

УДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СТАЛИ X18H10T, ИМПЛАНТИРОВАННОЙ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

И.М. Неклюдов, А.Н. Морозов, В.И. Журба (Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Украина), В.Г. Кулиш, А.Г. Галицкий (Харьковский национальный педагогический университет им. Г.С. Сковороды, Украина)

Методом термоактивированной десорбционной спектроскопии (ТДС) исследованы температурные диапазоны удержания водорода и дейтерия в аустенитной нержавеющей стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия до концентраций 0,5—10% ат. Не. Показано, что предварительная имплантация ионов гелия приводит к увеличению температурного диапазона удержания изотопов водорода в направлении возрастания температуры. При этом порядок появления пиков спектра термодесорбции водорода с ростом имплантационной дозы свидетельствует о преимущественном заполнении водородом наиболее высокоэнергетических из имеющихся в наличии ловушек, заполнение которых приводит к началу заполнения ловушек с меньшей энергией связи, сохраняя при этом закон преимущественного заполнения самых высокоэнергетических ловушек. Таким образом, с ростом имплантационной дозы водорода происходит развитие спектра термодесорбции водорода и, соответственно, температурного диапазона удержания водорода в нержавеющей стали X18H10T в направлении понижения температуры. Смещение верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия происходит ступенчато и зависит от концентрации внедренного гелия.

TEMPERATURE RANGES OF DEUTERIUM RETENTION IN STEEL X18H10T IMPLANTED BY HELIUM IONS. I.M. NEKLYUDOV, A.N. MOROZOV, V.I. ZHURBA, V.G. KULISH, A.G. GALYTSKY. The ions of helium, nitrogen and deuterium were implanted by four different schemes: sequentially using He^+ ion beams of energies 70 and 30 keV to different doses ranging from $3 \cdot 10^{16}$ to $1 \cdot 10^{17}$ He/cm^2 at a temperature of ~ 300 K; with the use of the 70 keV D_2^+ or H_2^+ ion beam to different doses in the range from $1 \cdot 10^{16}$ to $1 \cdot 10^{17}$ D/cm^2 at a temperature of ~ 140 K; sequentially using He^+ and D_2^+ or H_2^+ ion beams at conditions indicated in the above-given two schemes. During a subsequent heating of samples mass-spectrometry of implanted gas desorption was carried out. The comparative analysis of the thermodesorption spectra measured in the experiments has shown that the helium ion pre-implantation leads to an extension of the temperature range of deuterium retention up in temperature. In this case the implanted deuterium first occupies the highest-temperature traps out of the existing ones, and then higher-temperature traps out of the remaining ones, and so on. The upper limit of the deuterium-retention temperature range as a function of the pre-implanted helium concentration changes stepwise. Two different energy states of post-implantation deuterium, revealed in the given helium concentration range, provide reason to assert that in the helium concentration range under study there exist two different energy states of the helium—metal system.

ВВЕДЕНИЕ

Наличие водорода в конструкционных материалах приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Ситуация значительно ухудшается при одновременном присутствии в материалах атомов гелия водорода. Поэтому вполне закономерным выглядит сосредоточение многих исследователей на изучении совместного влияния водорода и гелия на охрупчивание, эрозию поверхности и т.д. [1—5]. Аустенитная нержавеющая сталь X18H10T рассматривается как перспективный материал для первой стенки термоядерного реактора и используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительного внедрения гелия на температурные диапазоны удержания изотопов имплантированного водорода (протия и дейтерия) в аустенитной нержавеющей стали X18H10T в диапазоне концентрации 0,5—10% ат. Не.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОЦЕДУРА

Для исследований использовались образцы, изготовленные из стали X18H10T, прошедшей аустенизирующий отжиг. Перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу в течение 1 мин при температуре ~ 1350 K в вакууме $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ Па для обезгаживания образца и очистки его поверхности от загрязнений. Облучение образцов велось как независимо — пучками ионов H_2^+ , D_2^+ , He^+ , так и последовательно — предварительно пучком ионов He^+ , а затем пучком ионов H_2^+ или D_2^+ , в зависимости от условий эксперимента.

