

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ В НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ X18H10T

Г.Д.Толстоуцкая, И.М.Неклюдов, В.В.Ружицкий, И.Е.Копанец, В.И.Бендиков, С.А.Карпов

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г.Харьков, Украина

Досліджено особливості розподілу дейтерію, імплантованого в сталь X18H10T з енергією 6 кеВ до доз $2 \cdot 10^{17} \dots 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Отримані дані по захвату, утриманню, розподілу по глибині та термоактивованому виходу дейтерію в інтервалі температур опромінення 300...600 К та постімплантаційного відпалу 300...1500 К.

Исследованы особенности распределения дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T с энергией 6 кэВ до доз $2 \cdot 10^{17} \dots 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Получены данные по захвату, распределению по глубине, удержанию и термоактивированному выделению дейтерия в интервале температур облучения 300...600 К и постимплантационному отжига 300...1500 К.

Features of distribution of the deuterium implanted with energy of 6 keV in 18Cr10NiTi steel to doses in the range of $2 \cdot 10^{17} \dots 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ have been investigated. Data on the trapping, retention, depth distribution and thermoactivated release of the deuterium in the irradiation temperature range of 300...600 K and post implantation annealing in the range 300...1500 K were obtained.

Водородное охрупчивание является одним из факторов, снижающих эксплуатационные характеристики конструкционных материалов. Сейчас хорошо известно, что степень влияния водородного охрупчивания на материал тесно связана с концентрацией водорода. Деградация физико-механических свойств материала наблюдается уже при концентрациях водорода $\sim (1 \dots 5) \text{ артм}$ и усиливается с дальнейшим ростом его концентрации. Для разных типов энергетических установок и различных конструкционных материалов характерны разные уровни наработки атомов водорода от нескольких единиц до тысяч артм.

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. Кроме того, при исследованиях влияния ионно-имплантированных гелия и водорода на развитие микроструктуры конструкционных материалов необходимы знания о количестве этих примесей, их распределении по глубине и температурных интервалах удержания в материале.

В настоящей работе приведены результаты захвата, распределения по глубине, удержания и термоактивированного выделения ионно-имплантированного дейтерия из нержавеющей аустенитной стали X18H10T, используемой в качестве плакирующего покрытия корпуса реактора ВВЭР и материала внутрикорпусных устройств.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Для исследований были использованы образцы из стали X18H10T в виде полосок размером $20 \times 5 \times 0,1 \text{ мм}$.

Образцы предварительно подвергали электролитической полировке и отжигу при $T=1320 \text{ К}$ в течение 1ч. Облучение мишеней велось на установке АНТ при $T=300 \dots 600 \text{ К}$ пучком ионов D_2^+ (энергия $D^+=6 \text{ кэВ}$) с плотностью тока $j \sim 30 \text{ мкА/см}^2$. Дозы облучения варьировались в диапазоне $1 \cdot 10^{17} \dots 1 \cdot 10^{18} D_2^+ \text{ см}^{-2}$. Анализ состава газовой среды 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 ^3He 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 $4.5 \cdot 10^{-2} \text{ ст}$ (с погрешностью 3%) вдоль направления, образующего угол 157° по отношению к направлению падающего пучка. Толщина рабочей зоны детектора составляла $\sim 150 \text{ мкм}$. Перед детектором размещалась алюминиевая фольга толщиной 0.82 мм, достаточной, чтобы предотвратить доступ к детектору потока обратно-рассеянных 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 ^3He . 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 Вольтера первого рода:

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Концентрационные и температурные зависимости процессов накопления и выделения дейтерия были получены в широком интервале доз облучения от $1 \cdot 10^{15}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. В настоящей работе приведены результаты только одного цикла измерений, выполненного в основном при дозе облучения $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (таблица).

На рис. 1 приведена в качестве примера одна из экспериментально полученных энергетических зависимостей интегральных выходов протонов (маркеры Ж) и рассчитанный с помощью программы Helen по

Условия облучения и количество дейтерия в стали X18H10T, (D^+ , $E=6$ кэВ)

$D, \text{см}^{-2}$	$T_{\text{обл}}, \text{К}$	$T_{\text{отж}}, \text{К}$	$t_{\text{выд}}, \text{ч}$	Доп. обл.	Кол-во, см^{-2}
$2 \cdot 10^{17}$	300	-	3	-	$4,7 \cdot 10^{16}$
$2 \cdot 10^{17}$	300	-	240	-	$1,5 \cdot 10^{16}$
$2 \cdot 10^{18}$	560	-	-	-	$3,9 \cdot 10^{14}$
$2 \cdot 10^{17}$	300	700	-	-	$1,6 \cdot 10^{15}$
$2 \cdot 10^{17}$	300	-	3	He	$9,7 \cdot 10^{16}$
$2 \cdot 10^{17}$	300	-	528	He	$8,6 \cdot 10^{16}$
$2 \cdot 10^{17}$	300	700	-	He	$1,7 \cdot 10^{16}$
$2 \cdot 10^{18}$	560	-	-	He	$1,4 \cdot 10^{15}$

