

УСТОЙЧИВОСТЬ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ К БЛИСТЕРИНГУ И ФЛЕКИНГУ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ И ОТЖИГЕ

В.В. Пилько, В.В. Пилько

*Белорусский государственный университет,
Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,
ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь, pilkow@mail.ru, pilkowladimir@gmail.com*

Изложены результаты исследования устойчивости сплавов алюминия, сталей и карбида кремния к блистерингу и флекингу при облучении ионами гелия с энергией 500 КэВ в диапазоне доз от 10^{16} до $3 \cdot 10^{18}$ ион/см² и постимплантационном отжиге. Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов. Образцы стали-3, нержавеющей сталей, сплава Д16Т и карбида кремния облучены ионами гелия. Методами растровой электронной микроскопии и оптической микроскопии в сочетании с интерференцией изучена структура поверхностных слоев облученных материалов непосредственно после облучения, и после термического отжига при температурах от 300 до 750 °С. Определены дозовые и температурные диапазоны устойчивости к блистерингу и флекингу для всех изученных материалов. Рассмотрены основные виды нарушений структуры материалов.

Ключевые слова: имплантация; гелий; материал; блистеринг; флекинг.

RESISTANCE OF STRUCTURAL MATERIALS TO BLISTERING AND FLAKING DURING IMPLANTATION OF HIGH-ENERGY HELIUM IONS AND ANNEALING

Vladimir Pilko, Vladimir Pilko

*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus,
pilkow@mail.ru, pilkowladimir@gmail.com*

The results of a study of the stability of aluminum, steel, and silicon carbide alloys to blistering and flaking upon irradiation with helium ions with an energy of 500 keV in the dose range from 10^{16} to $3 \cdot 10^{18}$ ion/cm² and post-implantation annealing are presented. The calculation of the parameters of the process of implantation of light ions is performed. Samples of steel-3, stainless steels, alloy D16T and silicon carbide are irradiated with helium ions. Using scanning electron microscopy and optical microscopy in combination with interference, we studied the structure of the surface layers of irradiated materials immediately after irradiation, and after thermal annealing at temperatures from 300 to 750 °C. Dose and temperature ranges of resistance to blistering and flaking for all studied materials were determined. The main types of degradation of the structure of materials are considered.

Keywords: implantation; blistering; flaking; material; helium.

Введение

К основным факторам, меняющим свойства конструкционных материалов атомных реакторов, относятся введение легких примесей и дефектообразование. Наиболее важными продуктами ядерных реакций трансмутации являются газообразные гелий и водород. Атомы гелия и водорода, образовавшиеся в результате трансмутационных реакций, существенно меняют процесс эволюции формирующихся радиационных дефектов, что, в ко-

нечном итоге, обуславливает изменение макроскопических свойств облучаемого материала (потеря пластичности, охрупчивание, вакансионное распухание, блистеринг и флекинг). Анализ состояния проблемы показывает, что, несмотря на значительные усилия исследователей ведущих исследовательских центров мира, необходимые уровни интенсивности эксплуатации существующих ядерных реакторов до сих пор не достигнуты. Ключевой проблемой в материаловедческом

обеспечении современной ядерной энергетики и энергетики будущего является изучение состава и микроструктурной эволюции и их влияния на деградацию исходных физико-механических характеристик. Протяженность циклов разработки и внедрения этих материалов в настоящее время достаточно велика. Существенными факторами, сдерживающими разработку, являются большая длительность процесса испытаний и недостаточная изученность физических основ процессов радиационно-стимулированной деградации свойств. Условия облучения в экспериментах различных исследователей не стандартизованы, и это затрудняет сопоставление результатов. Методические основы анализа радиационной стойкости с помощью высокоэнергетичной ионной имплантации (ВИИ) изучены слабо, а данные, опубликованные в открытых информационных источниках зарубежными исследователями, имеют фрагментарный характер и не отличаются системным подходом. Таким образом, разработка метода ВИИ легких ионов и получаемые с ее помощью данные представляются с научной точки зрения актуальными и соответствующими мировому уровню. Разработка новых перспективных конструктивных материалов для ядерной энергетики позволит существенно повысить срок службы изделий реакторостроения.

Результаты и их обсуждение

Для более точного планирования экспериментов по ионной имплантации вначале было проведено моделирование процесса имплантации ионов гелия в железо с помощью программы TRIM. Расчеты показали, что формы профилей распределения имплантированных атомов и генерированных вакансий можно хорошо аппроксимировать методами Пирсона [1]. Максимумы кривых распределения вакансий и внедренных атомов заглублены от поверхности более чем на 1 мкм уже при энергиях 500 кэВ, в то время как различие положений максимумов незначительно

(на уровне 0.1 мкм), и можно предположить, что вакансионный максимум может послужить эффективным стоком для имплантированных атомов. На основании расчетов можно провести некоторые оценки эффективности воздействия ионной имплантации в сравнении с реакторным облучением материалов. При дозе имплантации на уровне $3 \cdot 10^{17}$ атом/см² концентрация примеси в области максимума распределения близка к $1 \cdot 10^{22}$ атом/см³.

