690	Мельчайшие сверхравновесные пузырьки	20,5
	770	Средние сверхравновесные пузырьки	23,4
	900	Крупные доравновесные пузырьки	38,8

Из таблицы видно, что в аустенитной стали X18Н10Т с предварительно созданной гелиевой пористостью удерживается гораздо больше водорода, чем в ферритно-мартенситной стали ЭП-900, причем с увеличением температуры

облучения He^+ , т. е. при снижении давления гелия в пузырьках, количество захваченного водорода заметно возрастает. В стали ЭП-900 пузырьки преимущественно формируются и растут на дислокациях и узлах дислокационных сплетений (рис. 6, а) в отличие от стали X18H10T, в которой пузырьки образуются гомогенно в матрице. (рис. 6, б).

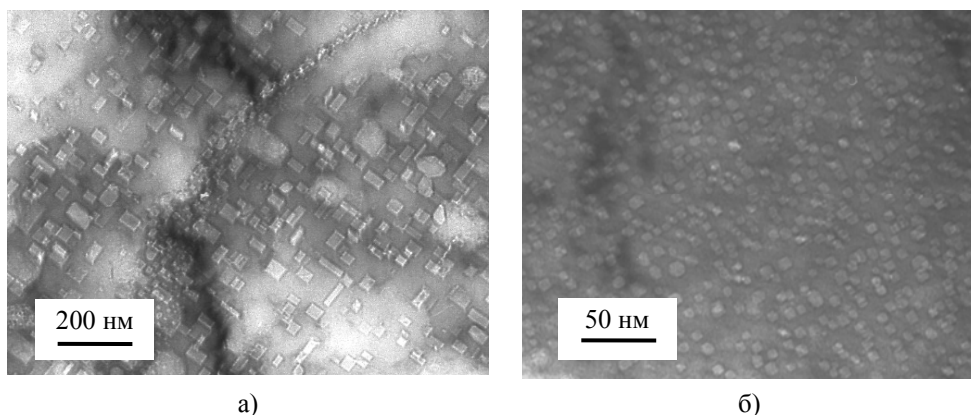


Рис. 6. Микроструктура ферритно-мартенситной стали ЭП-900 (а) и аустенитной стали X18H10T (б) после облучения ионами He^+ с энергией 40 кэВ до флюенса $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при 900 К

Такие особенности развития пористости в сталях разного класса могут являться основной причиной того, что в стали с ОЦК решеткой гелиевые пузырьки не являются эффективными ловушками для водорода, поскольку даже захваченные пузырьками атомы водорода могут легко выходить из образца по дислокациям и взаимосвязанным цепочкам пузырьков [11]. Это не противоречит известным данным о том, что гелиевые пузырьки могут удерживать водород, поскольку в своем большинстве результаты получены для аустенитных материалов [12].

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)»

Список литературы

1. Зеленский В. Ф., Неклюдов И. М., Черняева Т. П. Радиационные дефекты и набухание металлов. Киев: Наукова думка, 1988. С. 294.
2. Залужный А. Г., Сокурский Ю. Н., Тебус В. Н. Гелий в реакторных материалах. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 224.
3. Калинин Б. А., Платонов П. А., Чернов И. И., Штромбах Я. И. Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. Конструкционные материалы ядерной техники. М.: Изд-во МИФИ, 2008. С. 672.
4. Proc. of the 10–13th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials // J. Nucl. Mater. 2002. Vol. 307–311. 2004. Vol. 329–333. 2007. Vol. 367–370. 2009. Vol. 386–388.
5. Чернов И. И., Калинин Б. А., Стальцов М. С. Особенности поведения водорода в реакторных материалах // В сб.: Доклады IV Международной конферен-

- ции и VI Международной школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM'10). Воронеж, 05–10 июля 2010 года. Саров, 2011.
6. Писарев А. А., Бандурко В. В., Цыплаков В. Н. Определение энергии активации газовой выделению ионно-внедренного дейтерия из нержавеющей стали // Атомная энергия. 1987. Т. 62. Вып. 1. С. 28–30.
7. Чернов И. И., Калинин Б. А. Поведение гелия в конструкционных материалах ядерных и термоядерных реакторов / Учебное пособие. М.: Изд-во МИФИ, 2005. С. 60.
8. Кикоин И. Н. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. С. 425.
9. Жолнин А. Г., Залужный А. Г., Калинин Б. А., Польский В. Н. Состав газа в блистерах, образующихся при воздействии водородной и дейтериевой плазмы на аустенитные стали // Атомная энергия. 1986. Т. 60. Вып. 5. С. 360–361.
10. Бандурко В. В., Писарев А. А., Чернов И. И. Влияние содержания углерода в никеле и железе на захват ионно-внедренного дейтерия // Изв. АН СССР. Сер.: Физическая, 1990. Т. 54, № 7. С. 1411–1413.
11. 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 // ВАНТ. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед. 1990. Вып. 1(52). С. 51–53.
12. Толстолицкая Г. Д., Ружицкий В. В., Копанец И. Е. и др. Влияние ионно-имплантированного гелия на удержание дейтерия в стали X18H10T // ВАНТ. Сер.: Физ. радиац. поврежд. и радиац. материаловед. 2004, № 3. С. 3–9.

INFLUENCE OF CARBON AND PRELIMINARY HELIUM IMPLANTATION ON HYDROGEN BEHAVIOR IN BCC AND FCC MATERIALS

M. S. Staltsov, I. I. Chernov, B. A. Kalin, S. Yu. Binyukova, Kyi Zin Oo

National Research Nuclear University «MEPhI»
m.staltsov@gmail.com

The influence of carbon on trapping and release of ion-implanted hydrogen in model FCC (Ni with 0...0,1 wt. % C) and BCC (Fe with 0...0,4 wt. % C) alloys and reactor steels 16Cr15Ni3MoNb and 13Cr2MoNbVB is studied by thermal desorption spectrometry (TDS). The samples were implanted by 15-keV D_2^+ ions up to fluences of $(0,1-50) \cdot 10^{21}$ ions/m² at 100 and 280 K. The effectiveness of helium bubbles of different types as traps for hydrogen in ferritic/martensitic steel EP-900 (12CrMoWSiVNbNB) and austenitic steel 18Cr10NiTi was also investigated.