Насыщение образцов изотопами водорода осуществлялось имплантацией ионов H_2^+ или D_2^+ с энергией 70 кэВ при температуре ~ 140 K дозами в интервале значений $1 \cdot 10^{15}$ — $1 \cdot 10^{17}$ $\text{H}(\text{D})/\text{cm}^2$ с плотностью

тока $\sim 2\text{--}5\text{ мкА/см}^2$. Имплантация гелия в образцы стали X18H10T осуществлялась при температуре $\sim 300\text{ К}$ последовательным облучением двумя различными энергиями с целью обеспечения равномерного насыщения гелием слоя на глубине в интервале значений от 110 до 220 нм и, как следствие, корректного расчета значений концентрации гелия в этом слое, которая для указанного интервала доз составляет 0,5—10% ат. Не (вначале пучком ионов с дозой $E \sim 70\text{ кэВ}$ в интервале значений $5 \cdot 10^{15}\text{--}1 \cdot 10^{17}\text{ Н/см}^2$, а затем с дозой $E \sim 30\text{ кэВ}$, составляющей 0,7 от первоначальной). Выбор энергии проводился с учетом профилей залегания гелия, рассчитанных по программе TRIM [6] для никеля. Облученные ионами гелия образцы охлаждались до $T \sim 140\text{ К}$, после чего они подвергались имплантации ионами H_2^+ или D_2^+ гией $\sim 70\text{ кэВ}$. Затем образцы нагревались до температуры $\sim 1700\text{ К}$ со скоростью $\sim 5\text{ К/с}$ с регистрацией спектра десорбции гелия, водорода, дейтерия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Облучение ионами изотопов водорода

На рис. 1 приведены наиболее характерные из полученных спектров термодесорбции дейтерия, позволяющих проследить эволюцию полного спектра выделения дейтерия с ростом дозы облучения. При дозе $\sim 1 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ спектр термодесорбции имеет простейшую структуру. В нем присутствует только один пик с максимумом при $T_m \sim 410\text{ К}$. С увеличением дозы амплитуда этого пика возрастает и проявляется затянутый хвост газовыделения в области более высоких температур. Как видно на рисунке, до дозы $\sim 1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ в спектре присутствует один пик с температурой максимума при $T_m \sim 410\text{ К}$.

На рис. 2 приведен характерный спектр выделения водорода из образцов, предварительно облученных ионами водорода H_2^+ дозой $1 \cdot 10^{17}\text{ Н/см}^2$. Сравнение рис. 1 и 2 выявляет отличия в спектрах термо-

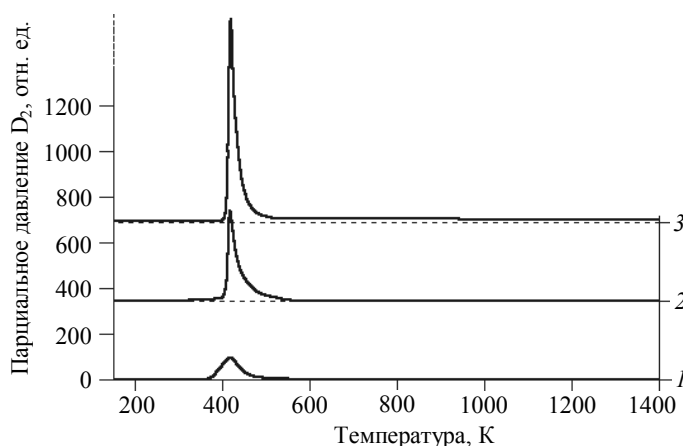


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T при $T_{\text{обл}} \sim 140\text{ К}$, полученные для доз облучения: $1 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ (1); $3 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ (2); $1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-2}$ (3)