экспериментальным данным профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ в сталь X18H10T (маркеры Ж). Каждый из интегральных выходов был получен при одинаковом количестве натекающих зарядов - $6,2 \cdot 10^{12}$. Сплошная кривая (без маркеров) представляет выход протонов, вычисленный по найденной концентрации $C(x)$. Степень отклонения ее от эксперимен-

тальных данных (Ж) может служить характеристикой достоверности вычисленной зависимости $C(x)$.

Профиль концентрации представляет собой спадающую кривую с полушириной около 1000 \AA . В этой области сосредоточено ~70% внедренного дейтерия. Около 30% дейтерия равномерно распределено в слое с концентрацией ~0,001 ат.Д/ат.матрицы на глубину до 1,8 мкм (максимальная глубина анализа в нержавеющей стали при $E=1,5$ МэВ).

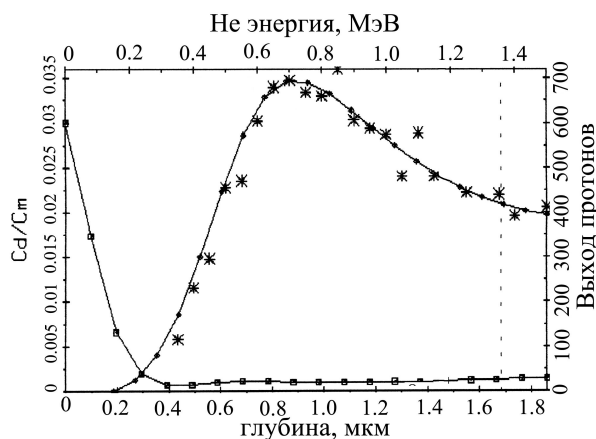


Рис.1. Энергетическая зависимость интегральных выходов протонов (Ж) и распределение дейтерия в образце стали X18H10T ()

Рассчитанный по программе TRIM проективный пробег + страгглинг для ионов D^+ с $E=6$ кэВ составляет ~800 \AA . В пределах ошибки эксперимента спадающая часть профиля совпадает с зоной торможения и создания радиационных дефектов, на которых, по-видимому, происходит захват дейтерия. Концентрация около 0,001 ат.Д/ат.матрицы в слое за зоной может быть обусловлена дейтерием, освобождающимся из ловушек и мигрирующим как к поверхности, так и в глубь образца. В этой работе основное внимание уделено рассмотрению распределения дейтерия в зоне торможения.

На рис.2 приведено распределение дейтерия через три часа после облучения образца до дозы $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (кривая 1). Профиль распределения имеет в максимуме концентрацию в атомных долях $C_d = 0,02$. Полуширина распределения составляет около 1700 \AA и примерно вдвое больше расчетного значения. Оценка коэффициента диффузии для $L=0,2$ мкм и $t=3$ ч дает величину $7 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$, что на два порядка меньше коэффициента диффузии, полученного для образцов, насыщенных из плазмы тлеющего разряда[2].

Количество дейтерия, удержанного в образце в этом случае, составляет ~25% по отношению к дозе облучения и равно $4,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (см. таблицу).

Через 240 ч после облучения количество удержанного дейтерия уменьшилось в 3 раза, а поверхностная концентрация снизилась в 4 раза (см.рис.2, кривая 2 и таблицу). Снижение поверхностной концентрации и уширение профиля свидетельствуют о том, что дейтерий захватывается на неглубоких ловушках, и уже при $T_{\text{комн}}$ освобождается из них.

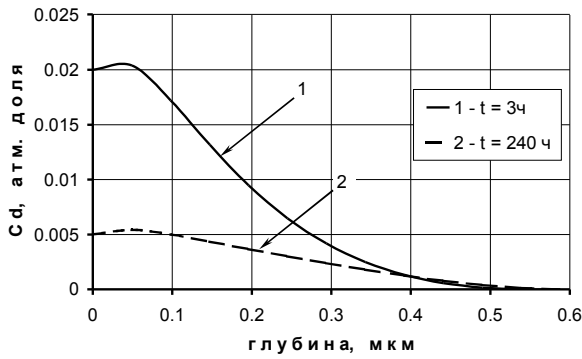


Рис.2. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ до дозы $2.10^{17} \text{ см}^{-2}$ через 3 ч (1) и 240 ч (2) после облучения

На выход дейтерия из объема материала указывают данные по термоактивированному выделению, полученные при нагреве образца, облученного при $T_{\text{комн}}$ до дозы $2.10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис.3).