Табулированное в [2] значение плотности для Fe составляет $8.5 \cdot 10^{22}$ атом/см³. Таким образом, максимальная концентрация примеси составляет 9.5 ат.%. Это значение превышает величину равновесного предела растворимости более чем на 2 порядка величины.

Концентрация атомов – продуктов реакций трансмутации в реакторных материалах измеряется в единицах appm (atom part per million), т.е., в количестве атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала. Поступление He в материал выгорядки активной зоны реактора ВВЭР-1000 составляет 2400-3000 appm.He/10 лет. Таким образом, по критерию количества внедренных в материал атомов, имплантация доз выше $1 \cdot 10^{16}$ атом/см² превосходит реальное поступление примесей в реакторные материалы за период эксплуатации. При расчетной дозе имплантации количество генерированных вакансий в области максимума их распределения равно $3 \cdot 10^{24}$ см⁻³. Для количества атомарных смещений это дает в условиях расчетов значение 35.3 смещений на атом.

Интенсивность генерации радиационных дефектов в радиационном материаловедении принято характеризовать количеством смещений на атом в единицу времени (сна/время). Для большинства современных реакторов (ВВЭР, PWR, BWR) эта величина лежит в диапазоне от 0.05 до 0.1 сна за 40 лет. Для активных элементов реакторов на быстрых нейтронах и перспективных моделей реакторов эта вели-

чина может достигать 100-200 сна/год.

Можно утверждать, что, по критерию количества смещенных атомов, имплантация доз выше $1 \cdot 10^{16}$ атом/см² превосходит реальное значение для современных реакторов и сравнимо с жесткими условиями эксплуатации.

Суммируя изложенное выше, можно сделать заключение, что имплантация доз, превышающих $1 \cdot 10^{16}$ атом/см² эффективно моделирует процесс реальной эксплуатации реакторных материалов. Наиболее адекватное воссоздание реальных температурных условий достижимо при «горячей имплантации», однако, первым приближением может служить постимплантационный отжиг.

Ввиду того, что основной интерес для практических конструктивных приложений механики представляют макроструктурные трансформации, дефекты материала визуализировали методами оптической, интерференционной и растровой микроскопии.

В работе [3] показано, что для хрупких материалов с направленными ковалентными связями при имплантации легких ионов может быть введено понятие пороговой дозы блистеринга, визуализируемое методами оптической микроскопии и дифракции. Возможность распространения разработанного подхода на случай облученных легкими ионами металлов продемонстрирована в работе [4]. Исследованию подверглись как материалы, близкие к модельным (сталь-3, Zr), так и широко распространенные конструкционные стали и сплавы (12X18H9T, ЭИ847, Д16Т) и карбид кремния.

Для точного определения пороговой дозы блистеринга имплантация ионов гелия произведена с шагом наращивания дозы 10^{16} атом/см², а отжиг – с шагом 40°C. Результаты обобщены на диаграмме, представленной на рис. 1.

На рис. 2-5 представлены основные примитивные виды изменений структуры образцов, возникающие при имплантации и отжиге и регистрируемые методом оптической

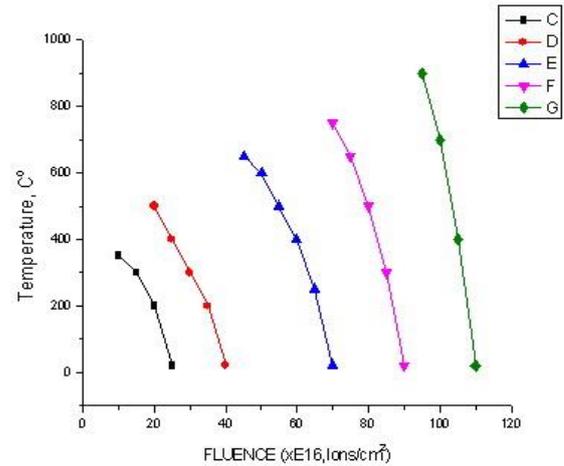


Рис. 1. Границы областей устойчивости объектов исследования к образованию блистеров и флекингу в зависимости от дозы имплантации и температуры отжига при унифицированных параметрах имплантации ионами He⁺ с энергией 500 кэВ. С – сплав Д16Т, D – Zr, E – сталь 12X18H9T, F – сталь ЭИ–847, G – поликристаллический SiC

Fig. 1. Boundaries of the stability areas for research samples to blistering and flaking effects versus implantation fluence and annealing temperature in unified implantation conditions: 500 keV He⁺ ions. С – D16 alloy, D – Zirconium, E – stainless steel 12X18H10T, F – steel a314, G – polycrystalline SiC

микроскопии «на отражение».

