

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 Н 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. MARTYNENKO. 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 влияния 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.

Методика исследования миграции примесей [4, 5] заключается в следующем. Энергетический спектр (ЭС) разбивается на ряд интервалов, для каждого интервала области в процессе измерения ЭС строится зависимость выхода ядер отдачи от дозы падающих частиц, которая затем может быть преобразована в функциональную зависимость содержания или концентрации примеси от дозы или времени облучения. Процесс облучения и измерения проходят одновременно и без перерывов между началом облучения и набором максимальной выбранной дозы излучения, при которой обычно исследуемые параметры уже не меняются, а процесс выходит на стадию насыщения. Используемая методика дает возможность получать информацию о характеристиках внешнего воздействия. Такие оценки можно сделать из анализа поведения дозовых зависимостей и по величине сечений взаимодействия частиц пучка с атомами примеси. В каждом случае необходимо учитывать особенности дозовых кривых, потому что их поведение, как правило, связано с участием Н в нескольких (независимых) диффузионных процессах.

Экспериментальный исследовательский комплекс, на котором проведены экспериментальные исследования, включает циклотрон у-120М (НИИ ядерной физики при ТПУ, г. Томск), являющийся базовой установкой стенда, и два низкоэнергетических ускорителя ионов Н(D) и He с энергией от 1 до 50 кэВ. Исследования проводили с использованием ускоренных ионов ^4He , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O с энергией ~ 1 МэВ/нуклон. Для изучения дефектов, образованных при имплантации, использован метод растровой микроскопии, а также способ определения глубины разрушения материала путем декорирования водородом гелиевых дефектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Наиболее интересным из полученных результатов является снижение коэффициента захвата имплантированного гелия в металле в присутствии растворенного водорода [6]. Также установлено, что операции (отжиг, электрополировка, очистка поверхности пучком ионов аргона), при которых происходит чистка образца от водорода, приводят к увеличению захвата гелия. На рис. 1 показаны профили распределения растворенного водорода и гелия в нержавеющей стали при разных температурах имплантации гелия. Высокому содержанию водорода соответствует самая низкая концентрация He (при комнатной температуре внедрения). Специальное введение водорода в металлы не проводили, поскольку в исходном материале его концентрация на глубине до 1 мкм находилась на уровне не ниже $5 \cdot 10^{19}$ Н/см³.

Известно, что водород хорошо захватывается дефектами и профиль концентрации водорода в металле совпадает с распределением дефектов. Мы использовали это свойство водорода для определения глубины разрушения материала под действием гелиевого блистеринга. Фазы разрушения поверхности металла при увеличении дозы внедренного гелия (рис. 2, а, б, в, г) соответствуют вполне определенным профилям распределения водорода и гелия, измеренного методом ядер отдачи.