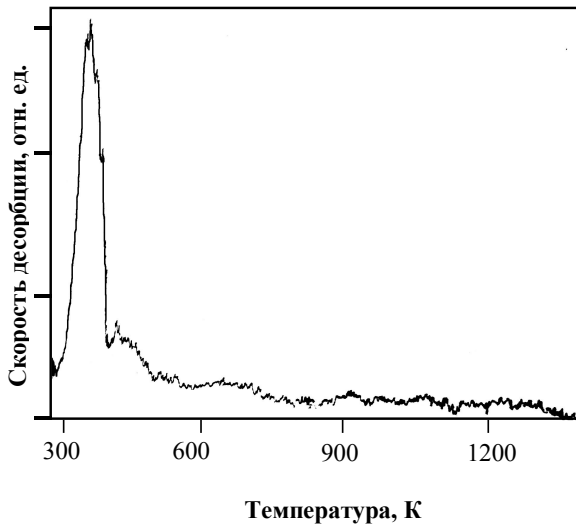


Рис.3. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T до дозы $2.10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{комн}}$

Как видно из рисунка, выделение дейтерия из образца начинается при $T_{\text{комн}}$ и происходит в основном в трех температурных интервалах с максимумами при $T_i = 370, 420$ и 670 К и относительной интенсивностью пиков $\sim 70, 15 \dots 18$ и 10% соответственно. Кроме этого, наблюдается практически непрерывное выделение небольшого количества дейтерия ($\sim 3\%$ по отношению к основным пикам) вплоть до температур $\sim 1400 \text{ К}$.

Согласно данным по термодесорбции можно ожидать существенного уменьшения количества дейтерия, удержанного в образце, в случае повышения температуры облучения или отжига. Наибольший интерес представляет температура отжига 700 К , поскольку эта температура рекомендована для восстановительного отжига корпусов реакторов.

Температура эксплуатации внутрикорпусных устройств составляет около 560 К .

На рис.4 (кривая 1) приведено распределение концентрации водорода по глубине в образце, облученном до дозы $2.10^{17} \text{ см}^{-2}$ и отожженном при температуре 700 К . В этом случае концентрация дейтерия в приповерхностном слое составляет ~ 700 а.р.м., в глубине ~ 50 а.р.м., а общее количество остаточного дейтерия составляет $\sim 0,03$ по отношению к внедренному при $T_{\text{комн}}$ (см.таблицу).

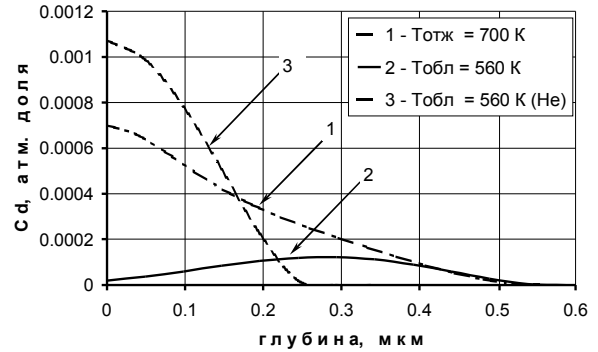


Рис.4. Распределение дейтерия в стали X18H10T после имплантации при $T_{\text{комн}}$ и последующего отжига при $T=700 \text{ К}$ (1), после имплантации при $T=560 \text{ К}$ до дозы $2.10^{18} \text{ см}^{-2}$ (2) и при предварительном внедрении гелия (3)

Облучение при температуре 560 К приводит к размытию профиля распределения и резкому снижению концентрации дейтерия (см. рис. 4, кривая 2). Следует отметить, что доза облучения в этом случае составляла $2.10^{18} \text{ см}^{-2}$. Тем не менее концентрации больше, чем 120 а.р.м. в максимуме распределения получить не удалось. Общее количество удержанного дейтерия составило $3,9.10^{14} \text{ см}^{-2}$ (см. таблицу).

Известно [3], что предварительное внедрение гелия способствует более эффективному удержанию дейтерия в образце. Причем степень захвата меняется в зависимости от материала мишени, энергии внедрения, температуры облучения.

В настоящей работе предварительное внедрение в образец ионов гелия с $E=12 \text{ кэВ}$ до дозы $1.10^{17} \text{ см}^{-2}$ привело к почти 50% удержанию дейтерия (рис.5, кривая 1). Через 528 ч после облучения профиль распределения остается практически неизменным (см. рис.5, кривая 2 и таблицу).

В случае отжига образца, имплантированного дейтерием после предварительного внедрения гелия (дозы в обоих случаях $2.10^{17} \text{ см}^{-2}$), концентрация в максимуме составляет $0,02$ ат. доли, а общее количество - $1,7.10^{16} \text{ см}^{-2}$ (см. рис 5, кривая 2 и таблицу). Анализ данных, приведенных на рис. 4 (кривая 1), рис.5 (кривая 3) и в таблице, показывает, что в случае предварительного внедрения гелия в образце удерживается на порядок большее количество дейтерия. Соотношение концентраций в максимуме распределения составляет около 30 .