На рис. 2 отображена типичная граница раздела облученной и необлученной областей сплава Д16Т. Заметно, что в данном материале со сниженной пластичностью преобладает хрупкое разрушение по границам зерен. Линейный размер элементов контраста тождественен размеру зерна. Типичные структуры, представленные на рис. 3-4, свидетельствуют о приближении формы блистеров к полусферической либо округлой в случаях пластичного материала.

Для твердых материалов с микродисперсным резко оgranенным зерном форма блистеров и областей флекинга на стадии зарождения повторяет форму кристаллитов исходного материала. На рис. 3, полученном с неоднородно легированного участка можно одновременно наблюдать начальные стадии зарождения, роста и сегрегации макродефектов в облученной и отожженной стали ЭИ–847 при имплантации дозой, находящейся на границе областей устойчивости материала. Можно от-

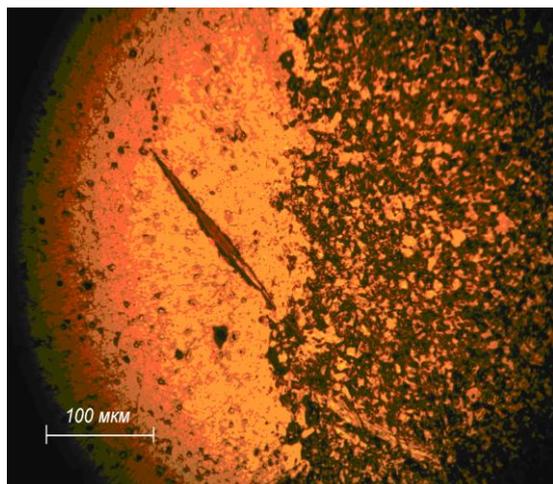


Рис. 2. Оптическая микрофотография границы раздела необлученного (слева) и облученного ионами He_2^+ дозой $2 \cdot 10^{16}$ ион/см² с энергией 400 кэВ и отожженного при 350 °С образца сплава Д16Т

Fig. 2. Optical microimage of abrupt boundary between initial and implanted with 400 keV He^+ ions region of D16 alloy. Fluence $2 \cdot 10^{16}$ ion/cm², annealing temperature 350 °C

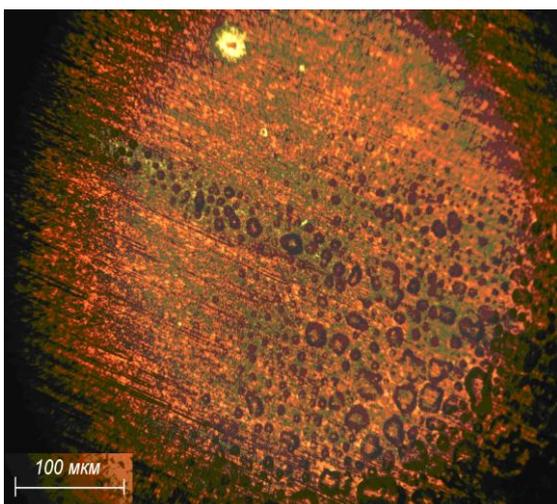


Рис. 3. Оптическая микрофотография облученного ионами He^+ дозой $(3-5) \cdot 10^{17}$ ион/см² с энергией 500 кэВ и отожженного при 750 °С образца стали ЭИ-847

Fig. 3. Optical microimage of 500 keV He^+ implanted and annealed at 750 °C sample of a314 steel

метить, что оптическая микроскопия позволяет уверенно регистрировать наличие блистеров с размером на уровне десятка микрометров. При этом заметно, что процесс блистеринга ускорен в предеформированных областях образца. Обнаруженный эффект является крайне существенным для технологии реакторостроения,

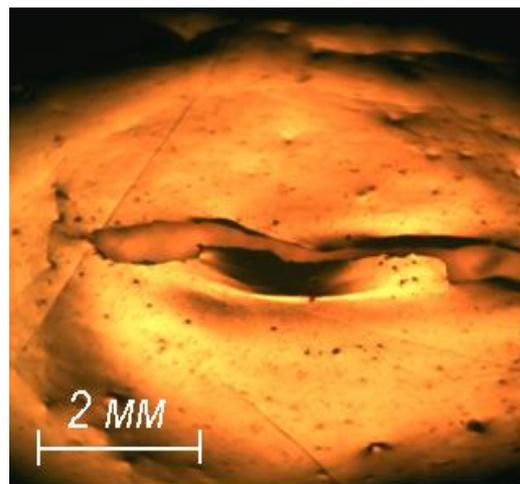


Рис. 4. Оптическая микрофотография крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием стали 12X18H9Т после отжига 550 °С, 5 мин

