

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО–ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ НАУКОВИЙ ЦЕНТР
«ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО–ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Сунгуров Богдан Сергійович

УДК 669.017:539.16

ДИСЕРТАЦІЯ
ВПЛИВ РАДІАЦІЙНО-ІНДУКОВАНИХ МІКРОСТРУКТУРНИХ
ДЕФЕКТІВ НА ПРОЦЕСИ НАКОПИЧЕННЯ ВОДНЮ ТА
ЗМІЩЕННЯ АУСТЕНІТНОЇ СТАЛІ SS316

01.04.07 - фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Науковий керівник: Толстолицька Галина Дмитрівна, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків – 2018

АНОТАЦІЯ

Сунгуров Б.С. Вплив радіаційно-індукованих мікроструктурних дефектів на процеси накопичення водню та зміцнення аустенітної сталі SS316. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла. –

Національний науковий центр «Харківський фізико–технічний інститут». –

Національний науковий центр «Харківський фізико–технічний інститут». – Харків, 2018.

У дисертаційному дослідженні вирішена важлива наукова задача – встановлення фізичних закономірностей захоплення і накопичення водню, механізмів зміцнення аустенітної сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованого гелію.

Вивчення взаємодії водню зі сталлю типу SS316 в широкому інтервалі температур і доз імплантації з використанням експериментальних методик, котрі надають можливість чисельно контролювати кінетику накопичення, розподіл в об'ємі і термоактивовану десорбцію іонно-імплантованих атомів газу дозволило вперше встановити, що особливості поведінки водню, його масоперенос і накопичення визначаються комплексним впливом радіаційно-індукованої структури, станом поверхні, наявністю гелію.

Зразки опромінювали пучком іонів водню або дейтерію. Заміна водню дейтерієм в деяких експериментах дозволила визначити його розподіл по глибині за допомогою методу ядерних реакцій, а також в експериментах по термодесорбції відокремити іонно-імплантовану компоненту – дейтерій (D_2), від компоненти, що виділяється за відпалів з вузлів експериментальної камери (H_2).

Експериментально досліджені закономірності захоплення і накопичення іонно-імплантованого дейтерію, а також еволюція структури сталі SS316 при імплантації дейтерію з енергією 15 keV/D при кімнатній температурі в діапазоні доз $4 \cdot 10^{15} \dots 1 \cdot 10^{17} \text{ D} \cdot \text{cm}^{-2}$. Спектр термодесорбції містить два піки, котрі слабо розділяються, з температурами максимумів ~ 385 і 425 K. Для дослідженого інтервалу доз опромінення газовиділення дейтерію зі сталі SS316 практично закінчується при температурі 500 K.

Результати виконаних досліджень показали, що десорбція дейтерію помітна вже в процесі опромінення при $T_{\text{кімн}}$. Зниження на порядок кількості дейтерію, котрий виділяється після відпалу при 373 K, і більш ніж в три рази в результаті витримки при температурі 290 K протягом 90 хв вказують на слабе захоплення дейтерію пастками, що створюються в процесі низькоенергетичного опромінення. Експериментальні дані при низькоенергетичному опроміненні добре описуються за допомогою моделі дифузії водню в присутності двох типів пасток: захоплення одного атому дейтерія пасткою, характерною для високотемпературної стадії десорбції, і до шести атомів дейтерію пасткою, характерною для низькотемпературного піку. Гарний збіг експериментального і розрахункового спектрів десорбції отримано при енергії зв'язку $(0,28 \pm 0,04)$ і $(0,39 \pm 0,05)$ eV для піків з температурами максимумів при ~ 385 та 425 K, відповідно.

Встановлено, що пасивуюча окисна плівка, котра утворюється на поверхні сталі SS316 при її зберіганні на повітрі, зміщує інтервал десорбції дейтерію зі сталі на 200...300 градусів в область більш високих температур.

Показано, що імплантація дейтерію в сталь SS316 супроводжується формуванням дислокаційних петель. Дислокаційні петлі були ідентифіковані як петлі Франка міжвузольного типу з вектором Бюргерса $b = a/3 [111]$. Метод визначення типу петлі базується на зміні розмірів її зображення при зміні дифракційних умов в двопробеновому наближенні ("inside-outside" contrast).

Встановлено незмінність параметрів радіаційно-індукованих дислокацій в температурному діапазоні, в якому спостерігається десорбція газу. Показано відсутність чіткої кореляції між еволюцією дислокаційної структури і термічно активованим вивільненням дейтерію.

Для визначення ефективності захоплення водню різними елементами радіаційно-індукованої мікроструктури було виконано попереднє опромінення сталі іонами аргону з енергією 1,4 MeV (доза $1 \cdot 10^{17}$ см⁻²), результатом чого були створені різні рівні пошкодження в двох зонах. В одній зоні (0-200 нм) створюються, в основному, пошкодження типу зміщення атомів на рівні 30 зміщень на атом матриці (зна) і практично відсутні домішки інертного газу, в іншій (400-600 нм) - доза пошкоджень становить ~ 60 зна, а концентрація аргону досягає ~ 5 ат.%. Зміною температури опромінення ($T_{\text{кімн}}$ і 920-1000 K) в цих зонах створювали різні радіаційно-індуковані структури.

Показано, що серед радіаційно-індукованих структур, таких як дислокації, пори і наповнені атомами гелію або аргону бульбашки в аустенітній сталі SS316 саме бульбашки інертного газу або поля напружень навколо них є сильними пастками імплантованого дейтерію. Бульбашкова структура утримує дейтерій до температур понад 600 K.

Методами наноіндентування і електронної мікроскопії досліджене зміцнення аустенітної неіржавіючої сталі SS316 і еволюція її мікроструктури після опромінення іонами аргону з енергією 1,4 MeV в інтервалі доз 0-30 зна при температурах 300 і 900 K, іонами гелію з енергіями 30 і 1400 кеВ і іонами дейтерію з енергією 15 кеВ/D. З використанням емпіричних моделей, що враховують розмірний ефект і, так званий, ефект м'якої підкладки, за даними наноіндентування були визначені значення об'ємної твердості сталі SS316 після іонного опромінення. Була виконана лінійна апроксимація даних методом найменших квадратів, що дозволила визначити значення об'ємної твердості сталі H_0 за різних доз опромінення при кімнатній температурі. Встановлено, що радіаційне зміцнення сталі SS316 є функцією дози

опромінення, досягає насичення при флюенсах близько 1 зна і становить 2.0 ± 0.3 ГПа. Апроксимація отриманих значень твердості ступеневою функцією, котра має вигляд $\Delta H \propto (dpa)^p$ дає гарний збіг з експериментальними даними при $p = 0,43$ и $0,17$, для нізкодозної і високодозної стадій зміцнення, відповідно.

Встановлено кореляцію між еволюцією мікроструктури і зміною твердості опроміненого шару сталі. При підвищенні температури опромінення до 900 К радіаційно-індуковане зміцнення виявляється в 1,3 рази меншим у порівнянні з $T_{\text{кімн}}$ (3,71 і 4,6 ГПа, відповідно). Слід зазначити, що за опромінення при $T_{\text{кімн}}$ утворюється дислокаційно/бульбашкова структура, а при підвищених температурах – пористо/бульбашкова. Зниження зміцнення після опромінення при підвищених температурах свідчить про більш слабкий внесок бульбашкової і пористої структури у зміцнення сталі.

Показано, що закріплення дислокацій, котре приводить до зміцнення сталі SS316, відбувається більш ефективно на дислокаційних петлях міжвузольного типу діаметром до 15 нм в порівнянні з газовими бульбашками. Визначено вектор Бюргерса і природа дислокаційних петель. Показано, що основним чинником зміцнення сталі 316 при опроміненні є формування дислокаційних петель Франка міжвузольного типу. Ефект зміцнення обумовлений консервативною природою петель Франка, що стримують рух дислокацій.

Гелій і водень підсилюють зміцнення на 20-30% при їх концентраціях більше 1 ат.%. Ці два фактори – петлі Франка та газові домішки обумовлюють приріст межі міцності і плинності в 1.8 рази. Дані, отримані в поданій роботі, свідчать, що значна втрата пластичності аустенітних сталей серії 300 буде очікуватися поблизу дози 1-5 зна, при котрій спостерігається насичення щільності петель дислокацій, а накопичення He / H стає значним.

Сукупність одержаних результатів про фізичну природу і закономірності захоплення і накопичення водню, механізмів зміцнення аустенітної сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованої гелієвої

домішки становлять безпосередній інтерес не тільки для оцінки накопичення водню та зміни механічних властивостей конструкційних матеріалів, які працюють при досить низьких температурах (300 - 500 К), але також є сходиною для створення фундаментальних основ взаємозв'язку механічних властивостей і радіаційно-індукованої мікроструктури матеріалів, що розвивається при різних радіаційних впливах.

Ключові слова: сталь 316, водень, гелій, високоенергетичний аргон, термодесорбція, концентраційні профілі, вакансії, петлі Франка, дислокації, пори, газові бульбашки, нанотвердість, зміцнення.

Список публікацій, у яких опубліковано основні результати дисертації:

8. Сунгуров Б.С., Толстолуцкая Г.Д., Карпов С.А., Копанец И.Е., Ружицкий В.В., Никитин А.В., Толмачева Г.Н. Взаимодействие дейтерия с аустенитной нержавеющей сталью SS316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (105). 2015. №2(96), С. 29-34.

9. Толмачёва Г.Н., Толстолуцкая Г.Д., Карпов С.А., Сунгуров Б.С., Василенко Р.Л. Применение метода наноидентирования для исследования радиационной повреждаемости стали 316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (106). 2015. №5(99), С. 168-173.

10. Tolstolutskaaya G.D., Karpov S.A., Rostova G.Y., Sungurov B.S., Tolmachova G.N. The effect of irradiation with inert gas and hydrogen ions on nanohardness of SS316 stainless steel // 2015. Вісник ХНУ. Фізика. №1137. Вип. 23. С.66-70.

11. Karpov S.A., Kopanets I.E., Sungurov B.S., Tolstolutskaaya G.D., Kalchenko A.S. Microstructure evolution and deuterium retention in SS316 steel irradiated with heavy ions, helium and hydrogen // East Eur. J. Phys. Vol.2. No.4 (2015) P.72-79.

12. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Rostova A.Yu., Tolmacheva G. N., Kopanets I. E. Hardening of SS316 Stainless Steel Caused by the Irradiation with Argon Ions // *Materials Science*, November 2016, Volume 52, Issue 3, P 377–384.

13. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Ruzhytskiy V.V. Microstructure evolution and deuterium trapping in low-energy cascades after irradiation of SS316 stainless steel // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (109). 2017. №2(108), С. 36-40.

14. Sungurov B.S., Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N. Characterization of dislocation type defects formed at low-energy deuterium irradiation of SS316 stainless steel // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* (112). 2018. №2(114), С. 8-12.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

15. Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Никитин А.В., Карпов С.А., Ружицкий В.В., Сунгуров Б.С. Накопление ионно-имплантированного дейтерия в сталях при повышенных температурах облучения // *Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению* (Алушта, сентябрь, 2012). С.87-88 (доповідач).

16. Г.Д. Толстолуцкая, В.Н. Воеводин, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, С.А. Карпов, А.В. Никитин, Б.С. Сунгуров. Механизмы удержания дейтерия в конструкционных сталях в условиях радиационного воздействия // *Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению* (Алушта, сентябрь, 2012). С.85-87 (доповідач).

17. Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Sungurov B.S., Rostova G.Y., Tolmachova G.N. The effect of gas ions irradiation on microstructure evolution

and radiation-induced hardening of SS316 stainless steel // Intern. Conference The Nuclear Materials (NuMat2016), Le Corum, Montpellier, France, 7–10 November 2016. Proceeding of conference. Montpellier, France, 2016. Abstract # 0275 (участь в обговоренні).

18. Б.С. Сунгуров, С.А. Карпов, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий. Эволюция микроструктуры и удержание дейтерия в стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII международная Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (16 – 18 ноября 2016 г.). С.15 (доповідач).