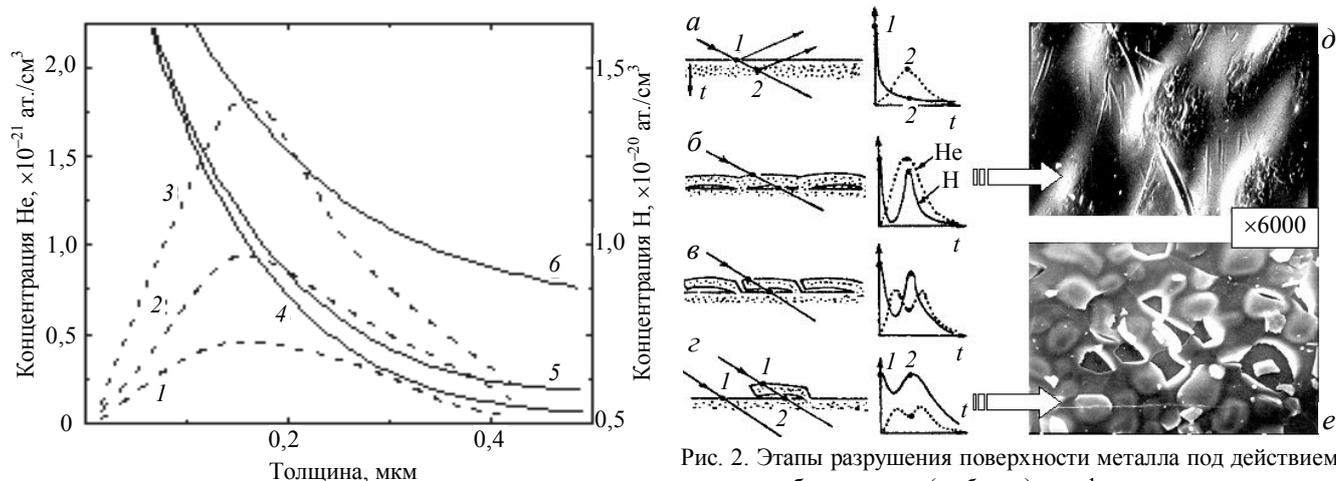


Рис. 1. Распределение примесей Н (—) и He (- - -) в приповерхностном слое образцов стали 12Х18Н10Т, имплантированных He с энергией 30 кэВ дозой $5 \cdot 10^{16}$ He/см² при температуре 293 (1, 6), 673 (2, 5), 723 К (3, 4)

Рис. 2. Этапы разрушения поверхности металла под действием гелиевого блистеринга (а, б, в, г): профили распределения водорода (—) и гелия (---); микрофотографии (д) поверхности стали 0Х16Н15МЗБ, облученной гелием дозой 10^{18} He/см² при температуре 300 (д) и 600 К (е); 1 — траектория атомов отдачи и их спектры, полученные при столкновениях на поверхности; 2 — то же при столкновениях на глубине

Положение максимума концентрации водорода определяет глубину разрушения (толщину крышек блистеров). Интегральная концентрация Н дает представление о степени повреждения поверхности. Уширение поверхностного пика водорода обычно показывает степень шероховатости поверхности. Уширение поверхностного пика водорода обычно показывает степень шероховатости поверхности.

Метод ядер отдачи позволяет изучать влияние ионного облучения на поведение водорода в приповерхностном слое материалов. В настоящей работе для анализа содержания легких примесей используется пучок ионов азота с энергией около 1 МэВ/нуклон. Одновременно изучается миграция водорода под действием этого пучка. Подобные результаты могут быть получены для ионов гелия, углерода и кислорода. Ожидается, что воздействие более тяжелых ионов (аргона и неона) на содержание водорода C_H будет значительно более сильным. На примере исследования C_H в нержавеющих сталях и сплавах Ti—V нами установлено [7], что C_H зависит как от дозы облучения ионами азота (D_N), так и от дозы предварительного облучения ионами He (D_{He}), т. е. $C_H = f(D_{He}, D_N)$. Эта зависимость для сплавов Ti—V, нержавеющей стали и ванадия представлена на рис. 3. Для C_H в приповерхностной области сплавов Ti—V общей тенденцией изменения является её увеличение с ростом D_{He} и более резкое снижение при увеличении D_N (при дозе $6 \cdot 10^{17}$ He/cm², рис. 3, а). Для сталей, наоборот, наиболее сильное снижение концентрации в начальный момент облучения ионами азота наблюдается для низких доз облучения гелием (и для исходного материала, рис. 3, б). Результат, по-видимому, вызван тем, что с ростом дозы гелия накопление Н идет в полостях гелиевых микропузырей, где он находится в адсорбированном виде или в виде молекул. В сплавах большое количество Н может присутствовать в растворенном виде и в виде гидридов, имеющих более слабые связи с атомами металлов.