Fig. 4. Optical microimage of large opened up blister in He^+ implanted and annealed at 550 °C during 5 min. 12X18H9T steel sample

однако, выходит за рамки настоящей работы и станет предметом последующих исследований. Основные результаты настоящей работы базируются на исследовании объектов с минимальной остаточной деформацией. Результат сегрегации макродефектов также успешно регистрируется оптической методикой.

К примеру, на рис. 4 представлена оптическая микрофотография одного крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием нержавеющей стали после отжига при температуре 550°С в течение 5 мин. Фотография иллюстрирует процесс выделения внедренного гелия на глубокозалегающих вакансионных комплексах, созданных ионным облучением. Очевидно, что в данном случае поверхность материала не является эффективным стоком для дефектов.

Краткий обзор примитивов, регистрируемых оптическим методом, можно завершить примером возникновения «Smart Cut» – областей при сверхвысоких дозах имплантации, представленным на рис. 5.

Интерферометрические измерения толщины срезаемого слоя хорошо согласуются с расчетными величинами проективного пробега ионов гелия и глубиной залегания максимума распределения де-

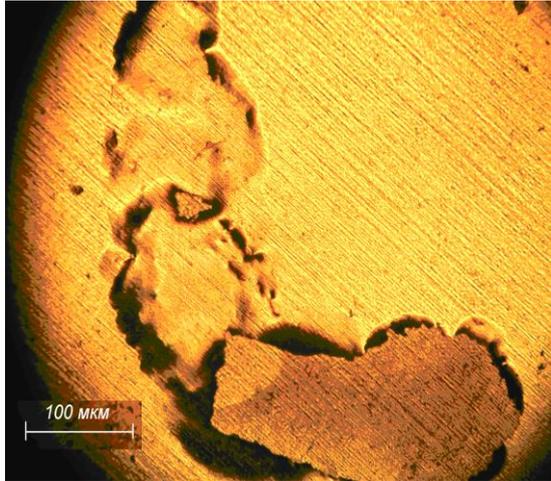


Рис. 5. Оптическая микрофотография облученного ионами He^+ дозой $1.5 \cdot 10^{18}$ ион/см² с энергией 500 кэВ образца стали 12Х18Н9Т

Fig. 5. Optical microimage of 500 keV He^+ implanted with fluence $1.5 \cdot 10^{18}$ ion/cm² 12X18H9T steel sample

фектов. Это подтверждает сделанное ранее предположение об эффективности формируемых захороненных комплексов дефектов как стока внедренной примеси. Поверхностный сток в данном случае малоэффективен.

Заключение

Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов и облучение образцов стали-3, нержавеющей сталей, сплава Д16 и карбида кремния ионами водорода и гелия с энергией 200-500 кэВ в диапазоне доз от 10^{16} до $3 \cdot 10^{18}$ ион/см². Методом оптической микроскопии в сочетании с дифракцией изучена структура

поверхности облученных материалов непосредственно после облучения, и после термического отжига при температурах от 300 до 750 °С. На основании исследований можно сделать вывод о возможности и целесообразности экспрессной сравнительной оценки стойкости различных материалов к облучению методом высокоэнергетической имплантации легких ионов, отжига и последующей оптической микроскопии.

Библиографические ссылки/ References

1. Komarov F., Kamyshan A., Pilko V., Grishin P. Mater. of the 9th Intern. Conf. «Ion Implantation and other applications of ions and electrons». (June 25 – 28, 2012), Kazimierz Dolny (Poland); 2012. P. 75.
2. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A. Backscattering spectrometry. New York-San Francisco-London: Academic Press; 1978. 344 p.
3. Pilko V.V., Komarov F.F., Budzynsi P. Structure and hardness evolution of silicon carbide epitaxial layers irradiated with He^+ ions. *Acta Physica Polonica A* 2018; 20: 109-113.
4. Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Konstantinov S.V., Pilko V.V. Phase-structural State and Radiation Resistance of Nanostructured (TiHfZrVNb)N Coatings. New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation: 10th International Conference. (June 27–30, 2017), Zakopane, Poland: conference proceedings, Zakopane, Poland; editorial board: T.N. Koltunowicz. Zakopane; 2017. P. 113.