19. G.D. Tolstolutskaaya, S.A. Karpov, G.Y. Rostova, B.S. Sungurov, G.N. Tolmachova. Влияние облучения ионами гелия и водорода на нанотвердость стали SS316 // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна. С. 122 (доповідач).

20. С.А. Карпов, И.Е. Копанец, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая. Закономерности радиационной повреждаемости стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна С. 119 (доповідач).

21. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец. Влияние дефектной микроструктуры на механические свойства и накопление водорода в стали SS316 // Материалы 12-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» 19-22 сент. 2017 г. Минск, Изд. центр БГУ 2017. С. 181-184 (участь в обговоренні).

22. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, Г.Н. Толмачева, И.Е. Копанец. Роль дефектов микроструктуры и газовых примесей в радиационном упрочнении стали SS316 // XIII международная Научно-техническая конференция Молодых ученых и специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (18 – 21 октября 2017 г.). С. 66 (доповідач).

ABSTRACT

Sungurov B.S. «Effect of radiation-induced microstructural defects on processes of accumulation of hydrogen and hardening of SS316 austenitic steel». – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences by specialty 01.04.07 - solid state physics. –National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology". –National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology". Kharkov 2018.

The thesis presents important task solution: the establishing of physical laws of the trapping and accumulation of hydrogen, mechanisms of SS316 steel hardening, and the influence of radiation defects and implanted helium impurities on these processes.

Hydrogen interaction with SS316 steel in a wide range of temperatures and doses of implantation using experimental techniques that enable to control the kinetics of accumulation, depth distribution and thermoactivated desorption of ion implanted gas atoms have been studied. It's allowed to establish for the first time that the features of hydrogen behavior, its mass transfer and accumulation are determined by the complex effect of the radiation-induced structure, the state of the surface, and the presence of helium.

Samples were irradiated with hydrogen or deuterium ions. Replacing hydrogen with deuterium in some experiments allowed to determine its depth distribution by the nuclear reaction method as well as to separate the ion-implanted component – deuterium (D_2) from the component that is released during annealing from the nodes of the experimental chamber (H_2) in experiments on thermal desorption.

The features of the trapping and accumulation of ion-implanted deuterium, as well as the microstructure evolution of SS316 steel during 15 keV / D deuterium implantation at room temperature in the dose range $4 \cdot 10^{15} \dots 1 \cdot 10^{17} \text{ D/cm}^2$, are

experimentally studied. The thermodesorption spectra contain two weakly dividing stages with peaks at ~ 385 and 425 K. For the investigated dose range, the gas release of deuterium from SS316 steel practically terminates at a temperature of 500 K. The results of the performed studies showed that deuterium desorption is already observed during irradiation at T_{room} . The decrease in the amount of released deuterium by an order of magnitude after annealing at 373 K and more than three times as a result of aging at a temperature of 290 K for 90 minutes indicates a weak capturing of deuterium in the traps created during low-energy irradiation.

Experimental data for low-energy irradiation are well described by hydrogen diffusion model in the presence of two types of traps: the capturing of one deuterium atom per trap for the high-temperature desorption stage and up to six deuterium atoms per trap for a low-temperature peak. A good agreement between the experimental and calculated desorption spectra was obtained at binding energies of (0.28 ± 0.04) and (0.39 ± 0.05) eV for peaks near 385 and 425 K, respectively.

It is established that the passivating oxide film formed on the surface of SS316 steel at keeping in air displaces shift the interval of deuterium desorption by $200 \dots 300$ degrees towards higher temperatures.

The implantation of deuterium into SS316 steel is accompanied by the formation of dislocation loops. The dislocation loops were identified as interstitial Frank loops with the Burgers vector $\mathbf{b} = a/3 [111]$. The method of determining the type of loop is based on changing the size of its image when changing the diffraction conditions in 2-beam approximation ("inside-outside" contrast). The stability of the parameters of radiation-induced dislocations throughout the temperature range where the gas desorption process proceeds is established. The lack of clear correlation between the dislocation microstructure evolution and the thermally activated release of deuterium has been found. To determine the efficiency of hydrogen trapping by various elements of the radiation-induced microstructure, preliminary irradiation of steel with 1.4 MeV argon ions (a dose of $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) was performed, resulting in the creation of different damage in two

zones. In first zone (0-200 nm), mainly displacement defects are created at the level of 30 dpa and there is practically no admixture of inert gas, in the second (400-600 nm) - the damaging dose is ~ 60 dpa, and the concentration of argon reaches ~ 5 at.%. By varying the irradiation temperature (T_{room} and 920-1000 K), different radiation-induced structures were created in these zones. It is shown that among the radiation-induced defects: dislocations, voids and bubbles in austenitic 316 steel, bubbles of an inert gas or strain fields around them are strongest traps of implanted deuterium. The bubble structure retains deuterium to temperatures over 600 K.

Nanoindentation and electron microscopy were used to study the hardening of SS316 stainless steel and the evolution of its microstructure after irradiation with 1.4 MeV argon ions in the dose range 0-30 dpa at 300 and 900 K; helium ions with energies of 30 and 1400 keV, and deuterium ions with energy of 15 keV / D. Using empirical models that take into account the size effect and the so-called soft substrate effect, the values of the bulk hardness were determined from the nanoindentation data for SS316 steel after ion irradiation. It is established that the radiation hardening of SS316 steel is a function of the radiation dose, reaches saturation at fluences of about 1 dpa and has a value of 2.0 ± 0.3 GPa. Approximation of obtained hardness values by a power function of the form $\Delta H \propto (dpa)^p$ gives good agreement with the experimental data at $p = 0.43$ and 0.17 for low-dose and high-dose hardening, respectively.

A correlation between the microstructure evolution and the change in the hardness of the irradiated steel layer is established. When the irradiation temperature is raised to 900 K, the radiation-induced hardening is 1.3 times lower than in T_{room} (3.71 and 4.6 GPa, respectively). It should be noted that a dislocation / bubble structure is formed during irradiation at T_{room} , while at elevated temperatures it is void / bubble. The decrease of hardening after irradiation at elevated temperatures indicates a weaker contribution of bubble and void defects to hardening of steel.

It is shown that pinning of dislocations leading to hardening of 316 steel occurs more efficiently on interstitial type dislocation loops with a diameter of up to 15 nm in comparison with gas bubbles. The Burgers vector and the nature of dislocation loops are determined. It is shown that the main factor of hardening of irradiated 316 steel is the formation of interstitial Frank dislocation loops. The effect of hardening is caused by conservative nature of Frank loops, which impede motion of dislocations.

Helium and hydrogen increase the hardening by 20-30% at their concentrations of more than 1 at.%. These two factors - the Frank loops and helium/hydrogen cause a 1.8-fold increase in the strength and yield strength.

The data obtained in the present study indicate that a significant loss of ductility of the austenitic steels of 300 series will be expected at fluences about 1-5 dpa where the saturation of the density of the dislocation loops is observed, and the accumulation of He / H becomes significant.

The whole spectrum of obtained results on the physical nature and features of hydrogen trapping and mechanisms of SS316 steel hardening, as well as the effect of radiation defects and implanted helium on these processes are of immediate interest for estimating of hydrogen accumulation and changing the mechanical properties of structural materials operating at relatively low temperatures (300 - 500 K). These data are also a step for creating the fundamental basics of interrelation between mechanical properties and radiation-induced microstructure, developing in materials under various radiation impacts.

Key words: 316 steel, hydrogen, helium, high-energy argon, thermal desorption, concentration profiles, vacancies, Frank loops, dislocations, pores, gas bubbles, nanohardness, hardening.

ЗМІСТ

	Стор
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	23
1.1. Аустенітні сталі	25
1.2. Процеси дифузії водню в металах і сплавах	27
1.3. Поведінка водню в умовах радіаційного впливу	30
1.4. Захоплення водню недосконалостями кристалла.....	34
1.5. Процеси термоактивованого перенесення водню в конструкційних сталях.....	39
1.6. Радіаційне зміцнення та окрихчення.....	41
1.7. Обґрунтування досліджень.....	45
1.8. Висновки.....	46
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ	48
2.1. Досліджувані матеріали і режими їх попередньої підготовки.....	48
2.2. Установки для опромінення	49
2.2.1. Експериментальний комплекс «ЕСП-2».....	49
2.2.2. Прискорювальна установка «Ант».....	51
2.3. Методики дослідження.....	52
2.3.1. Просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія.....	52
2.3.2. Визначення векторів Бюргерса і типу дислокаційних петель.....	53
2.4. Методики визначення глибини залягання дейтерію при вимірюванні ядерних реакцій в геометрії зворотного розсіювання.....	57

		14
2.5.	Термодесорбційна спектроскопія.....	60
2.6.	Методика визначення термодинамічних параметрів.....	61
2.7.	Наноіндентування.....	62
2.8.	Висновки до розділу 2.....	71
РОЗДІЛ 3.	ВЗАЄМОДІЯ ДЕЙТЕРІЮ ЗІ СТАЛЛЮ SS316.....	73
3.1.	Накопичення і термоактивованій вихід дейтерію.....	74
3.2.	Розподіл дейтерію по глибині в сталі SS316.....	77
3.3.	Еволюція мікроструктури сталі після імплантації дейтерію і наступного відпалу і її зв'язок з кінетикою виділення газу.....	80
3.4.	Характеристика дефектів дислокаційного типу, що утворюються при опроміненні сталі SS316 низькоенергетичними іонами дейтерію.....	82
3.5.	Вплив стану поверхні на утримання дейтерію в сталі SS316...	91
3.6.	Порівняння зі сталлю X18H10T.....	95
3.7.	Висновки до розділу 3.....	96
РОЗДІЛ 4.	ЕВОЛЮЦІЯ МІКРОСТРУКТУРИ І УТРИМАННЯ ДЕЙТЕРІЮ В СТАЛІ SS316 ПРИ ОПРОМІНЕННІ ІОНАМИ АРГОНУ, ГЕЛІЮ І ДЕЙТЕРІЮ.....	98
4.1.	Визначення енергії зв'язку водню з пастками, утвореними при низькоенергетичному опроміненні.....	98
4.2.	Профілі розподілу дейтерію в сталі SS316, попередньо опроміненої іонами гелію.....	104
4.3.	Профілі розподілу дейтерію в сталі SS316, попередньо опроміненої іонами аргону.....	106
4.4.	Захоплення дейтерію в сталі SS316 на попередньо створеній пористій структурі.....	109

		15
4.5.	Перезахоплення дейтерію в сталі SS316 на попередньо створених пастках.....	114
4.6.	Висновки до розділу 4.....	116
РОЗДІЛ 5.	РАДІАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ SS316, ІНДУКОВАНЕ ОПРОМІНЕННЯМ ІОНАМИ АРГОНУ, ГЕЛІЮ І ДЕЙТЕРІЮ.....	118
5.1.	Залежність нанотвердості від глибини інdentування в сталі SS316 до опромінення.....	118
5.2.	Нанотвердість сталі SS316 після опромінення до доз 0,1 - 25 зна.....	121
5.3.	Зв'язок зміцнення сталі SS316 з еволюцією мікроструктури при опроміненні.....	131
5.4.	Вплив гелію на зміцнення сталі SS 316.....	135
5.5.	Роль бульбашок у зміцненні сталі SS316.....	141
5.6.	Вплив дейтерію на зміцнення сталі SS316.....	143
5.7.	Висновки до розділу 5.....	145
	ВИСНОВКИ.....	147
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150
	ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	169

ВСТУП

Актуальність теми дисертації. В конструкційних матеріалах енергетичних установок в процесі їх експлуатації накопичуються газоподібні трансмутанти, зокрема, гелій і водень, що сприяють прояву гелієвого окрихчення, водневої крихкості і газового розпухання [16]. Типові концентрації гелію і водню (He/зна, H/зна), що утворюються при одному зміщенні атома з його рівноважного місця в решітці (зна), складають $\ll 1$ для реакторів на швидких нейтронах, близько 10 для реакторів синтезу і ~ 100 для установок «spallation».