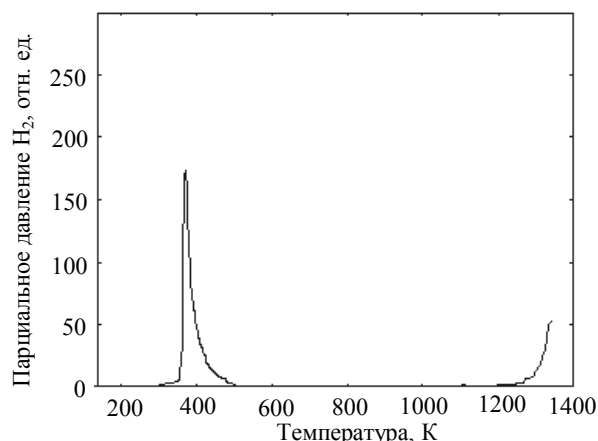


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода, имплантированного в сталь X18H10T при $T_{\text{обл}} \sim 140\text{ К}$, полученный для дозы облучения $1 \cdot 10^{17}\text{ Н/см}^2$

десорбции водорода и дейтерия, свидетельствующие о наличии изотопического эффекта (максимум пика термодесорбции дейтерия смещен на $\sim 25\text{ К}$ выше). Наряду с этим в спектрах термодесорбции водорода наблюдается высокотемпературный компонент, обусловленный газовыделением с элементов конструкций экспериментальной установки, которое, начиная с температуры исследуемого образца $\sim 1200\text{ К}$, проявляется в спектрах как увеличение парциального давления водорода (см. рис. 2).

Имплантация ионов гелия

Изучение термодесорбции гелия, имплантированного в образцы стали X18H10T, дало возможность проследить эволюцию полного спектра выделения гелия с ростом концентрации (дозы). На рис. 3 видно, что при концентрации гелия $\sim 1,5\%$ ат. спектр термодесорбции имеет простейшую структуру, в нем присутствует только один пик с максимумом при $T_m \sim 1500\text{ К}$.

С увеличением концентрации гелия в спектрах появляются дополнительные более низкотемпературные пики, что приводит к расширению температурного диапазона удержания гелия в направлении понижения температуры. При концентрации гелия ~10% ат. в спектре присутствуют несколько близлежащих пиков газовыделения в температурном диапазоне от ~1000 до ~1500 К. С точки зрения дальнейшего обсуждения следует отметить, что в спектрах термодесорбции гелия отсутствуют пики при температуре ниже ~1000 К вплоть до концентрации ~10% ат. гелия.

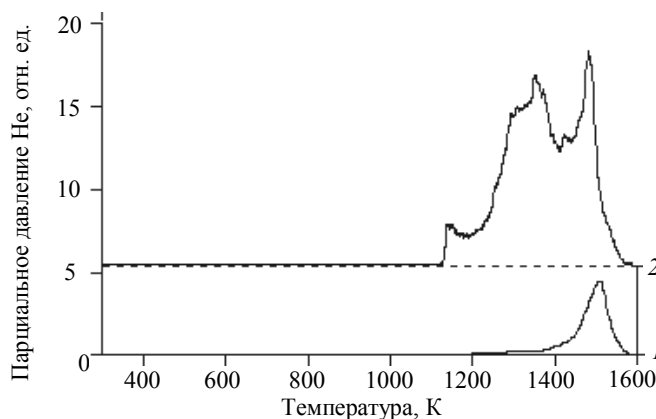


Рис. 3. Спектры термодесорбции гелия, имплантированного в образцы стали X18H10T, полученные для его различных концентраций: 1 — 1,5% ат. He; 2 — 10% ат. He

Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия

Эксперименты по термодесорбции ионно-имплантированного водорода из стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия до концентрации в профиле залегания ~1, ~4,5 и ~6% ат., показали, что предварительная имплантация ионов гелия оказывает существенное влияние на вид спектров термодесорбции водорода и температурные диапазоны его удержания.

На рис. 4 приведены спектры термодесорбции водорода для различных доз облучения образцов ионами H_2^+ , предварительно имплантированных ионами гелия до концентрации ~4,5% ат.

Из сравнения рис. 2 и 4 видны важные отличия в спектрах термодесорбции водорода. Так, уже для наименьшей из приведенных доз облучения (см. рис. 4, кривая 1), во-первых, вместо одиночного пика в спектре без предварительной имплантации гелия (см. рис. 2) присутствуют два пика, во-вторых, температура максимумов этих пиков ($T_m \sim 630$ и ~ 750 К) находится в значительно более высокотемпературном диапазоне.

