

13. Миркин Л. И. Справочник по рентгено-структурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961.

14. ASTM card No 3-0925, No. 35-803, No 19-629.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ №00-02-17523 и №00-02-17734.

УДК 539

ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ ИОННО-ИМПЛАНТИРОВАННОГО ДЕЙТЕРИЯ ИЗ КОРПУСНОЙ СТАЛИ 15X2НМФА

А.Н. Морозов, И.М. Неклюдов, Б.В. Борц

г. Харьков, ИФТТМТ ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

Проведено изучение термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из корпусной стали реакторов типа ВВЭР-1000 (15X2НМФА). В результате этих исследований получены данные о предельных концентрациях дейтерия в этой стали, достижимых при низких температурах его имплантации в материал. Проведены оценки влияния температуры облучения в диапазоне от 140 до 570К на эффективность удержания водорода в этой стали. Установлен верхний температурный предел удержания водорода в исследуемой стали. В спектрах термодесорбции зарегистрированы две области газовыделения ~140-700К и ~800-1300К. Хотя основная часть дейтерия (водорода) десорбируется в интервале температур 140-700К и при этом выделяется ~99,9% дейтерия, наличие высокотемпературных компонент, удерживаемых при температурах выше 750К, в принципе может оказаться серьезным препятствием в корректной оценке эффективности восстановительного отжига с целью продления ресурса работы материала корпуса реактора.

Введение. Сейчас хорошо известно, что степень влияния водородного охрупчивания на материал тесно связана с концентрацией водорода (~1-5атрт) и усиливается с дальнейшим ростом его концентрации. Таким образом, 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 используется для восстановления первичных свойств материала.

Сталь 15X2НМФА, служащая материалом корпуса реактора в процессе эксплуатации последнего, подвергается нейтронному облучению, приводящему к накоплению в материале радиационных дефектов. В результате этого происходит непрерывное повышение хрупко-вязкого перехода материала. При повышении температуры хрупко-вязкого перехода на 100-150° возникает угроза для безопасной эксплуатации реактора. Срок эксплуатации реактора определяется

ресурсом работы корпуса, не подлежащего замене, поэтому потеря эксплуатационных характеристик материала корпуса означает выход из строя реактора в целом.

На характеристику хрупко-вязкого состояния материала корпуса помимо радиационных дефектов оказывает влияние водород, нарабатываемый в материале в результате (n,p) реакций. Причем присутствие водорода существенно усиливает неблагоприятный эффект, создаваемый радиационными дефектами. Поэтому данные о накоплении водорода в корпусной стали в процессе эксплуатации реактора и сведения о поведении водорода в этой стали имеют важное значение для прогнозирования срока жизни корпуса реактора.

Известно, что остаточный ресурс и, соответственно, срок жизни реактора может быть продлен с помощью отжига его корпуса при повышенных температурах. В результате отжига происходит частичное или полное устранение радиационных дефектов и накопленного водорода из объема материала. Параметры режимов восстановительного

отжига мало изучены. Для оценки эффективности восстановительного отжига, а также выбора оптимальных режимов отжига необходимо иметь сведения как об отжиге радиационных дефектов в зависимости от температуры, так и данные о выделении водорода из материала.

В настоящей работе изучалось только поведение водорода в стали 15Х2НМФА. Вопрос о совместном отжиге радиационных дефектов и водорода должен быть объектом независимых исследований. В результате этих исследований получены данные о предельных концентрациях водорода в этой стали, достижимых при низких температурах его имплантации в материал, изучена структура спектров термоактивированного газовыделения водорода при нагреве ионно-имплантированных образцов с постоянной скоростью; проведены оценки влияния температуры облучения в диапазоне от 140К до 570К на эффективность удержания водорода в этой стали; установлен верхний температурный предел удержания водорода в исследуемой стали.

При проведении исследований использовался изотоп водорода – дейтерий.

Экспериментальная процедура. В качестве образцов для исследований использовались пластинки размером $10 \times 5 \times 1,0 \text{ мм}^3$, вырезанные из корпуса реактора ВВЭР-1000, не находившегося в эксплуатации. Исследуемые образцы крепились в камере на подложках из никелевой фольги толщиной $\delta \sim 0,1 \text{ мм}$, служивших одновременно омическими нагревателями.