В якості основного матеріалу для внутрішньокорпусних пристроїв (ВКП) ядерних енергетичних реакторів використовуються аустенітні нержавіючі сталі: стабілізована титаном хромонікелева сталь 08X18H10T, нержавіючі сталі марок 304 і 316. Аустенітна нержавіюча сталь SS316 широко використовується як конструкційний матеріал в реакторах II і III поколінь через поєднання її хорошої стійкості до повзучості при високій температурі і опору кисневій корозії. Крім того, зі сталі типу SS316 виготовлений корпус діючих в даний час джерел нейтронів «spallation», вона обрана в якості конструкційного матеріалу для ITER і вважається кандидатним конструкційним матеріалом для корпусу реактора з розплавленою сіллю (MSR) в якості теплоносія.

Вплив гелію і водню на властивості конструкційних матеріалів ядерних і термоядерних реакторів розглядається в даний час як особлива проблема фізики радіаційних ушкоджень і радіаційного матеріалознавства, яка потребує вирішення багатьох матеріалознавчих задач, зокрема, вивчення комплексного впливу на матеріали водню, гелію і радіаційних дефектів. Радіаційні дефекти і накопичення газових трансмутантів, крім зміни мікроструктури матеріалів, викликать деградацію їх механічних властивостей, зокрема, зміцнення і окрихчення.

Внесок в процеси накопичення і утримання водню в металах і сплавах дає цілий спектр різних дефектів радіаційного походження (точкові дефекти і

їх кластери, дислокаційні петлі вакансійного і міжвузельного типів, виділення нової фази, вакансійні і газонаповнені пори). Однак внесок в ці процеси кожного з типів дефектів до теперішнього часу остаточно не встановлено.

Таким чином, встановлення закономірностей захоплення і накопичення водню, механізмів зміцнення сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованого гелію становлять **важливу і актуальну** задачу сучасної фізики твердого тіла.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Наукові результати, які представлені в дисертації, сприяють вирішенню завдань, сформульованих у державних документах і галузевих програмах, наприклад, в «Енергетичній стратегії України на період до 2030 року», затвердженої Розпорядженням Кабінету Міністрів України від 15.03.2006 р. № 145.

Дисертаційна робота виконувалася в ННЦ ХФТІ відповідно до планів науково-дослідних робіт в рамках «Програми проведення фундаментальних досліджень з атомної науки і техніки Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 2011-2020 роки, а саме:

«Дослідження фундаментальних матеріалознавчих проблем створення радіаційно-стійких функціональних матеріалів для атомно-енергетичного комплексу» 2011-2015 р., № держреєстрації 0111U009715;

«Вивчення фізичних механізмів радіаційно-індукованої деградації функціональних властивостей матеріалів діючих та перспективних атомно-генеруючих комплексів нового покоління для забезпечення енергетичної безпеки України» 2016-2020 р., № держреєстрації 0116U005094.

Окрім цього, за час роботи над дисертацією виконувався проект за темою: «Визначення критичних рівнів накопичення водню та впливу індукованих воднем мікроструктурних змін на деградацію фізико-механічних властивостей конструкційних матеріалів діючих і майбутніх ядерних енергетичних установок» 2016-2018 р., № держреєстрації 0116U006893 в рамках целевой комплексной программы «Научное обеспечение развития

ядерно-энергетического комплекса и перспективных ядерных технологий 2016-2018 гг.»

Дисертант у даних роботах виступав виконавцем.

Мета й задачі дослідження. Метою роботи є встановлення фізичних закономірностей захоплення і накопичення водню, механізмів зміцнення сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованого гелію.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити **наступні задачі:**

1. Дослідити вплив гелію і водню на розвиток мікроструктури сталі SS316 в широкому інтервалі доз і температур опромінення.

2. Визначити температурні інтервали десорбції і вивчити просторово-концентраційні розподіли дейтерію в об'ємі сталі після імплантації і в процесі відпалу.

3. Виконати чисельне моделювання процесів імплантації, дифузії, взаємодії з пастками і рекомбінації для визначення термодинамічних параметрів захоплення ізотопів водню в сталі SS316, і порівняти їх з параметрами для інших сталей аустенітного класу.

4. Встановити вплив дефектів радіаційного походження: точкових дефектів і їх кластерів, дислокаційних петель вакансійного і міжвузельного типів, вакансійних і газонаповнених пор на процеси накопичення водню.

5. Дослідити залежність зміцнення сталі від умов опромінення. Встановити зв'язок еволюції радіаційно-індукованої структури і імплантації гелію і водню зі зміною механічних властивостей сталі SS316.

Об'єкт дослідження - фізичні процеси в аустенітній сталі типу SS316 при опроміненні іонами ізотопів водню, гелію і аргону при різних температурах і рівнях пошкоджуваності.

Предмет дослідження – природа і механізми захоплення і накопичення ізотопів водню в сталі SS316 при іонній імплантації та мікроструктурні аспекти її зміцнення.

Методи дослідження. Для виявлення фізичних закономірностей взаємодії іонно-імплантованого водню з нержавіючою сталлю аустенітного класу SS316 використані комплексні вимірювання, що поєднують добре відомі та широко апробовані методи досліджень твердого тіла та ядерно-фізичні методи, а саме, ядерні реакції, термодесорбційну мас-спектрометрію (ТДС), просвічуючу та скануючу електронні мікроскопії, металографічні дослідження, а також методика розрахунку спектрів термоактивованого виділення водню з металів, яка ґрунтується на моделі, що дозволяє враховувати його дифузію, взаємодію з дефектами і рекомбінаційну десорбцію. Вимірювання нанотвердості виконували за допомогою наноіндентора Nanoindenter G200.

Зразки опромінювали пучком іонів водню або дейтерію. Заміна водню дейтерієм в деяких експериментах дозволила визначити його розподіл по глибині за допомогою методу ядерних реакцій, а також в експериментах по термодесорбції відокремити іонно-імплантовану компоненту – дейтерій (D_2), від компоненти, що виділяється за відпалів з вузлів експериментальної камери (H_2).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

1. Розроблено експериментальний підхід, що дозволяє контролювати процеси перенесення імплантованого водню як в об'ємі матеріалу, так і при його термоактивованому виході в вакуум, з можливістю реєстрації «відгуку» мікроструктури і механічних характеристик імплантованого шару матеріалу на опромінення і наступні відпали.

2. Встановлено, що при дозах зміщуючих пошкоджень ≤ 1 зна точкові дефекти і їх комплекси контролюють розподіл і захоплення імплантованого дейтерію. Найбільш ефективними пастками газу, які утримують атоми дейтерію до $(0,1-0,2) T_{пл}$ ($T_{пл}$ - температура плавлення), є дефекти вакансійного типу.

3. Показано, що при дозах $1...25$ зна, в сталі SS316 формуються дефекти типу вакансійних пор, газонаповнених бульбашок або розвиненої

дислокаційної структури. Виявлена кореляція між структурою, що розвивається при опроміненні, і рівнем накопичення дейтерію. Встановлено, що максимальний ефект на захоплення дейтерію з його утриманням до 0,35 $T_{пл}$ здійснюють бульбашки інертного газу.

4. Встановлено, що низькотемпературне радіаційне зміцнення сталі SS316 обумовлене консервативною природою петель Франка, є функцією дози опромінення і досягає насичення при дозах близько 1 зна. Гелій і дейтерій підсилюють зміцнення на 20-30% при їх концентраціях більше 1 ат.%.

Практичне значення отриманих результатів.

Результати, отримані в дисертаційній роботі, можуть використовуватися для аналізу закономірностей поведінки ізотопів водню в імітаційних експериментах з одночасним створенням пошкоджень і введенням домішок газових трансмутантів в нержавіючих сталях аустенітного класу.

Результати дослідження дають можливість надати ряд обґрунтованих рекомендацій експериментаторам і фахівцям-розробникам конструкційних матеріалів ядерних і термоядерних реакторів щодо врахування низькотемпературного радіаційного окрихчення та характеру поведінки водню і гелію при одночасному їх проникненні в матеріали і створенні пошкоджень.

Встановлений в дисертації механізм перерозподілу ізотопу водню - дейтерію між пастками радіаційного походження дає можливість узагальнити сучасні знання про взаємодію водню з матеріалами і вирішити проблему зниження опору корозійному розтріскуванню внутрішньокорпусних пристроїв водо-водяних реакторів і визначити технології його попередження.

Особистий внесок здобувача представлено в усіх опублікованих роботах [1-15] згідно з поставленими науковим керівником задачами, а саме: аналіз літературних даних; підготовка та проведення експериментів; розробка та налаштування експериментального обладнання; спільно зі співавторами проведення аналізу отриманих результатів; підготовка

результатів до друку, написання статей та тез доповідей на конференції за темою дисертації.

В роботах [1, 6, 8] здобувач приймав безпосередню участь у дослідженні особливостей та механізмів накопичення і десорбції дейтерію, імплантованого в аустенітну нержавіючу сталь SS316, а також впливу гелію і радіаційних дефектів на процес масопереносу дейтерію.

В роботах [4, 7, 9, 11, 13] здобувач приймав безпосередню участь у дослідженні закономірностей радіаційної пошкоджуваності аустенітної нержавіючої сталі SS316 при опроміненні важкими іонами, гелієм і воднем, еволюції дислокаційних структур та характеристик дислокаційних петель, розвитку вакансійних і газонаповнених пор, їх розподілу за розмірами, залежності концентрації захоплених атомів дейтерію від розвитку дефектної структури.

В роботах [2, 5, 10, 15] здобувач приймав участь у плануванні, підготовці та проведенні експериментів з визначення впливу радіаційних пошкоджень на зміцнення нержавіючої сталі SS316, кореляції радіаційно-індукованого зміцнення і еволюції мікроструктури сталі, та обробці отриманих результатів.

В роботах [3, 12, 14] здобувач приймав участь у дослідженні впливу гелію та водню на зміцнення сталі SS316, ранжуванні радіаційних дефектів за їх впливом на зміцнення.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові результати дисертаційної роботи були представлені, обговорені та отримали позитивну оцінку на таких наукових конференціях: XX Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ та радіаційного матеріалознавства (Алушта, Україна, вересень, 2012); International Conference The Nuclear Materials (NuMat2016), Le Corum, Montpellier, France, 7–10 November 2016; XII міжнародна Науково-технічна конференція молодих учених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики» (м. Харків, Україна, 16-18 листопада 2016 р.); XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна; 12-а

Міжнародна конференція «Взаємодія випромінювань з тверим тілом» (19-22 вересня 2017 р., м.Мінськ, Білорусь); XIII міжнародна науково-технічна конференція молодих учених та фахівців «Проблеми сучасної ядерної енергетики», м. Харків, Україна (18-21 жовтня 2017).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 15 наукових роботах, а саме в 7 статтях [1-7], які задовольняють вимогам ДАК МОН України до публікацій на яких ґрунтується дисертація, та 8 матеріалах і тезах доповідей на наукових конференціях [8-15]. Всі зазначені статті опубліковано у спеціалізованих фахових наукових виданнях, 1 стаття опублікована у спеціалізованому науковому виданні іноземної держави [5]. Статті [1, 2, 5-7] опубліковано в наукових виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз даних (Scopus та Web of Science).

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів основного тексту з 79 рисунками і 8 таблицями, висновків і списку використаних літературних джерел зі 195 найменувань та додатку. Об'єм дисертації становить 171 сторінки, з яких 18 сторінок займає список використаних джерел, 3 сторінки займає додаток.

РОЗДІЛ 1

Літературний огляд

Доцільність використання матеріалів в ядерних енергетичних установках (ЯЕУ) певного типу залежить від конструктивних особливостей ЯЕУ, використовуваного теплоносія, енергетичного спектра нейтронів і т.п. Нейтронне опромінення матеріалів призводить до наступних змін їх властивостей: зміцнення; низько- (НТРО) і високотемпературного (ВТРО) радіаційного окрихчення; радіаційної повзучості; радіаційного росту і радіаційного розпухання; появи наведеної активності. Саме стійкість до прояву цих процесів, поряд з корозійною стійкістю, є пріоритетними при оцінці і порівнянні різних конструкційних матеріалів. При розробці нових матеріалів головним завданням є досягнення мінімальної або допустимої зміни їх характеристик при опроміненні з метою забезпечення необхідної надійності і довговічності елементів конструкції.