С дальнейшим ростом концентрации водорода в образцах, предварительно имплантированных ионами гелия до концентрации ~4,5% ат. He, происходят изменения в спектрах термодесорбции водорода, которые проявляются в появлении дополнительных все более низкотемпературных пиков и, соответственно, увеличении температурных диапазонов выделения водорода в направлении понижения температуры. Верхний предел температурного диапазона выделения водорода оставался неизменным с ростом дозы для данной концентрации предварительно имплантированного гелия. При этом его величина зависела от концентрации гелия. Следует отметить, что оценка значения высокотемпературной границы удержания водорода производилась по температуре максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции водорода.

Предполагая, что пики в спектрах термодесорбции соответствуют выделению водорода из различных по своей природе ловушек, можно сделать вывод, что рост дозы (концентрации) внедренного гелия приводит к образованию все более высокотемпературных ловушек, способных удерживать водород до более высоких температур. Наряду с этим порядок появления с ростом дозы имплантированного водо-

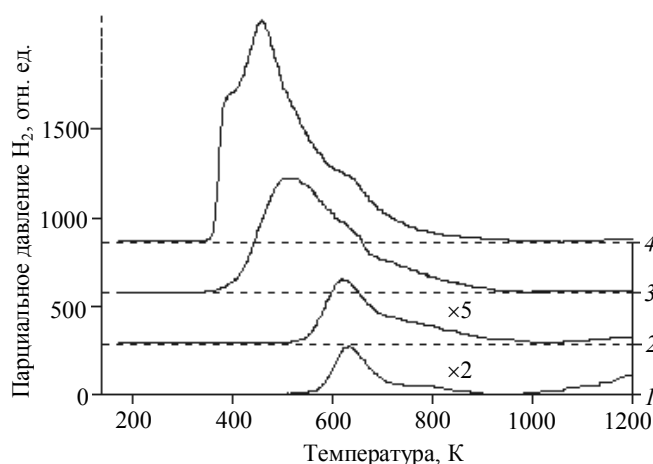


Рис. 4. Зависимость температурного диапазона удержания водорода от имплантационной дозы водорода для образцов стали X18H10T, предварительно имплантированных ионами гелия до концентрации ~4,5% ат. He: 1 — $1 \cdot 10^{16}$ Н/см²; 2 — $5 \cdot 10^{16}$ Н/см²; 3 — $2 \cdot 10^{17}$ Н/см²; 4 — $3 \cdot 10^{17}$ Н/см² [7]

рода и положение пиков спектра термодесорбции на температурной шкале свидетельствуют, что плантируемый водород с ростом дозы облучения сначала заполняет самую высокотемпературную из имеющихся в наличии ловушек и только после ее заполнения следующую самую высокотемпературную из оставшихся свободных. Таким образом, с ростом дозы внедренного водорода происходит постепенное заполнение все более низкотемпературных ловушек, что приводит к развитию спектра термодесорбции водорода в направлении понижения температуры. Очевидно, выбрав в качестве тестирующей малую имплантационную дозу водорода (дозу внедрения водорода, соответствующую фазе твердого раствора водорода в стали X18H10T и, соответственно, не влияющую на структуру металла), по трам термодесорбции можно оценить величину верхней границы температурного диапазона удержания водорода в стали X18H10T. Однако использование в экспериментах малых доз имплантированного водорода сопряжено с трудностями интерпретации полученных результатов исследования, обусловленных присутствием водорода в вакуумной камере как составляющего компонента остаточного газа. В связи с этим в экспериментах по определению верхней границы температурного диапазона удержания водорода в образцах стали X18H10T, предварительно имплантированных различными дозами ионов гелия, использовался изотоп водорода — дейтерий. В этом случае после достижения заданной концентрации гелия ионной имплантацией вводился дейтерий, доза облучения которого для всех образцов была одинаковой и составляла $1 \cdot 10^{16} \text{ D/cm}^2$.