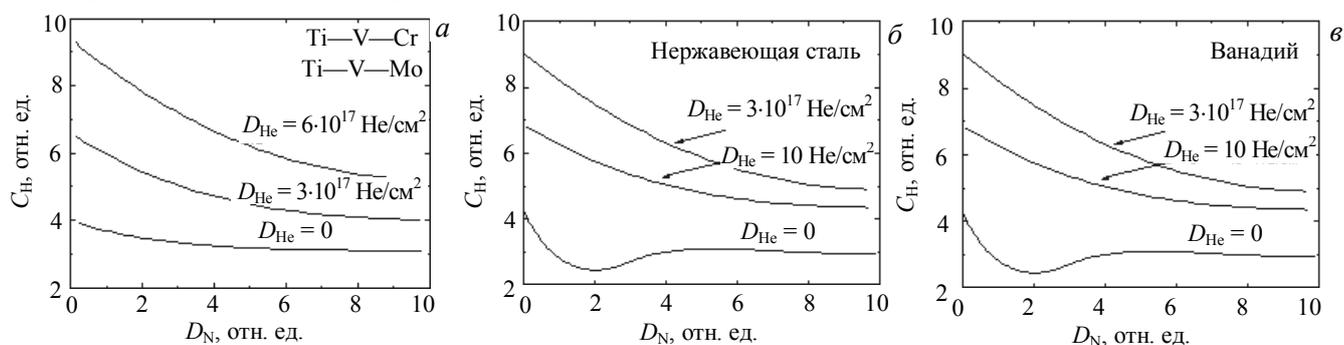


Рис. 3. Влияние дозы предварительного облучения ионами He (D_{He}) и дозы облучения ионами азота (D_N) на содержание водорода (C_H) в сплавах Ti—V (а), нержавеющей стали (б) и ванадии (в)

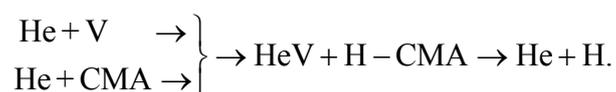
После выхода дозовых кривых Н на насыщение содержание водорода пропорционально дозам внедрения гелия. Это позволяет по уровню концентрации Н оценивать концентрацию дефектов, внесенных при имплантации. Установлено, что последовательное (с водородом) внедрение гелия в нержавеющую сталь не меняет характера миграции водорода при облучении ионами азота. Содержание водорода, адсорбированного на поверхности стальных образцов, имплантированных He, возрастает с ростом дозы облучения ионами азота.

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ, ОБЪЯСНЯЮЩАЯ ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕЛИЯ В МЕТАЛЛАХ

Проведенные исследования показали, что наибольшее влияние на перераспределение гелия оказывает растворенный водород. В процессе имплантации ионов He в приповерхностном слое появляется большое количество вакансий (V) и собственных междоузельных атомов (СМА). Поскольку V практически неподвижны, а СМА мигрируют из имплантированного слоя, создается слой материала, насыщенный дефектами вакансионного типа. Гелий в металлах связан с вакансиями и способствует их стабилизации. Исследования образцов, имплантированных гелием, показали, что первые пики газовой выделению наблюдаются при диссоциации комплексов He_nV . Так, показано [8], что при комнатной температуре практически весь гелий присутствует в меди в виде комплексов He_6V . С повышением температуры появляются комплексы He_4V , He_3V . В спектрах термодесорбции пик, соответствующий диссоциации HeV , находится выше 1000 К (в вольфраме этот пик соответствует 1560 К). Более высокие температуры соот-

ветствуют распаду комплексов HeV_m . Наибольшую стабильность имеют сложные комплексы типа He_nV_m (He_2V_2 диссоциирует при 1850 К). Если имплантация проводится при повышенной температуре, то низкотемпературные комплексы вообще не образуются и в захвате гелия участвуют в основном сложные комплексы. При внедрении образуется достаточное количество вакансий, чтобы обеспечить 100%-ную эффективность захвата He, и только значительное повышение температуры (свыше 1000 К) может привести к его снижению. Однако, как показывают приведенные эксперименты, в образцах, содержащих растворенный H, наблюдается пониженная концентрация He.