Конструкційні матеріали ядерних енергетичних установок в порівнянні з матеріалами традиційних енергетичних установок працюють в більш складних умовах. Нейтронне опромінення прискорює процеси повзучості, підсилює тимчасову залежність міцності, різко знижує деформаційну здатність при помірних (20 ... 450 °C), високих (500 ... 800 °C) і особливо надвисоких (вище 800 °C) температурах, знижує опір корозії. Накопичення певної дози нейтронів викликає пороутворення і радіаційне розпухання. В результаті ядерних реакцій в матеріалах утворюються газоподібні трансмутанти (гелій, водень), які сприяють прояву гелієвого окрихчення, водневої крихкості і газового розпухання [16].

В [17] відзначено, що тематика «Взаємодія ізотопів водню з конструкційними матеріалами» залишається актуальною вже протягом більше ста років. Сьогодні воднева тематика переживає свій черговий підйом. Пов'язано це, в першу чергу, з бурхливим розвитком водневої і термоядерної енергетики, ренесансом атомної енергетики.

Актуальні завдання сучасного етапу розвитку матеріалознавства в контексті водень + матеріал можна умовно розділити на наступні напрямки [18]:

- створення матеріалів для ядерних реакторів нового покоління;
- створення матеріалів і паливного циклу термоядерних реакторів;
- створення матеріалів та інфраструктури водневої енергетики.

У кожному з цих напрямків необхідно серед інших основних завдань, зокрема, вирішити наступне:

- в галузі фундаментальних досліджень – вивчити механізми взаємодії водню з матеріалами і на підставі цих знань створити конструкційний матеріал (КМ), мало чутливий до проникнення водню в ґратку;

- в області прикладних досліджень - створення засобів захисту КМ від впливу водню, що проникає в матеріал з теплоносія (захисні покриття, конструктивні і технологічні рішення і т.п.).

КМ наступного покоління термоядерних реакторів повинні володіти [19]:

- мінімальної чутливістю до водневого і гелієвого окрихчення;
- низькою воднепроникністю.

В даний час залишається досить багато невирішених питань, пов'язаних з взаємодією водню з металами. Серед питань, що стосуються взаємодії водню з металами на атомному рівні можна виділити: визначення структурно-енергетичних характеристик домішки водню в різних позиціях кристалічної ґратки металів і сплавів, кількісні оцінки їх сорбційної здатності по відношенню до водню, взаємодія водню з різними дефектами кристалічної ґратки, межами розділу, вплив водню на властивості і характеристики дефектів структури, характеристики і механізм дифузії водню в металах, особливості водневої підструктури при високій концентрації водню в металевій системі і т.д.

З іншого боку, в [20] відзначено, що різноманіття фазових переходів в системах метал-водень, а також висока дифузійна рухливість водню в

металах створюють привабливі можливості для використання їх в якості модельних систем при вивченні різноманітних явищ в твердих тілах, що відбуваються як в замкнутій термодинамічній системі при фазових переходах, обумовлених зміною температури, так і у відкритій термодинамічній системі, що обмінюється масою і енергією з зовнішнім середовищем.

Розчинність водню зменшується зі зниженням температури, але збільшується ймовірність його захоплення на недосконалоостях мікроструктури матеріалу, що може призводити до окрихчення і появи тріщин. Крім того, накопичення тритію і дейтерію в матеріалах може істотно вплинути на баланс палива термоядерного реактора. Дифузія та вихід водню (тритію) в навколишнє середовище може привести до небажаних екологічних наслідків.

Таким чином, дослідження в області взаємодії матеріалів і водню є актуальним завданням в даний час.

1.1. Аустенітні сталі

Аустенітні корозійно-стійкі сталі - це сталі, звичайно леговані хромом і нікелем (марганцем), які після охолодження до кімнатної температури мають аустенітну структуру, низьку межу плинності, помірну міцність, високу пластичність і гарну корозійну стійкість в окислювальних середовищах [21].

В області помірних температур доцільним виявляється застосування аустенітних сталей на основі нестабільної γ -фази. Метастабільні аустенітні сталі володіють унікальним комплексом механічних властивостей: відносно низька межа плинності поєднується з високим тимчасовим опором, вони мають достатню пластичність і в'язкість руйнування. Ці особливості обумовлені протіканням в процесі пластичної деформації мартенситного перетворення і викликані цим перетворенням високої здатності до деформаційного зміцнення аустеніту [22]. З числа нестабільних аустенітних сталей найбільш широке поширення в якості корозійно-стійких матеріалів отримали хромонікелеві сталі типу 18-8. Типовими представниками цієї групи є сталі 12X18H9, 12X18H9T, 12X18H10T та ін. [23]. До основних

переваг зазначених сталей слід віднести корозійну стійкість, підвищену пластичність в загартованому стані і схильність до помітного зміцнення в процесі пластичної деформації [24].

При високих температурах експлуатації, коли помітно зростає роль фазового складу, кращим стає використання сталей зі структурою стабільного аустеніту. Матеріал із структурою стабільного аустеніту має підвищену теплостійкість при збереженні досить високого рівня міцних властивостей.

Schaeffler [25] на основі поділу на α - і γ -утворюючі елементи, запропонував діаграму (рисунок 1.1), яка дозволяє спрогнозувати структуру сталі в залежності від процентного вмісту Cr- і Ni-еквівалентів, які визначаються наступним чином (концентрація елементів в мас. %):

$$Cr_{\text{екв}} = \%Cr + 2\%Si + 1,5\%Mo + 5\%V + 5,5\%Al + 1,75\%Nb + 1,5\%Ti + 0,75\%W$$

$$Ni_{\text{екв}} = \%Ni + \%Co + 0,5\%Mn + 0,3\%C + 30\%C + 25\%N.$$

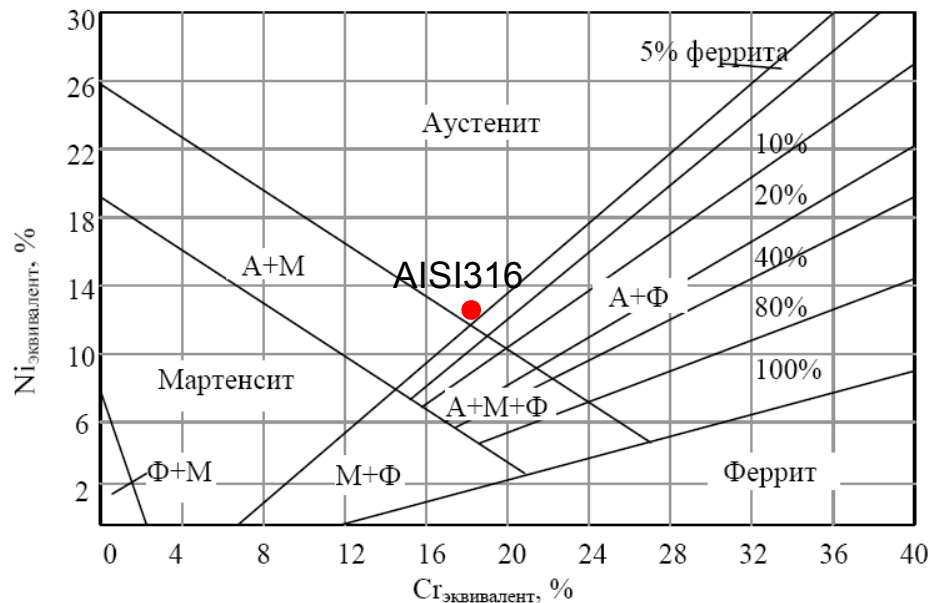


Рисунок 1.1 – Діаграма Шеффлера [25].

До критеріїв стабільності аустеніту можна також віднести значення енергії дефектів пакування (ЕДП). Між ЕДП і мартенситним перетворенням при навантаженні існує тісний зв'язок: стабільність аустеніту тим вище, чим більше ЕДП [26]. Чим нижче енергія дефектів пакування аустеніту, тим менше схильність розщеплених дислокацій до поперечного ковзання і тим

вище неоднорідність розподілу дислокацій при пластичній деформації, тим більше утворення скупчень дислокацій, біля яких виникають потужні поля напружень [27]. С. Rhodes і А. Thompson [28] для всіх сплавів запропонували використовувати потрійну діаграму Fe-Cr-Ni з ізолініями величин ЕДП (рисунок 1.2).

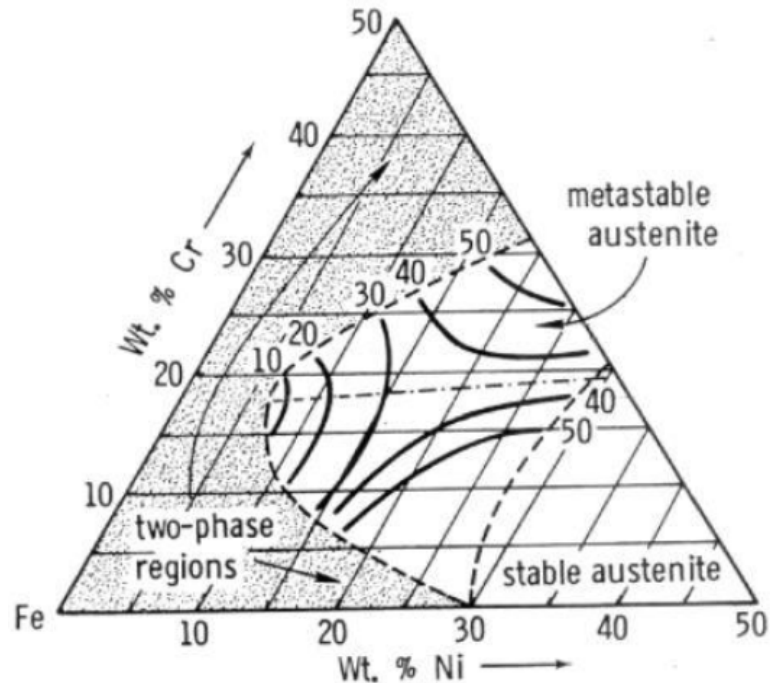


Рис. 1.2. Потрійна діаграма Fe-Cr-Ni з проведеними ізолініями величин ЕДП (мДж/м²) при кімнатній температурі для сталей з 0,1 % С [28].

Сталь 316, що є об'єктом дослідження в даній роботі, відноситься до сталей зі стабільним аустенітом (див. Рис. 1.1 і 1.2). В даний час пристрої з цієї сталі успішно експлуатуються в конструкціях реакторів на теплових і швидких нейтронах, енергетичних установках керованих прискорювачем (ADS) і обрані в якості матеріалу першої стінки ІТЕРа.

1.2. Процессы диффузии водорода в металлах и сплавах

При прогнозуванні термінів експлуатації відомих і нових матеріалів в атмосфері водню основні труднощі виникають при наявності радіаційних полів. Вирішення цієї задачі неможливе без детальних знань механізму

процесу міграції водню в твердих тілах в умовах одночасного впливу декількох чинників.

Водень – найлегший з елементів. Водневий газ зазвичай зустрічається в молекулярній формі як H_2 . Молекула водню має відносно великий розмір і не може дифундувати в металах, що знаходяться у твердому стані; ні всередині металу, ні по межі газ/метал [29].

У металах, в кристалічній ґратці і в області дефектів, водень перебуває в атомарному стані. У другій половині минулого століття конкурували дві моделі заряду водню в металі: H^+ (протонна) і H^- (аніонна) [30, 31]. У вісімдесятих роках було з'ясовано, що реальна ситуація містить риси обох моделей. Методами *ab initio* було показано, що протон в металі в більшості випадків екранується електронами навіть сильніше, ніж у вакуумі, і має негативний ефективний заряд, що не кратний елементарному, внаслідок участі електронів водню в металевому зв'язку [30]. В даний час думки схиляються більше на користь іонізованого стану водню, хоча знак все ще залишається проблемою.