На рис. 5 представлены спектры термодесорбции имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации внедренного гелия. Видно, что величина (значение) верхней границы удержания дейте-

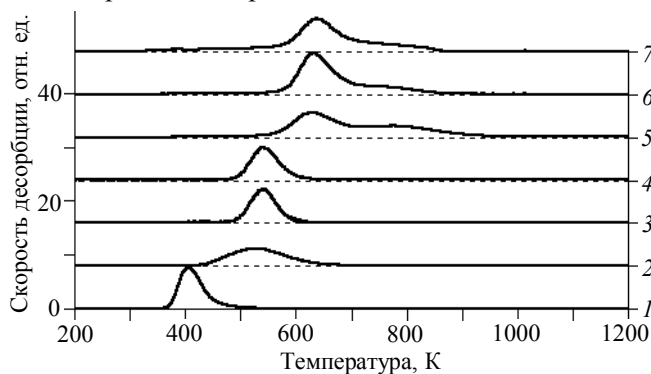


Рис. 5. Спектры термодесорбции имплантированного дейтерия дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ D/cm}^2$ в зависимости от концентрации внедренного гелия: 1 — 0; 2 — 1; 3 — 1,7; 4 — 2,4; 5 — 2,53; 6 — 4,5; 7 — 6% ат. He

рия зависит от концентрации имплантированного гелия. Особо важно отметить, что увеличение температурного диапазона удержания дейтерия на 150—200 К происходит ступенчато при достижении определенной концентрации гелия. Полученные данные свидетельствуют, что в следованном нами диапазоне концентраций гелия таких ступенек две: первая — в диапазоне концентраций гелия 0,5—2,4% ат. He, в этом случае температурный диапазон удержания дейтерия простирается от 400 до 600 К (температура сума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет $T_m \sim 560 \text{ K}$), вторая — в диапазоне концентраций гелия 2,5—10% ат. He, при этом температурный диапазон удержания дейтерия простирается от 400 до 800 К (температура максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет $T_m \sim 780 \text{ K}$). Отметим, что для водорода температурный диапазон удержания будет смещен на $\sim 25 \text{ K}$ в направлении понижения температуры, как это следует из изотопного эффекта, представленного в разделе «Облучение ионами водорода и дейтерия». Отметим, что для выявления ступенчатого характера в изменении температурного диапазона удержания дейтерия в зависимости от концентрации имплантированного гелия нами проведены многократные исследования в диапазоне значений концентрации гелия 2—3% ат. He. На рис. 5 приведены спектры для двух граничных концентраций гелия.

Использование в исследованиях методом масс-спектрометрии имплантированных гелия и дейтерия, имеющих одинаковую массу, равную 4 а.е.м. (He^+ , D_2^+), казалось бы, могло внести неоднозначность в интерпретацию полученных результатов исследования. Тем не менее благодаря исследованиям температурных интервалов удержания каждого из имплантированных элементов (гелия, водорода, дейтерия) и последовательно имплантированных гелия и водорода выявлено, что в исследованном диапазоне концентраций внедренных газов температурные диапазоны термодесорбции гелия и изотопов водорода не перекрываются: гелий десорбируется при температуре выше 1000 К, а изотопы водорода — при температуре ниже 1000 К (см. рис. 2—4).

На рис. 6 представлены спектры термодесорбции имплантированных последовательно гелия и дейтерия в зависимости от концентрации внедренного гелия. В отличие от рис. 5 на рис. 6 дополнительно представлена высокотемпературная часть спектра, которая отображает десорбцию гелия ($T > 1000$ K). Рис. 6 позволяет увидеть коррелированные изменения в структуре спектров гелия и дейтерия в зависимости от концентрации предварительно имплантированного гелия. Из сравнения кривых 1—4 хорошо видно, что наличие гелия в интервале значений концентрации 1—2,4% ат. Не приводит к увеличению температурного интервала удержания дейтерия на ~150 K. При этом в спектре термодесорбции гелия присутствует один пик с температурой максимума ~1450 K (см. рис. 6, кривая 2). Дальнейшее даже небольшое увеличение концентрации гелия вызывает резкое увеличение температурного интервала удержания дейтерия (дополнительно на ~200 K). При этом в спектре термодесорбции гелия появляется и увеличивается с его концентрацией дополнительный пик с температурой максимума ~1350 K (см. рис. 6, кривые 3 и 4).