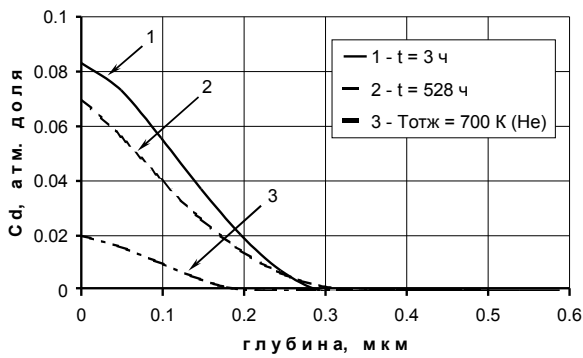


Рис.5. Профиль распределения дейтерия, имплантированного с энергией 6 кэВ при $T_{\text{комн}}$ до дозы $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в образцы с предварительно внедренным гелием – через 3 ч (1), 528 ч (2) после облучения и при $T_{\text{отж}} = 700 \text{ K}$ (3)

Распределение дейтерия после облучения при температуре 560 K образцов, с предварительно внедренным гелием, приведено на рис. 4 (кривая 3) (условия облучения см. таблицу). В этом случае $C_{\text{max}} \sim 0,001$ ат. долей, а общее количество - $1,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. По сравнению со случаем имплантации без гелия концентрация удержанного дейтерия в 10 раз больше.

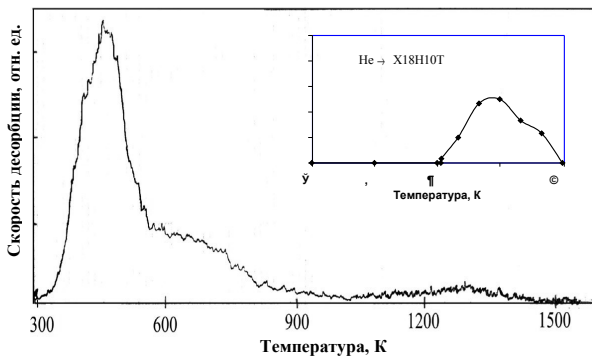


Рис.6. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18Ni10T до дозы $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{комн}}$ после предварительного внедрения гелия. Вставка – спектр термодесорбции гелия, внедренного с энергией 6 кэВ до дозы $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Термоактивированное выделение дейтерия ($D=2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) из образца в случае предварительного внедрения гелия ($D=1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) приведено на рис.6. По сравнению со спектром термодесорбции, приве-

денном на рис.3, в случае совместного облучения начало выхода дейтерия и температура максимума первого пика смещены примерно на 50...100 K в область более высоких температур (рис.6). Кроме того, при внедрении одного только дейтерия количество термодесорбированного водорода в области температур $> 700 \text{ K}$ составляет около 3% по отношению ко всему выделившемуся количеству. В случае предварительного внедрения гелия это соотношение составляет около 17 %. Данные по термоактивированному выделению дейтерия хорошо коррелируют с данными по концентрации дейтерия, удержанного в образце.

Выводы. Полученные в настоящей работе данные об особенностях распределения дейтерия, имплантированного в сталь X18Ni10T с энергией 6 кэВ до доз $2 \cdot 10^{17} \dots 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, а также данные по термоактивированному выделению дейтерия в интервале температур постимплантационного отжига 300...1500 K, позволяют утверждать, что при температуре эксплуатации внутрикорпусных устройств (~600 K), а также при восстановительных отжигах возможно накопление водорода, нарабатываемого в реакторе при ядерно-трансмутационных процессах. В условиях одновременной наработки водорода и гелия накопление водорода в объеме нержавеющей стали X18Ni10T может возрастать в десятки раз.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта УНТЦ, проект № 2149.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И.Жуков, Г.Д.Толстоуцкая., В.Ф.Рыбалко, И.Е.Копанец, Л.Ф.Верхоробин. Определение профиля залегания дейтерия в материалах по выходу продуктов ядерных реакций // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1992, вып. 1(58), 2(59), с. 133-135.
2. В.М.Шарапов, А.И.Канаев, А.П.Захаров. Проникновение водорода через сталь X18Ni10T из плазмы тлеющего разряда // *Атомная энергия*. 1985, т.59, вып.4, с.269-273.
3. J.D.Hunn, E.H.Lee, T.S.Byun, L.K.Mansur Helium and Hydrogen induced hardening in 316LN stainless steel // *J. of Nucl. Mat.* 2000, v.282. p.131-136.