Незважаючи на величезну кількість монографій і оригінальних робіт, присвячених дифузії водню в металах і сплавах, в даний час відсутня єдина теорія дифузії водню, яка б описувала весь набір експериментального матеріалу в широкому інтервалі температур і тисків. Відомі феноменологічні теорії дифузії легких домішок впровадження в різних матеріалах Херста-Гауса, Мак Набба і Фостера, розвинені в подальшому Оріані, Мак Леланом і іншими [32,33]. І. Бекманом розроблена теорія і практичне застосування методу дифузійного газового зондування матеріалів, заснованого на використанні процесу дифузії і розчинення водню в твердих тілах для вивчення неоднорідностей структури матеріалу і розробки способів просторово-часової реконструкції середовища [34]. Вплив фазовограничних ефектів на кінетику проникнення водню в метали досліджено в [35]. Вплив різних процесів на міграцію ізотопів водню в металах і сплавах вивчено в роботах [36-44]. Загальні закономірності проникнення водню в матеріали з

урахуванням впливу поверхневих ефектів і структури металу описані в роботах [45,46].

Питання про природу високої дифузійної рухливості водню в металах не є завершеним [47,48], особливо при нестационарних режимах [49]. Для пояснення високої дифузійної рухливості водню в металах класичні моделі дифузії (термічно активовані надбар'єрні переходи по міжвузловинам) доповнюються квантовими уявленнями про підбар'єрне безактиваційне тунелювання і делокалізований стан протонів по декільком міжвузловинам [50-53].

Встановлено особливості розподілу атомів водню по нееквівалентним окта- і тетра-міжвузлям матриці. Питання про розподіл (локалізацію) водню по окта- і тетра-міжвузлям в α -залізі залишається дискусійним [54,55]. Є експериментальні [31,45] і теоретичні обґрунтування [56] переваги для водню в тетрапозиції в решітці α -заліза. У той же час в [57,58] обґрунтована достовірність октаедричного місця розташування водню в решітці α -заліза. Ймовірно, в залежності від ситуації в решітці реалізуються обидві можливості.

Процес проникнення водню крізь матеріал є багатостадійним і включає в себе: взаємодію з поверхнею (адсорбція), перехід через межу розділу газ-тверде тіло (абсорбція), розчинення і дифузії водню в об'ємі твердого тіла і вихід назад в газову фазу (десорбція). Основні реакції на поверхні газ/метал представлені на рис. 1.3.

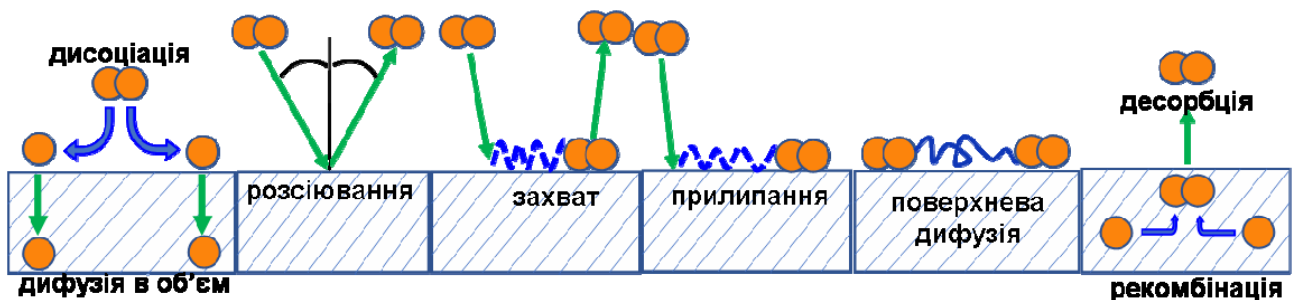


Рис. 1.3. Реакції на поверхні газ/метал.

Адсорбція молекул водню на поверхні твердого тіла відбувається за рахунок сил тяжіння молекул водню поверхневими атомами адсорбенту. Молекули газу можуть адсорбуватися на поверхні як за рахунок фізичної, так і хімічної адсорбції. Наступна сходинка в реакції взаємодії метал-водень (М-Н) - молекула водню дисоціює, і атомарний водень долає енергетичний бар'єр. Цей процес називається хемосорбцією, його енергія зазвичай негативна. У більшості випадків саме стан поверхні досліджуваного зразка, наявність оксидних та інших плівок можуть істотно обмежити потік водню в матеріал і з нього при зовнішніх постійних умовах введення водню.

Після дисоціації і подолання енергетичного бар'єра атоми водню дифундують в об'єм. В об'ємі матеріалу водень може захоплюватися пастками радіаційного та нерадіаційного походження.

Таким чином, великий інтерес представляє вивчення кожної стадії взаємодії водню з твердим тілом, особливо при створенні нерівноважних термодинамічних умов, які виникають в процесі впливу іонізуючого випромінювання.

1.3. Поведінка водню в умовах радіаційного впливу

В експериментах з використанням іонного або плазмового опромінення полегшується стадія входу водню в метал, досягаються високі концентрації водню і створюються радіаційні дефекти.

Великий обсяг інформації про вплив дефектів на поведінку водню в металах був отриманий в 70 - 90 роки минулого століття в традиційних експериментах по вивченню розчинності, дифузії і проникності водню. У роботах [59-67] досліджено процеси, які будуть відбуватися в матеріалах першої стінки термоядерних пристроїв, підданих бомбардуванню іонами або нейтральними ізотопами водню з енергією від кількох десятків еВ до декількох кеВ. Частинки водню з енергією вище декількох сотень еВ викликають не тільки розпорошення, але і пошкодження, обумовлені зміщенням атомів матриці з положення рівноваги в решітці. Особливість пошкодження цими частками полягає в тому, що число впроваджуваних

атомів водню можна порівняти з кількістю зміщених атомів матриці. Очікується, що висока концентрація атомів водню змінить мікроструктурну еволюцію шляхом взаємодії з радіаційно-індукованими дефектами і між собою.

Просвічуюча електронна мікроскопія була використана для визначення дефектної структури, створеної в нержавіючій сталі при опроміненні іонами дейтерію з енергією від 0,3 до 5 кеВ до доз $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{18} \text{ D}^+/\text{см}^2$ [66] (рис. 1.4). При кімнатній температурі були виявлені високі щільності кластерів дефектів при найнижчій дозі $1 \cdot 10^{15} \text{ D}^+/\text{см}^2$.

При імплантації при кімнатній температурі газові бульбашки не спостерігалися до концентрацій дейтерію ~ 10 атомних відсотків.

Концентрація точкових дефектів, зосереджена в кластерах, була оцінена за вимірюваннями щільності кластерів і їх діаметрів для всіх умов імплантації. Ці результати підсумовані в таблиці 1.1. Через невизначеність при вимірюванні високих концентрацій кластерів і невеликого розміру кластера, ці значення можуть бути невизначеними з коефіцієнтом ~ 2 .

Для визначення типу дефектів в [66] використовували методику чорно-білого контрасту, що спостерігається в умовах двопробеневого зображення. Був зроблений висновок, що кластери дефектів, котрі спостерігаються, є петлями міжвузольного типу і плоскими скупченнями водню.

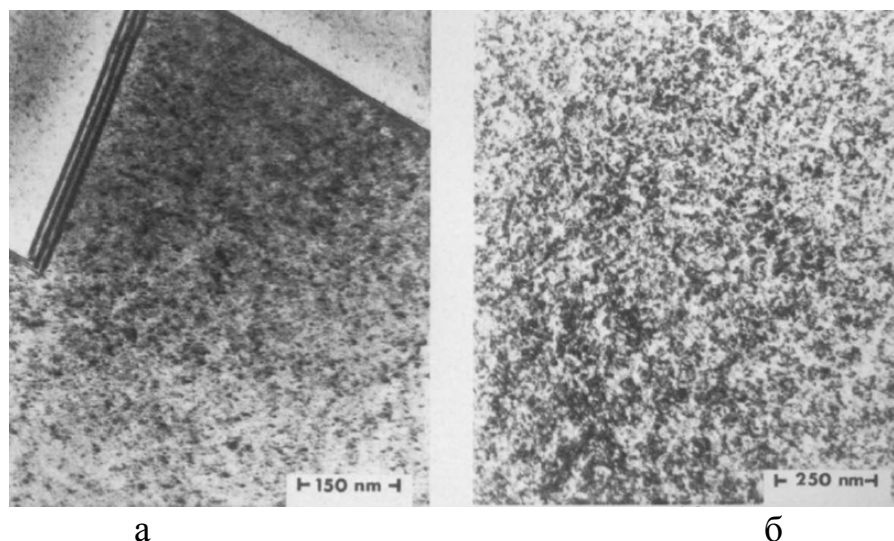


Рис. 1.4. Кластери дефектів в нержавіючій сталі, опроміненої при $T_{\text{кімн}}$ 1 кеВ D^+ до дози $1 \cdot 10^{14} \text{ D}^+/\text{см}^2$ (а) і $1 \cdot 10^{17} \text{ D}^+/\text{см}^2$ (б) [66].

Концентрація точкових дефектів в кластерах

Енергія (кеВ)	Температура (К)	Доза ($\times 10^{16}$ D ⁺ /см ²)	Щільність кластерів ($\times 10^{17}$ /см ³)	Середній розмір кластерів (нм)	Концентрація видимих дефектів (ат.%)
0,3	300	1	90	~2,0	0,5
1	300	0,1	35	2,5	0,3
1	300	1	15	40	0,3
1	300	10	4,5	10	1,0
5	300	1	2	7,5	0,3
5	300	10	1	10	0,3
1	77	1	20	3,5	0,3
1	77	7,5	60	4,0	1,5

Експерименти з опромінювання ізотопами водню з енергією в кеВному діапазоні були виконані для багатьох металів, таких як Мо [67], W [68], Ni [69] і Cu [70]. Ці результати показали, що еволюція дефектів сильно відрізняється від тієї, яка була отримана в експериментах з опроміненням електронами. Зародження міжвузольних петель, наприклад, відбувалося при великих дозах опромінення. Щільність петель при виході на насичення була на порядок вище, в порівнянні з електронним опроміненням при однаковому рівні пошкоджуваності. Повідомлялося також, що при постійній швидкості створення пошкоджень петлі міжвузольного типу лінійно збільшувалися в розмірі [71]. Ці результати мали на увазі, що концентрація міжвузольних атомів залишалася майже незмінною протягом тривалого часу опромінення. Зазначені особливості вказують на те, що взаємодія дефект - водень і місце розташування дефектів у гратці можуть відігравати важливу роль в накопиченні дефектів при іонному опроміненні.

В [71] розглянуто процеси утворення кластерів водню з дефектами, індукованими при опроміненні воднем, з використанням наступних припущень:

1. Розподіл дефектів і водню по глибині розраховували з використанням TRIM-коду [72];

2. Товщина зразка вважалася рівною 200 нм, що відповідало експериментам по дослідженню опромінених зразків за допомогою ТЕМ. Передбачалося, що поверхня є ідеальним стоком для дефектів і водню. Внутрішні стоки, наприклад, атоми домішок, також розглядали.

3. Передбачалося, що міжвузольні атоми (I), вакансії (V) і водень (H) є мобільними і беруть участь в реакціях з дефектами. Ді-міжвузля (2I) є нерухомими і термічно стабільними. Це означає, що 2I є ядром петлі міжвузольного типу.

У той же час в [71], з метою спрощення моделі, кількома досить важливими процесами нехтували:

- Формування великих комплексів вакансій і атомів водню, $mVnH$ ($m, n > 1$) не розглядали.

- Спонтанна кластеризація сусідніх вакансій в цій моделі ігнорувалася. Однак процеси кластеризації стають переважаючими, коли концентрація вакансій (C_v) або комплексів вакансія-водень (C_{vH}) досягають рівня 10^{-2} . Отже, дана модель не може застосовуватися при дозах більше ніж 0,1 зна.

- Взаємодією I - H нехтували, бо при врахуванні такої взаємодії, хоча і отримували щільність петель міжвузольного типу (IL), відповідну експериментальним даним, але концентрація міжвузольних атомів (C_i), яка для цього була потрібна, не відповідала розрахункам TRIM.