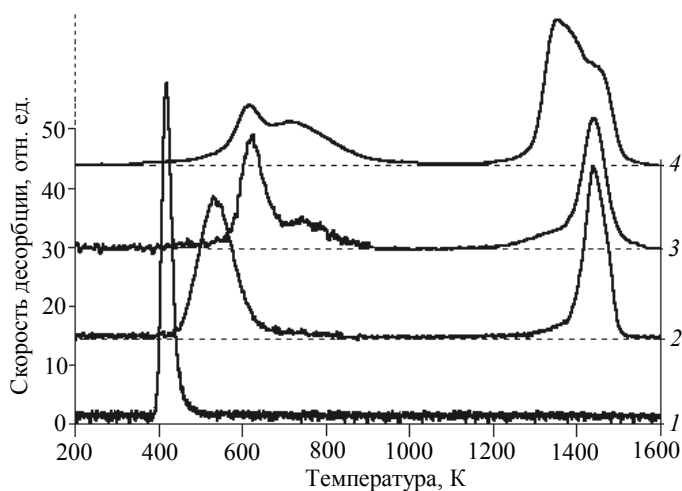


Рис. 6. Спектры термодесорбции имплантированных дейтерия (доза $1 \cdot 10^{16}$ D/cm²) и гелия (4 а.е.м.) в зависимости от концентрации внедренного гелия: 1 — 0; 2 — 1,7; 3 — 4,5; 4 — 8% ат. Не

ВЫВОДЫ

Показано, что предварительная имплантация ионов гелия приводит к увеличению температурного диапазона удержания изотопов водорода в направлении возрастания температуры. При этом порядок появления пиков спектра термодесорбции водорода с ростом имплантационной дозы свидетельствует о преимущественном заполнении водородом наиболее высокоэнергетичных из имеющихся в наличии ловушек, заполнение которых приводит к началу заполнения ловушек с меньшей энергией связи, сохраняя при этом закон преимущественного заполнения самых высокоэнергетичных ловушек. Таким образом, с ростом имплантационной дозы водорода происходит развитие спектра термодесорбции водорода и, соответственно, температурного диапазона удержания водорода в нержавеющей стали X18H10T в направлении понижения температуры.

Смещение верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия происходит ступенчато и зависит от концентрации внедренного гелия. В исследованном нами диапазоне концентраций гелия таких ступенек две: первая — в диапазоне 0,5—2,4% ат. Не (температурный диапазон удержания дейтерия в этом случае простирается от 400 до 600 K, при этом температура максимума самого высокотемпературного пика $T_m \sim 560$ K), вторая — в диапазоне концентрации гелия 2,5—8% ат. Не (температурный диапазон удержания дейтерия в этом случае простирается от 400 до 800 K, а температура максимума самого высокотемпературного пика $T_m \sim 780$ K). Квантовые энергетические состояния выделения водорода и, соответственно, удержания говорят о различной природе водородных ловушек в аустенитной нержавеющей стали X18H10T, созданных предварительной имплантацией гелия. Это дает возможность утверждать о наличии в исследованном нами диапазоне концентрации гелия двух различных энергетических состояний системы гелий—металл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myers S.M., Besenbacher F., Brittger J. Deuterium in He-implanted Fe: trapping and the surface permeation barrier. — Appl. Phys. Lett., 1981, vol. 39, p. 450—452.
2. Ogura M., Higuchi T., Yamaji N., Imai M., Itoh A., Imanishi N., Nakata K. Thermal behavior of hydrogen in helium-implanted high-purity SUS316L. — Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 1998, vol. B136—138, p. 483—487.
3. Eleveld H., van Veen A. Deuterium interaction with impurities in tungsten studied with TDS. — J. Nucl. Mater., 1992, vol. 191—194, p. 433—438.