Исследовались насыщение стали водородом (дейтерием) с помощью ионной имплантации и последующая десорбция при нагреве.

Образцы были подвергнуты облучению ионами D_2^+ , при температурах $T_{\text{обл}} \sim 140 \text{ К}$, $\sim 300 \text{ К}$, $\sim 500 \text{ К}$ и $\sim 570 \text{ К}$, до различных доз в интервале значений $2 \cdot 10^{15} \dots 1 \cdot 10^{19} \text{ Д см}^{-2}$. Диаметр пучка на мишени составлял $0,3 \text{ см}^2$. Энергия пучков D_2^+ была равной 25кэВ. После облучения образцы подвергались нагреву до $\sim 750 \text{ К}$ в режиме линейного роста температуры со средней скоростью $\sim 3 \text{ К/с}$ для получения спектров термоактивированного выделения имплантированного газа. Некоторые

образцы нагревались до температуры $\sim 1400 \text{ К}$. Температура образца в процессе нагрева непрерывно регистрировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары, прикрепленной к образцу.

Результаты и обсуждения. Мишени из стали 15Х2НМФА были облучены до доз $2 \cdot 10^{15}$, $5 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$, $4 \cdot 10^{16}$, $6 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{17}$, $1,4 \cdot 10^{17}$, $2 \cdot 10^{17}$, $3 \cdot 10^{17}$, $5 \cdot 10^{17}$, $7 \cdot 10^{17}$, $8 \cdot 10^{17}$, $1 \cdot 10^{18}$, $1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при температуре $\sim 140 \text{ К}$. На рис. 1 приведены некоторые наиболее характерные спектры термодесорбции, полученные при нагреве образцов, облученных различными дозами.

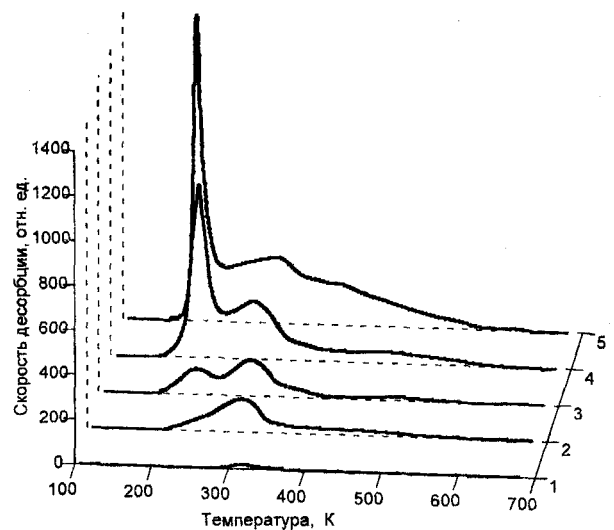


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь при $T_{\text{обл}} \sim 140 \text{ К}$, полученные для различных доз облучения: 1- $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2- $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 3- $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 4- $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$; 5- $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$.

Кривые газовыделения показали, что при наименьших дозах облучения $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в спектре нет отчетливо выраженных пиков. Газовыделение происходит в интервале температур 280К-400К.

При увеличении дозы до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в спектре проявляется пик с температурой максимума $T_m \sim 300 \text{ К}$. Дальнейшее увеличение дозы до $\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к росту интенсивности этого пика и расширению температурного диапазона газовыделения.

Начиная с дозы $\sim 1,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ в спектрах термодесорбции появляется пик в низкотемпературной области с температурой максимума $\sim 220 \text{ К}$. Амплитуда этого пика растет с дозой, и, в конечном счете, он становится преобладающим.

На рис. 2 приведена зависимость от дозы облучения общего количества термодесорбированного дейтерия из образцов стали 15Х2НМФА, имплантированных при температуре $\sim 140\text{K}$.

Общее количество дейтерия, выделившегося из образца, определялось как суммарное количество газа во всех пиках термодесорбции.