- Прямим поглинанням петель IL також нехтували, оскільки оцінка швидкості росту петлі за рахунок створюваних дефектів зміщення не відповідала спостереженому в експерименті темпу зростання міжвузольних петель дислокацій.

- Зародження і зростання бульбашок водню, які спостерігаються при високих дозах, не враховували.

В результаті розрахунків автори [71] отримали високу концентрацію ($\sim 10^{-2}$) комплексів вакансія-водень (VH) і високу швидкість росту міжвузольних петель (IL) при відносно низькій їх концентрації. Ці результати не узгоджуються з експериментальними даними. Автори вважали,

що згоду розрахунку з експериментами можна отримати при припущенні дуже низької ефективності реакцій міжвузольних атомів з комплексами VN і міжвузольними петлями. Це вказує на те, що атоми водню, захоплені вакансіями і дислокаціями, запобігають взаємодії цих дефектів з вільними міжвузольними атомами. У зв'язку з низькою ймовірністю реакції VN-I, більшість створених при опроміненні вакансій накопичується у вигляді комплексів VN, що призводить до утворення бульбашок водню при високих дозах, де модель авторів не може бути застосована.

Розрахунок також показав, що високорухливі міжвузольними атоми і атоми водню дифундують з первинно пошкодженої області і накопичуються в більш глибокій області, що може привести до погіршення об'ємних властивостей матеріалів.

1.4. Захоплення водню недосконаlostями кристалу

При вивченні взаємодії водню з дефектами активно використовуються такі експериментальні методи дослідження, як просвічуюча електронна мікроскопія, анігіляція позитронів, дифракція нейтронів, каналювання іонів, ядерні реакції.

У роботах [73-75], присвячених вивченню взаємодії водню з радіаційними дефектами в експериментах по іонній імплантації, показано, що наявність дефектів призводить до збільшення кількості водню, яка може бути введена в метал, і збільшенню енергії зв'язку водню за рахунок появи нових центрів захоплення водню.

Відомі на сьогоднішній день пастки для водню в сталях досить чисельні: (i) вакансії, (ii) власні міжвузловинні атоми (в.м.а) і розчинені атоми, (iii) дислокації, (iv) границі зерен, (v) зовнішні поверхні, (vi) преципітати, (vii) включення, (viii) тріщини і (ix) порожнечі [76].

Згідно з теоретичними розрахунками, найменшою енергією зв'язку характеризується комплекс Н-в.м.а. [73]. Спочатку [73,78] в.м.а. відкидалися як можливі пастки для водню, так як коефіцієнти дифузії в.м.а. дуже високі, і вони зникають на стоках при температурах, значно менших тих, при яких спостерігається звільнення водню з пасток. Було припущено, що рухливість

в.м.а. в складі комплексу Н-в.м.а. зменшується [77], однак це твердження вимагає ретельної експериментальної перевірки. Розрахункові значення енергії зв'язку комплексу Н-в.м.а. для Pd, Cu, Ni добре узгоджуються з експериментальними для найбільш низькотемпературної стадії відпалу імплантованого дейтерію [77] та складають 0,16 еВ для Pd, 0,21 еВ для Cu і 0,23-0,25 еВ для Ni.

Вакансії і їх комплекси є більш ефективними пастками для атомів водню. Енергії зв'язку атомів водню з вакансіями і температури відповідних стадій відпалу водню складають для α -Fe 0,48 еВ (260 К) [80], для Ni 0,43 еВ (320 К) [78], для Cu 0,41 еВ [77], для Pd 0,27 еВ, для V 0,23 еВ [81].

У 80-ті роки була розвинена концепція множинного захоплення атомів дейтерію радіаційними дефектами структури. Розрахунки [82] показали, що на одну моновакансію може припадати від одного до шести атомів водню. При цьому зі збільшенням ступеня заповнення відбувається зниження енергії зв'язку водню з вакансією до величини (0,2...0,3) еВ, причому не монотонно, а поступово. На рис.1.5 показаний спектр енергій зв'язку, який складається з двох дискретних значень для одного-двох і трьох-шести атомів водню на вакансію [82].

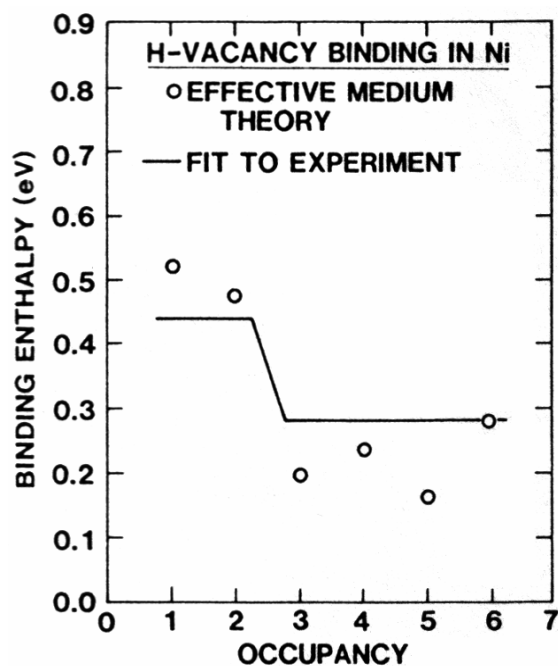


Рис.1.5. Енергія зв'язку водню з вакансією в нікелі в залежності від кількості атомів Н, захоплених вакансією [82].

Розчинені легуючі елементи викликають дилатаційні деформації в кристалічній гратці заліза, якщо розчинений елемент більше або менше, ніж атом матриці. Ці напружені ділянки гратки служать в якості водневих пасток. Тому збільшення концентрації елементів легування збільшують кількість водневих пасток. Ці пастки мають слабкі енергії зв'язку і є зворотніми пастками [76].

Дислокації також розглядаються як можливі водневі пастки. Зв'язування атома розчиненої речовини з дислокацією класичною теорією пояснюється взаємодією між пружними напруженнями ядра дислокації і напругою гратки, викликаною атомом розчиненої речовини [83]. Аналогічно, водень притягається до області дилатаційної напруги дислокації, особливо до областей з сильними гідростатичними напруженнями, присутніми в крайових дислокаціях. Таким чином, водень захоплюється в ядрі дислокації по довжині лінії дислокації.

Перенесення водню через решітку металу також пов'язане з дислокаціями – захоплений водень переноситься рухомими дислокаціями [84]. Перенесення водню дислокаціями може привести до проникнення водню в метал зі швидкостями, що перевищують типові дифузійні процеси.

Межі зерен є плоским дефектом, який може захоплювати водень. Аналогічно, водень може бути захопленим фазовими межами, межами двійників, смугами ковзання, межами мартенситної фази [85]. Водень легко сегрегує уздовж меж зерен [86] і знижує когезійну енергію межі зерен заліза [87]. Це може привести до межзеренного руйнування, явищу, часто присутнього при водневій крихкості.

Межі зерен можуть взаємодіяти з воднем двома основними способами. По-перше, межі зерен можуть накопичувати великі кількості водню, що через сильну енергію зв'язку робить їх високоефективними пастками [88]. З іншого боку, межі зерен також можуть служити каналом для швидкої дифузії водню, що збільшує дифузію і проникність водню [89,90].

Преципітати, що збільшують механічну міцність сталі, наприклад, Fe_3C , MoC , TiC , VC і NbC також можуть захоплювати водень [91]. Преципітати можуть бути когерентними, напівкогерентними або некогерентними, в залежності від того, як ґратка преципітатів сполучається з ґраткою сталі. Когерентний осадок близький до ідеального спряження. Якщо немає збігу, осадок є некогерентним. Напівкогерентний осадок виникає, коли присутність дислокацій допомагає зменшити міжфазну неузгодженість. У загальному випадку, сила захоплення водню збільшується від когерентної, напівкогерентної до некогерентної форми [92]. Сильний незворотній характер захоплення водню деякими преципітатами, зокрема, некогерентними карбідами, виявився корисним для сталей [93]. Карбіди молібдену, ванадію і ніобію різко збільшили час до руйнування випробуваних сталей [94]. Ефект, мабуть, залежить від кількох факторів, таких як розподіл карбіду, його морфологія та розмір. Вважається, що дрібні, плоскі і рівномірно розподілені преципітати є найбільш корисними для боротьби з водневою крихкістю.

Чисельні дослідження були проведені, щоб виявити місце захоплення водню в високодисперсному преципітаті. Ранні моделі припускали, що захоплення може відбуватися всередині частинки, на кордоні матриця-частка, або в полі напруг, що оточують когерентну частку [95-97]. З іншого боку, моделювання з перших принципів передбачало, що розчинність водню в преципітатах буде відносно низькою і сегрегація водню краща на кордоні розділу преципітат-матриця [98]. Останнім часом використання сучасних інструментів, таких як атомно-зондова томографія, пряме спостереження за захопленням водню преципітатами [99,100], підтвердили, що водень захоплюється, головним чином, на широкій міжфазній поверхні преципітатів. У цьому випадку два можливих типу водневих пасток були запропоновані: 1) вакансії, присутні на поверхні осадку або 2) дислокації невідповідності на міжфазній межі.

В [101] було показано, що імплантація гелію в сталь X18H10T призводить до утворення пасток, здатних утримувати водень в інтервалі температур 500-1000К.

Температурний діапазон утримання водню в пастках, створених попередньою імплантацією гелію, залежить від концентрації (дозы) впровадженого гелію і, відповідно, від типу дефектів, створених при цьому. Утворення гелієвих бульбашок в сталі X18H10T призводить до збільшення на порядок кількості утримуваного дейтерію в інтервалі температур 350...550 К.

Пори також становлять інтерес як пастки для водню. У свою чергу, водень, як вважають, стабілізує ці дефекти, створюючи газові бульбашки, які можуть виступати в якості небажаних сховищ водню [102-105]. У декількох експериментальних дослідженнях з використанням раманівської спектроскопії було виявлено присутність молекул водню в бульбашках [106-108]. У загальному випадку, водень в об'ємі металу може перебувати в атомному або молекулярному стані. Очікується, що при цьому він буде демонструвати різну поведінку, наприклад, при взаємодії з атомами матриці або з іншими розчиненими домішками. Виконано численні обчислювальні дослідження, присвячені аналізу енергій захоплення водню і вакансій і механізмів дифузії. Однак більшість цих досліджень зосереджено тільки на атомарному водню, як переважному його стану в об'ємі матриць або в пастці (моновакансії).

Для ОЦК заліза за допомогою комп'ютерного моделювання та теоретичного опису показано, що атоми водню адсорбуються на поверхні невеликих порожнин. Крім того, показано, що після насичення поверхні порожнини, водень може накопичуватися в молекулярній формі у її середині (рис. 1.6) [109]. Автори вважають, що утворення молекули енергетично більш вигідно в порівнянні з міжвузольним місцем розташування водню в металевій решітці. При цьому середня енергія зв'язку атома водню з поверхнею нанопори приблизно дорівнює 0,43 - 0,47 еВ. Ці значення досить

великі в порівнянні з kT , так що захоплення водню в нанопори повинні бути стабільним процесом навіть при не зневажливо низьких температурах [109].

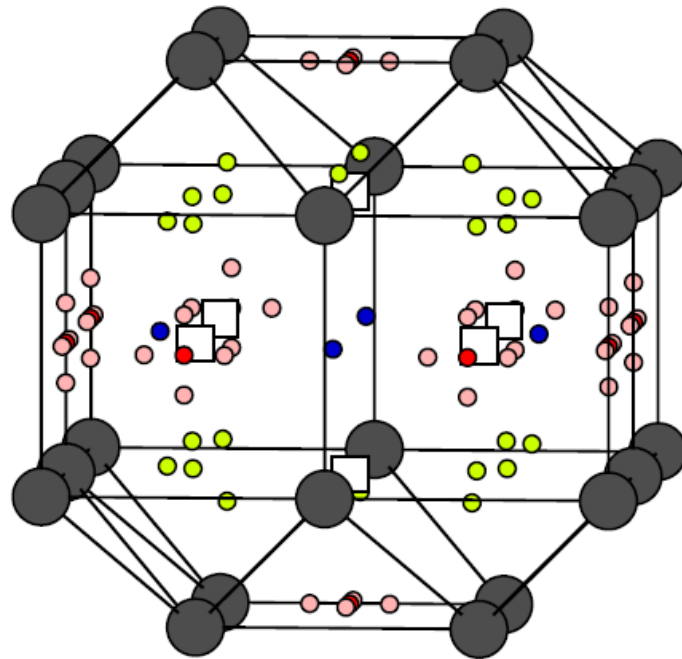


Рис. 1.6. Можливі ділянки абсорбції водню на поверхнях шести нанопорожнин; білі квадрати - вакансії, чорні кола - залізо, маленькі кола - водень, лінії вказують на поверхні пори [109].