В настоящее время нет единой теории, объясняющей влияние водорода на миграцию гелия. В работах [7, 8] представлен механизм диффузии, связанный с вытеснением He из вакансий комплексами H—СМА. Схема механизма:



Действие этого механизма подтверждалось экспериментами по последовательному облучению металлов ионами H и He. Этот механизм, в принципе, объясняет ускорение диффузии гелия в присутствии водорода, действует только в системах, насыщенных гелием (дозы внедрения гелия больше 10^{18} He/см², и, очевидно, внедрение водорода происходит в разрушенную блистерингом область материала). Известные механизмы не могут объяснить наблюдаемые экспериментально особенности поведения He в присутствии водорода, поэтому рассмотрим две возможности ускорения диффузии гелия при наличии в металле растворенного H.

«Вакансионная» модель миграции He. Основана на известном механизме миграции He в составе комплекса HeV_2 [9], осуществляющейся по следующей схеме: $\text{HeV} + \text{V} \rightarrow \text{HeV}_2 \rightarrow$ миграция комплекса \rightarrow диссоциация комплекса $\rightarrow \text{HeV} + \text{V} \rightarrow$ и т.д.

Для реализации этого механизма необходимо иметь большое число вакансий. В этом случае роль водорода должна заключаться в стабилизации вакансий и их скоплениях. При комнатной температуре водород образует комплексы HV и, в принципе, способен создать вакансионную структуру, обеспечивающую сток гелия из области внедрения. Более наглядно роль H в миграции He, связанного с вакансиями, можно представить путем следующих рассуждений.

При значительных дозах гелия (от 10^{16} He/см²) часть его будет находиться в газовых пузырьках, являющихся эффективным местом захвата. Эти пузырьки расположены регулярно и представляют собой сверхрешетку дефектов. Другой подсистемой в металле является подсистема мелких дефектов. Скорость развития этих подсистем и перераспределение гелия между ними имеют большое значение, поскольку основной вклад в миграцию дает гелий, связанный с мелкими дефектами. Наличие водорода стабилизирует подсистему мелких дефектов, не давая гелиевым пузырькам перерасти в крупные блистеры. Происходит сглаживание потенциального рельефа металла, что способствует перераспределению имплантированного гелия по объему материала или выходу его из образца. Эффективность реализации этой модели снижается в связи с тем, что энергия связи водорода с вакансиями в металле мала. Кроме того, при внедрении He подвижность H значительно повышается за счет РС диффузии. Поэтому в этих условиях трудно ожидать существенной стабилизации дефектов водородом.

Междоузельный механизм переноса He. Основан на взаимодействии водорода с СМА, образующимися при внедрении гелия. Как известно, эффективность захвата He связана с числом центров захвата (вакансий). При изменении температуры внедрения и постоянной плотности тока ионов He скорость генерации вакансий почти не изменяется. Однако их концентрация в области внедрения будет зависеть от того, с какой скоростью СМА покидают эту область. При понижении температуры снижается и скорость движения междоузельных атомов, в связи с чем увеличивается вероятность захвата их вакансиями. При комнатной температуре междоузельные атомы обладают достаточной подвижностью, чтобы успеть покинуть область вблизи поверхности и не быть захваченными вакансией. Однако скорость движения междоузельного атома может быть существенно снижена, если он имеет связь с водородом, комплекс H—СМА стабилен при температуре ≥ 300 К. Одним немаловажным фактом является то, что вероятность захвата СМА крупными вакансионными комплексами будет значительно выше, чем в случае мелкого дефекта. Поэтому, как и в предыдущем случае (вакансионный механизм), реализация этого механизма ведет к сглаживанию потенциального рельефа металла, что способствует перераспределению имплантированного He по объему материала.