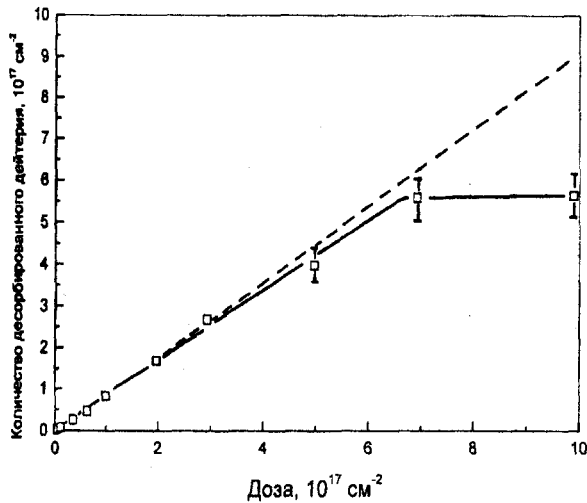


Рис. 2. Зависимость количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для образцов стали, имплантированных дейтерием при $T_{\text{обл}} \sim 140\text{K}$. Пунктирная прямая соответствует условиям 100% захвата дейтерия.

Из рис. 2 видно, что общее количество внедренного дейтерия увеличивается прямо пропорционально дозе облучения вплоть до дозы $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, затем наблюдается быстрое отклонение от линейности и выход на насыщение, начиная с дозы $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Из спектров термодесорбции, представленных на рис. 1, видно, что основная масса водорода выделяется из стали при температурах до $\sim 600\text{K}$, т.е. при температурах заметно ниже предельно допустимого верхнего значения температуры восстановительного отжига, которая соответствует $\sim 750\text{K}$. Однако изучение спектров термодесорбции дейтерия при нагреве до температур $\sim 1400\text{K}$ показало, что в спектрах термодесорбции дейтерия из стали наблюдаются компоненты газовой выделения при температурах существенно выше, чем пороговая температура отжига. На рис. 3 показан образец такого спектра газовой выделения, из которого видно, что в области температур выше 600K наблюдаются два пика с температурами максимумов ~ 900 и 1200K . Интен-

сивность этих пиков очень мала. Оценка количества дейтерия, содержащегося в этих пиках, показала, что оно не превышает $\sim 10^{-3}$ от того количества, которое содержится в металле при насыщении.

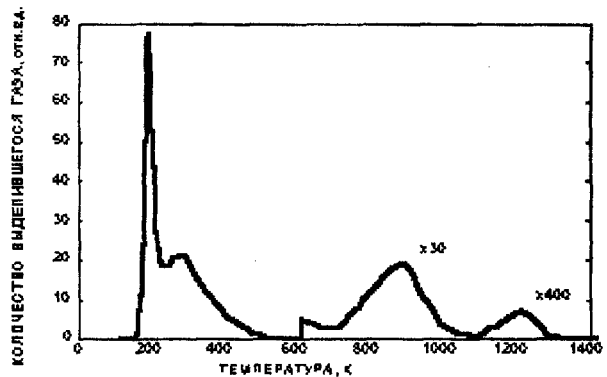


Рис. 3. Спектр термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь 15Х2НМФА до дозы облучения $1.10^{18} \text{ см}^{-2}$. Над пиками указана кратность, на которую увеличены значения ординат спектра.

Наличие компонент водорода (дейтерия), удерживающихся в стали при температурах выше предельной температуры отжига (назовем водород, удерживаемый в образцах при температурах выше 750K , остаточным), означает, что этот водород нельзя будет удалить из стали с помощью отжига. Насколько вредным может оказаться влияние этого остаточного водорода, сейчас трудно прогнозировать.

Степень влияния такого водорода на свойства материала зависит от концентрации водорода. К сожалению, наши данные позволяют оценить только количество остаточного водорода. Для оценки концентрации дополнительно необходимо иметь сведения о том, как распределен этот водород в объеме исследуемого образца. Возможны два варианта распределения: один из них предполагает, что этот (остаточный) водород вплоть до его десорбции находится в пределах слоя внедрения, т.е. на глубинах $\sim 100\text{нм}$.

Второй, более вероятный вариант, сводится к тому, что эти компоненты водорода, выделяющиеся при более высоких температурах, распределены по всему объему исследуемого образца, толщина которого ($\sim 1\text{мм}$) практически на четыре порядка превышает толщину слоя внедрения. Следовательно, во втором случае и концентрация остаточного

водорода в металле будет на четыре порядка ниже, чем в первом случае.