Для визначення захоплення водню за цим механізмом в інших матеріалах і, зокрема, в нержавіючих сталях, необхідні дані про інтервали температур, при яких в цих матеріалах спостерігається захоплення водню порою або бульбашкою.

Таким чином, в силу практичної важливості до теперішнього часу є актуальним вивчення поведінки водню в нержавіючих сталях. Через складність хімічного складу і структурного стану нержавіючі сталі повинні виявляти велику різноманітність центрів захоплення водню.

1.5. Процеси термоактивованого перенесення водню в конструкційних сталях

У роботах [110,111] з використанням комплексу експериментальних методик, що дозволяють контролювати кінетику накопичення, розподіл в об'ємі і термоактивовану десорбцію іонно-імплантованих атомів газу, а також

розробленого методу чисельного моделювання, отримані термодинамічні характеристики захоплення і десорбції дейтерію і встановлені основні ефективні механізми його утримання в аустенітних нержавіючих сталях типу 18-10 в широкому інтервалі температур і доз імплантації.

Встановлено, що імплантований дейтерій захоплюється пастками радіаційного походження в шарі впровадження, а його термоактивоване виділення зі сталі, вільної від окисної плівки, спостерігається в інтервалі температур 300...600 К. Кількість стадій десорбції збільшується з ростом дози опромінення [112].

Значення енергій зв'язку дейтерію з пастками, отримані з використанням розробленого методу чисельного моделювання процесів термоактивованої десорбції водню, імплантованого в метали, складають 0,28 і 0,36 еВ. Показано, що ефективними пастками дейтерію в об'ємі сталей 18-10 є дефекти вакансійного типу [113].

У дослідженому діапазоні доз опромінення щільність виникаючих в шарі впровадження дислокаційних петель в титанвмісних сталях вище, ніж в безтитанових, що свідчить про сприятливий вплив домішкових атомів (Ті і С) і їх виділень на розвиток дислокаційної структури. Встановлено, що закономірності розподілу дейтерію і його термоактивованого виходу не залежать від складу досліджених аустенітних нержавіючих сталей в інтервалі доз опромінення $(0,1 \dots 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. За великих доз ефективність захоплення дейтерію в сталях 06X18H10, 08X18H10T і 12X18H10T зменшується з ростом вмісту домішок Ті і С. Пов'язано це з впливом домішок на швидкість рекомбінації точкових дефектів і зменшенням концентрації ефективних пасток водню [114].

Пасивуюча плівка, що утворюється на поверхні аустенітних нержавіючих сталей типу 18-10 при їх зберіганні на повітрі, зміщує інтервал десорбції дейтерію зі сталі на 200...300 градусів у область більш високих температур, і зменшує на кілька порядків величину ефективного коефіцієнта поверхневої рекомбінації дейтерію в порівнянні зі сталями без плівки.

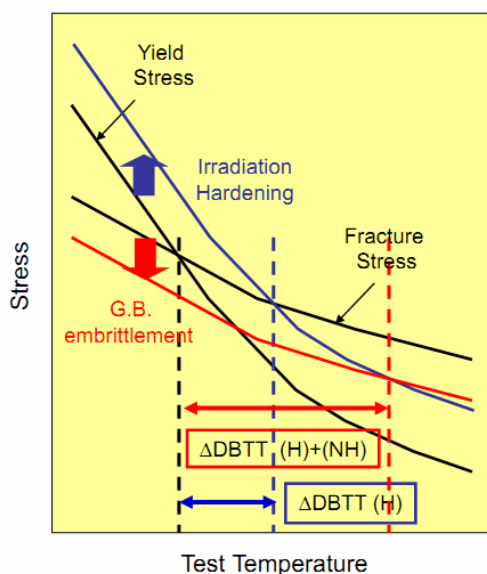
Виявлено вплив домішок титану на посилення блокування виходу дейтерію з об'єму сталі в присутності поверхневої пасивуючої плівки. В [115] був зроблений висновок, що аустенітні нержавіючі сталі типу 18-10, леговані титаном, можуть проявляти схильність до накопичення водню при температурах опромінення, що відповідають робочим в енергетичних установках.

З метою виявлення основних чинників, сприяючих накопиченню водню в аустенітних сталях, потрібно виконати цикл досліджень сталі іншого складу і вихідної структури, наприклад, сталі SS316.

1.6 Радіаційне зміцнення і окрихчення

Утворені в процесі опромінення радіаційні дефекти викликають істотну зміну характеристик міцності матеріалу (напруга зсуву, межі плинності і міцності, твердість). Межі плинності нікелю і заліза збільшуються з ростом дози опромінення. Саме цей ефект зростання межі плинності за опроміненням прийнято називати радіаційним зміцненням.

Зазвичай радіаційне зміцнення майже завжди супроводжується значним зменшенням пластичності опромінених матеріалів – явищем радіаційного окрихчення. Тому неважко припустити, що між радіаційним зміцненням і окрихченням існує певний зв'язок (рис. 1.7).



Радіаційне окрихчення може бути обумовлено: стопорними і бар'єрними механізмами радіаційного зміцнення; радіаційно-стимульованою сегрегацією домішкових атомів (фосфору, сірки та інших елементів), що знижують поверхневу енергію границь.

Рис. 1.7. Кореляція зміцнення і окрихчення [116].

З'ясування природи явища радіаційного зміцнення дозволяє встановити можливі причини радіаційного окрихчення та шляхи його придушення.

Слід зазначити, що водневе окрихчення має місце при температурі від 173 до 373 К (рис. 1.8). Ударна міцність феритів і мартенситу падає стрибком при від'ємних температурах; у аустеніті – поступово знижується з температурою; для дуплексних сталей - подібна ферритній, але падіння відбувається при більш низьких температурах [116].

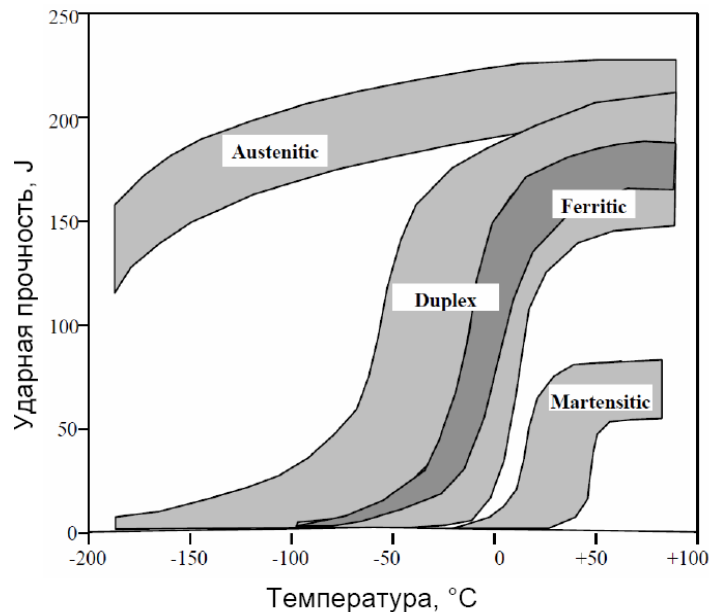


Рис. 1.8. Температурна залежність ударної міцності різних сталей [116].

Радіаційне окрихчення зазвичай спостерігається у полікристалічних матеріалів, структура яких складається з окремих зерен. За підвищених температур утворені під впливом нейтронів домішки (H, He) мігрують до стоків, якими є границі окремих зерен. Газові домішки виділяються по границях зерен, послаблюючи ці границі. Таким чином, зменшення пластичності опроміненого матеріалу обумовлене зниженням міцності границь зерен в результаті утворення і зростання гелієвих або водневих бульбашок, або виділень інших трансмутантів.

Але окрихчення крім цього посилюється і радіаційним зміцненням матеріалу всередині зерен. Зерно зміцнюється, а границі між зернами знеміцнюються, в цьому і полягають основні причини радіаційного окрихчення [117].

Опір деформації металевих матеріалів в кристалічному стані формується чотирма принципово різними механізмами:

1. Твердорозчинне;
2. Дислокаційне;
3. Зернограничне;
4. Зміцнення дисперсними частками.

В [117] показано, що твердорозчинне зміцнення засноване на введенні в кристалічну гратку металу атомів заміщення або впровадження. При цьому кристалічна гратка основного металу спотворюється внаслідок різного розміру атомів, що утворюють твердий розчин. Дислокації при своєму руху повинні долати спотворення кристалічної гратки, що ускладнює деформацію. Даний механізм зміцнення проявляється при формуванні будь-яких сплавів з твердим розчином, особливо пересиченим.

Дислокаційне зміцнення досягається при формуванні в кристалічній гратці великої кількості дислокацій. Дислокації ковзають через хаотично розташовані нерухомі дислокації. При збільшенні їх щільності дислокації створюють різні субструктури, що в результаті гальмує процес пластичної деформації.

Наявність границь зерен в полікристалі призводить до його зернограничного зміцнення. При певному значенні напруги дислокації не можуть перейти через границю в інше зерно і починають гальмувати. Для подолання границі їм необхідна додаткова напруга. Чим дрібніше зерно, тим міцніше метал.

Зміцнення дисперсними частками полягає в утворенні дрібних виділень другої фази в матриці основного металу. У структурі сплавів можуть формуватися дисперсні частинки карбідів, інтерметалевих з'єднань, оксидів. Ці виділення створюють перешкоди для руху дислокацій і значно підвищують міцність матеріалу.

В сучасних конструкційних матеріалах найчастіше використовується комбінована взаємодія декількох з цих механізмів.

Особливу роль у зміні механічних властивостей матеріалів при опроміненні грає дислокаційна структура і її еволюція. Компоненти

дислокаційної структури перерозподіляють потоки точкових дефектів, будучи диспетчером в проходженні всієї подальшої еволюції мікроструктури та складу в процесі опромінення. Певний дисбаланс в поглинанні точкових дефектів крайовими дислокаціями підсилює цю роль [118].

В результаті об'єднання гантельних міжвузольних атомів в площинах $\{111\}$ в ГЦК-металах спочатку утворюються дефектні петлі Франка, які при подальшому опроміненні трансформуються в довершені петлі. Для металів і аустенітних сталей з ГЦК-граткою в процесі опромінення характерна така еволюція дислокаційних бар'єрів: кластери точкових дефектів \rightarrow дефектні петлі в площинах $\{111\}$ з вектором Бюргерса $a/3\langle 111 \rangle \rightarrow$ довершені петлі з вектором Бюргерса $a/2\langle 110 \rangle \rightarrow$ дислокаційна сітка.

Аналіз літератури показав, що при всіх видах опромінення внесок в величину приросту межі плинності і, отже, зміцнення металів і сплавів дає цілий спектр різних дефектів радіаційного походження (окремі точкові дефекти, кластери і дислокаційні петлі вакансійного і міжвузольного типів, виділення нової фази, вакансійні і газонаповнені пори), їх розміри і характер розподілу в об'ємі [118]. У таблиці 1.2 представлені потужності бар'єрів, з якими взаємодіють рухомі дислокації, що в кінцевому підсумку, призводить до зростання межі плинності.

Таблиця 1.2.