Таким образом, повышенная концентрация Н при низкой температуре может привести к образованию значительного числа комплексов Н—СМА и уменьшить число вакансий в многовакансионных комплексах. Связь комплекса Н—СМА с V приводит к его распаду. Атом водорода отрывается от междоузельного атома и может либо диффундировать из имплантируемой области, либо образовывать новый комплекс Н—СМА или Н—V. Благодаря этому одни и те же атомы водорода могут на протяжении всего времени имплантации гелия участвовать в процессах, определяющих форму профиля радиационных дефектов. Таким образом, этот механизм, не предполагая вытеснения атома He из комплекса He—V комплексом Н—СМА, объясняет изменение захвата He в присутствии растворенного Н. Кроме того, следует учесть, что во время имплантации происходит радиационно-стимулированная диффузия водорода. Поэтому через приповерхностную область будет непрерывно мигрировать значительное количество Н.

Таким образом, видно, что как при миграции по вакансиям, так и в случае вытеснения атома гелия в междоузельное положение водород способствует ускорению диффузии He. Предполагается, что одновременное действие этих механизмов может, не снижая общего числа дефектов, вызвать значительное изменение концентрации гелия в области имплантации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П. Неравновесные системы металл—водород. Титан, нержавеющая сталь. — Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002. 350 с.
2. Гусева М.И., Сулема В.Н., Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Челноков О.И., Шадрин В.Н. — Атомная энергия, 1984, т. 51, вып. 2, с. 126—129.
3. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н., Сулема В.Н. — ЖАХ, 1984, т. 34, вып. 3, с. 442—447.
4. Черданцев Ю.П., Чернов И.П. — Физика и химия обработки материалов, 2005, № 1, с. 22—26.
5. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Сохорева В.В., Кобзев А.П. — Поверхность, 2005, № 4, с. 17—21.
6. Гусева М.И., Столярова В.Г., Горбатов Е.А., Белянин О.П., Сулема В.Н., Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н. — Атомная энергия, 1987, т. 63, вып. 1, с. 17—20.
7. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл—водород. — М.: Энергоатомиздат, 2004. 270 с.
8. Алимов В.Х., Городецкий А.Е., Захаров А.П. — ЖТФ, 1982, т. 52, с. 82—86.
9. Бородин В.А., Маничев В.М., Рязанов А.И. — Поверхность, 1987, № 8, с. 20—29.

Статья поступила в редакцию 24 марта 2008 г.
 Вопросы атомной науки и техники.
 Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 2, с. 46—50.

УДК 669.14.018.8'26'24'295 + 539.172.15.539.56

ВЛИЯНИЕ РАДИОГЕННОГО ^3He И ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТАЛИ 12X18Ni10Ti

И.Е. Бойцов, С.К. Гришечкин, А.А. Юхимчук (РФЯЦ — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров), М. Глугла (Научно-исследовательский центр Карлсруэ, г. Карлсруэ, Германия), С.Л. Канашенко (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина), Р. Коси (Национальные лаборатории Сандия, Ливермор, США), А. Хасанейн (Аргоннская национальная лаборатория, Чикаго, США)

В статье изложены результаты исследований влияния водорода высокого давления (80 МПа), радиогенного ^3He (при концентрации 75 и 130 ат. млн⁻¹) и их совместного воздействия на механические свойства и структуру стали 12X18Ni10Ti в интервале температур от 293 до 873 К. Наличие ^3He привело к заметному увеличению условного предела текучести стали и существенно снизило её пластические свойства. Охрупчивание стали, содержащей ^3He , усиливается в среде водорода.

RADIOGENIC ^3He AND HYDROGEN IMPACT ON MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF 12Cr18Ni10Ti STAINLESS STEEL. I.E. BOITSOV, S.K. GRISHECHKIN, A.A. YUKHIMCHUK, M. GLUGLA, S.L. KANASHENKO, R. CAUSEY, A. HASSANEIN. The paper presents research results of the high-pressure hydrogen (80 MPa), radiogenic ^3He (concentrations ~75 and 130 appm) and their joint hydrogen+ ^3He effects on mechanical properties and structure of 12Cr18Ni10Ti stainless steel in temperature

range from 293 to 873 K. The presence of ^3He increases yield strength of steel and significantly decreases its plasticity. The presence of hydrogen enhances the embrittlement of steel, containing ^3He .