Если в процессе измерений реализуется второй вариант, тогда концентрация остаточного водорода в металле не будет превышать $\sim 0,1 \text{ атм}$. В этом случае влиянием остаточного водорода можно будет пренебречь. Однако, если в процессе измерений имеет место первый вариант распределения водорода в образце, тогда его концентрация может достигать $\sim 10^3 \text{ атм}$ и оказывать чрезвычайно сильное влияние на свойства материала.

При решении вопроса о возможной концентрации остаточного водорода в исследуемой стали, как мы уже отмечали, более вероятным является второй из обсуждавшихся вариантов. Однако в настоящее время мы не располагаем данными, позволяющими обоснованно исключить возможность первого – неблагоприятного варианта распределения водорода.

В то же время вопрос о концентрации остаточного водорода в корпусной стали чрезвычайно важен для оценки эффективности восстановительного отжига и, следовательно, оценки целесообразности самой процедуры восстановительного отжига, требующей создания дорогостоящего оборудования. Поэтому для решения вопроса о концентрациях остаточного водорода необходимы дальнейшие исследования.

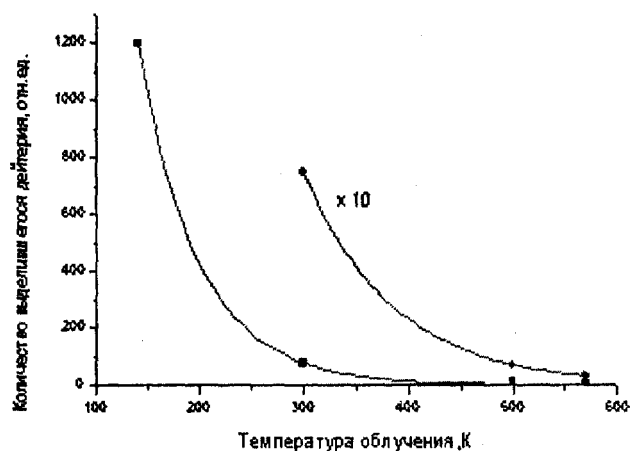


Рис. 4. Изменение количества захваченного в стали дейтерия в зависимости от температуры облучения.

На рис. 4 показано, как изменяется количество захваченного в стали дейтерия (во-

дородо) в зависимости от температуры образца, при которой проводилась имплантация. Из рисунка видно, что повышение температуры от 140 до 570К (рабочей температуры корпуса) приводит к снижению количества захваченного водорода в ~ 400 раз.

Данные о резком снижении общей концентрации удерживаемого в образце водорода (дейтерия) с увеличением температуры облучения (рис. 4) совместно с данными об уменьшении количества остаточного водорода с понижением общего количества захваченного водорода (рис. 5) позволяют надеяться, что общее количество остаточного водорода в корпусной стали, находившейся в эксплуатации в ядерном реакторе, не оказывает влияние на эксплуатационные характеристики корпусной стали, а, следовательно, и на ресурс работы реактора.

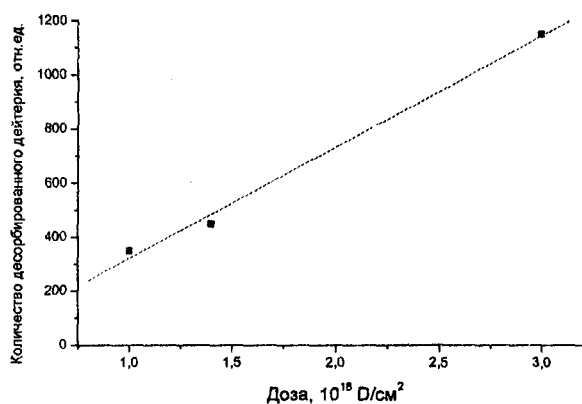


Рис. 5. Изменение количества остаточного дейтерия в образце в зависимости от дозы облучения.

Данные о зависимости количества водорода, остающегося в стали при температурах выше максимально допустимой температуры отжига, от исходно накопленного количества водорода, а также данные по зависимости доли удерживаемого водорода от температуры облучения показывают, что, вероятнее всего, концентрация неудаляемого при отжиге водорода в стали будет очень низкой и влиянием этого водорода можно будет пренебречь. Однако для обоснованного вывода по поводу возможной роли остаточного водорода необходимы дополнительные исследования.