4. Nagata S., Tsuchiya B., Sugawara T., Ohtsu N., Shikama T. Helium and hydrogen trapping in W and Mo single-crystals irradiated by He ions. — J. Nucl. Mater., 2002, vol. 307—311, p. 1513—1516.
5. Lee H.T., Haasz A.A., Davis J.W., Macaulay-Newcombe R.J. Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations. — J. Nucl. Mater., 2007, vol. 360, p. 196—207.
6. www.srim&trim.com.
7. Морозов А.Н., Неклюдов И.М., Журба В.И., Кулиш В.Г. Удержание водорода в аустенитной коррозионно-стойкой стали, предварительно имплантированной ионами гелия. — Материаловедение, 2006, № 3, с. 47—50.

Статья поступила в редакцию 24 марта 2008 г.

Вопросы атомной науки и техники.

Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 41—46.

УДК 541.183.56 + 533.15

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА И ГЕЛИЯ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов (Томский политехнический университет), Ю.В. Мартыненко
(РНЦ Курчатовский институт (Институт ядерного синтеза))*

Исследовано взаимное влияние примесей водорода и гелия в сталях, сплавах титана и ванадия. Проведен анализ существующих феноменологических моделей взаимодействия H и He и на их основе предложено объяснение полученных результатов. Исследована миграция водорода при ионном облучении поверхности. Изучено влияние гелиевых дефектов на сечение выхода водорода из металлов при облучении ускоренными ионами азота. Установлено, что внедрение гелия существенно меняет характер дозовой зависимости концентрации водорода от дозы облучения ускоренными ионами. Для сплавов титана и ванадия общей тенденцией с ростом дозы внедрения гелия является переход от незначительного накопления водорода в приповерхностной области к постепенному спаду, а далее к резкому снижению концентрации водорода (при дозе $6 \cdot 10^{17}$ He/cm²). Для сталей, наоборот, наиболее сильное снижение концентрации в начальный момент облучения наблюдается для низких доз облучения гелием (и для исходного материала).

MUTUAL INFLUENCE OF HYDROGEN AND HELIUM IN CONSTRUCTIVE MATERIALS. Yu.P. CHERDANTSEV, I.P. CHERNOV, Yu.V. MARTYNNENKO. The interference of impurity of hydrogen and helium are investigated in steel, titanium and vanadium. The phenomenological model of hydrogen influence on implanted helium capture was discussed. Migration of hydrogen was studied under an ionic irradiation of the material surface. Influence of helium induced defects on a cross-section of hydrogen yield from metals are investigated under irradiation by the accelerated ions of nitrogen. It was established, that implantation of helium essentially changes type of dose dependences of hydrogen concentration of the irradiation dose of the accelerated ions. For titanium alloys and vanadium the general tendency is the change from insignificant accumulation of hydrogen in surface region to gradual recession and then a sharp decrease (at a dose $6 \cdot 10^{17}$ He/cm²) with the increase of a helium irradiation dose. For steel, on the contrary, the strongest decrease of hydrogen concentration is observed at the initial moment of irradiation for low doses of helium irradiation (and for an initial material).

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее значительных причин ухудшения механико-технологических свойств материалов ядерной энергетики, контейнеров для хранения и транспортировки радиоактивных веществ является накопление примесей водорода и гелия, что приводит к охрупчиванию и уменьшению пластичности конструкционных материалов, особенно в области сварных соединений [1]. Наиболее подверженными коррозии оказываются элементы конструкций, работающие в условиях повышенного давления, в присутствии значительных механических нагрузок. Для изучения действия водорода, гелия и радиации в настоящей работе с применением комплекса атомных и ядерных методов анализа исследовано взаимное влияние этих примесей в металлах, исследованы результаты ионного облучения на динамику их миграции.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Базовым методом исследования систем металл—водород—гелий был выбран метод ядер отдачи [2, 3], который позволяет получать количественную информацию о распределении и интегральном содержании легких примесей без разрушения поверхности материала. На основе этого метода разработан способ исследования миграции водорода в металлах.