Оцінка внеску різних типів бар'єрів на приріст межі плинності [118]

Тип бар'єру	Потужність бар'єру
Міжвузольні і вакансійні кластери ($d \leq 5$ нм)	$\alpha_k \sim 0,2$
Дислокаційні петлі вакансійного і міжвузольного типу	$0,4 \leq \alpha_d \leq 1,2$
Частки виділення нових фаз	$\alpha_B \sim 1$
Пори	$\alpha_n \sim 1$
Окремі домішкові елементи в твердому розчині	$\alpha_{iv} \sim 1$

На міцність бар'єрів впливає їх еволюція в процесі опромінення не тільки по геометричному фактору, а й зі зміни їх сил взаємодії з рухомими дислокаціями. Природа потенційних бар'єрів для рухомих дислокацій істотно залежить від дози, температури, енергетичного спектру первинно вибитих атомів (ПВА). Експериментальних даних з внеску різних типів бар'єрів в приріст межі плинності при опроміненні на даний час отримано недостатньо.

1.7. Обґрунтування досліджень

Аналіз показав, що на даний час залишається досить багато невирішених питань, пов'язаних з взаємодією водню з металами. Серед них можна виділити: визначення структурно-енергетичних характеристик домішки водню в різних позиціях кристалічної решітки металів і сплавів; взаємодія водню з різними дефектами кристалічної решітки, границями розділу; вплив водню на властивості і характеристики дефектів структури, характеристики і механізм дифузії водню в металах, особливості водневої підструктури при високій концентрації водню в металевій системі і т.п.

Внесок в процеси накопичення і утримання водню в металах і сплавах дає цілий спектр різних дефектів радіаційного походження (точкові дефекти і їх кластери, дислокаційні петлі вакансійного і міжвузельного типів, виділення нової фази, вакансійні і газонаповнені пори). Однак внесок в ці процеси кожного з типів дефектів до теперішнього часу остаточно не встановлено.

Для отримання систематизованих даних про взаємодію дейтерію з сталлю типу SS316 в широкому інтервалі температур і доз імплантації з використанням комплексу експериментальних методик, що надають можливість чисельно контролювати кінетику накопичення, розподіл в об'ємі і термоактивовану десорбцію іонно-імплантованих атомів газу необхідно розв'язати ряд наукових і комплексних експериментальних завдань, а саме:

1. Дослідити вплив гелію і водню на розвиток мікроструктури сталі SS316 в широкому інтервалі доз і температур опромінення.

2. Визначити температурні інтервали десорбції і вивчити просторово-концентраційні розподіли дейтерію в об'ємі сталі після імплантації і в процесі відпалу.

3. Виконати чисельне моделювання процесів імплантації, дифузії, взаємодії з пастками і рекомбінації для визначення термодинамічних параметрів захоплення ізотопів водню в сталі SS316, і порівняти їх з параметрами для інших сталей аустенітного класу.

4. Встановити вплив дефектів радіаційного походження: точкових дефектів і їх кластерів, дислокаційних петель вакансійного і міжвузельного типів, вакансійних і газонаповнених пор на процеси накопичення водню.

5. Дослідити залежність зміцнення сталі від умов опромінення. Встановити зв'язок еволюції радіаційно-індукованої структури і імплантації гелію і водню зі зміною механічних властивостей сталі SS316.

1.8. Висновки

Водень практично завжди негативно впливає на службові властивості металів і сплавів, хоча іноді і спостерігається воднева пластифікація. Водень, маючи велику дифузійну рухливість, проникає в метали на великі глибини і розподіляється в макромасштабі майже рівномірно по всьому об'єму металу, так що шкідливий вплив водню поширюється на весь обсяг металу, хоча, руйнування починається від найбільш небезпечних в конструкційному відношенні місць (концентраторів напружень, найбільш навантажених частин виробу і т. п.).

Взаємодія водню з металами залишається предметом інтенсивного вивчення протягом останнього століття. З одного боку, це обумовлено практичним інтересом у використанні системи метал-водень: створення радіаційно-стійких матеріалів, фільтрів для отримання чистого водню, в тому числі для розділення ізотопів, акумуляція і зберігання легких газів в металах і сплавах, проблема транспортування водню. З іншого боку, це пов'язано з

небажаним впливом водню на властивості матеріалів (окрихчення, корозія, поширення тріщин). Для вивчення особливостей захоплення водню дефектами, впливу домішки водню на рухливість самих дефектів, для пояснення і прогнозування зміни механічних властивостей матеріалу необхідно проведення, як експериментів, так і модельних розрахунків.

Таким чином виникає завдання – встановлення фізичних закономірностей захоплення і накопичення водню, механізмів зміцнення сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованого гелію.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБЛАДНАННЯ

У цьому розділі представлені дані о досліджених матеріалах, експериментальне обладнання, електронно-мікроскопічні, термодесорбційно-маспектрометричні та ядерно-фізичні методики дослідження дефектної структури, що виникає за опромінення аустенитної сталі SS316 іонами інертних газів, водню і його ізотопів.

2.1. Досліджувані матеріали і режими їх попередньої підготовки

Матеріал, вивчений в цьому дослідженні, є нержавіюча сталь серії 300, яка зазвичай використовується для внутрішньокорпусних пристроїв реакторів PWR, а саме сталь SS316. Використовували заготовки, які пройшли обробку - відпал протягом 30 хв при 1340 °К. Хімічний склад сталі приведений у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

Склад сталі SS316, ваг.%									
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
0,06	0,67	1,77	0,035	0,015	16,68	12,01	2,39	0,01	бал.

Для термодесорбційних і ядерно-фізичних досліджень використовували зразки розмірами 10×10×0,2 мм. Поверхня зразків піддавалася механічному, а потім електролітичному поліруванню з метою видалення поверхневих дефектів. Після електрополірування перед опроміненням зразки короткочасно відпалювали при 1200 К в експериментальній камері.

Зразки для електронно-мікроскопічних досліджень готували у вигляді дисків діаметром 3 мм. Тонка фольга була отримана шляхом механічного утоншення дисків до 150 мкм з наступною електрополірувкою і короткочасним відпалом.

Утоншення зразків до товщин, придатних для ПЕМ досліджень, проводилося з допомогою стандартного струменевого електрополірування з використанням розчину 5% хлорної кислоти в етанолі. Зразки з нержавіючої сталі SS 316 утонщували з зворотнього до опромінення боку зразка до перфорації. Зміну мікроструктури опромінених зразків досліджували на електронних мікроскопах EM-125 і JEM 100 CX. Вихідна структура сталі SS316 показана на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Вихідна структура сталі SS316 після термічної обробки при 1340 К/0,5 год.

2.2. Установки для опромінення

2.2.1. Експериментальний комплекс «ЕСП-2»

Вимірювальний комплекс «ЕСП-2» складається з малогабаритного високовольтного електростатичного прискорювача типу Ван де Грааф вертикального типу для прискорення газових іонів з масами від водню до ксенону в діапазоні енергій 200...1400 кеВ, а також прискорювальних установок-імплантаторів для впровадження в матеріали прискорених до енергій 3...50 кеВ іонів водню та гелію [119].

Малогабаритний високовольтний електростатичний прискорювач «ЕСП-2» (рис. 2.2) складається з: посудини високого тиску, призначеного для створення газової ізоляції прискорювача з метою зменшення ймовірності

пробоїв; прискорювальної трубки, призначеної для безпосереднього прискорення заряджених частинок в постійному електричному полі; градієнтної колони з подільником, що служить для екранування елементів трубки і зниження ймовірності пробоїв; стрічкового транспортеру зарядів, призначеного для перенесення зарядів; іонного джерела з холодним катодом і розрядом в магнітному полі, що забезпечує отримання іонів різних газів з інтенсивністю 10-20 мкА; базової камери прискорювача і магнітного мас-аналізатора, використовуваного для виділення пучка частинок даної маси із загального іонного пучка; системи вакуумної відкачки, призначеної для забезпечення в прискорювачі вакууму $\sim 10^{-5}$ Па; джерела високої напруги (система зарядки стрічкового транспортера зарядів), що представляє собою стандартний підвищувальний трансформатор «УРС-70».

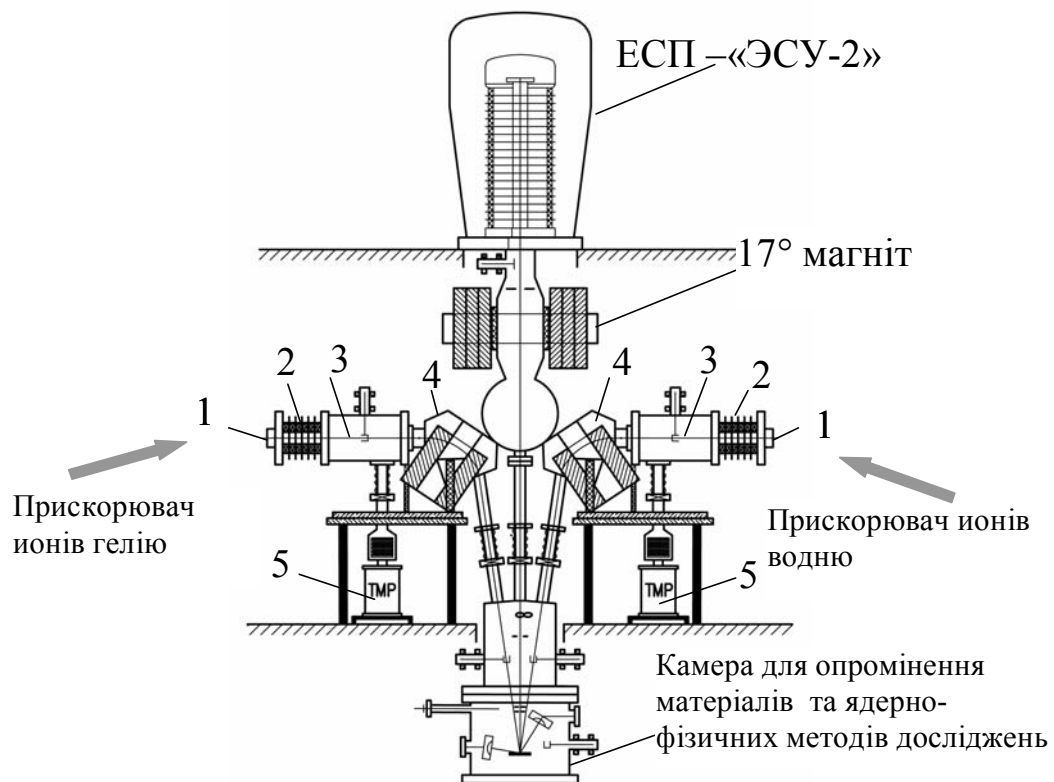


Рис. 2.2. Комплекс на базі трьох суміщених прискорювачів заряджених часток.

1 – джерело іонів 2 – прискорювальна трубка; 3 – вакуумна камера;
4 – 85° магніт; 5 – система забезпечення вакууму.

Одночасне введення гелію і водню здійснено за допомогою двох опромінювальних пристроїв, що забезпечують можливість варіювання енергії частинок в діапазоні 3...50 кеВ. Різниця між опромінювальними пристроями полягає лише в газі, що напускають у джерело, в одному пристрої це гелій, в іншому - дейтерій або водень. Пучки іонів з імплантаторів і прискорювача потрапляють на мішень під кутом 85°. Схема опромінювальних пристроїв показана на рис. 2.2.

Зразки опромінювали пучком іонів водню або дейтерію. Заміна водню дейтерієм в деяких експериментах дозволила визначити його розподіл по глибині за допомогою методу ядерних реакцій, а також в експериментах по термодесорбції відокремити іонно-імплантовану компоненту – дейтерій (D_2), від компоненти, що виділяється за відпалів з вузлів експериментальної камери (H_2).

Для контролю дози опромінення в даній роботі використовували дві системи одиниць вимірювання. В одній системі доза задається кількістю зміщень кожного атома матриці (зна) при опроміненні, служить універсальним показником пошкоджуваності об'єкта і розраховується з урахуванням сорту і енергії частинок, що бомбардують, а також енергії зміщення атомів матриці. Інша система орієнтована на індикацію концентраційних співвідношень імплантованих частинок і атомів матриці мішені і виражається в част/см².

2.2.2. Прискорювальна установка «Ант»

Прискорювальна установка «Ант» використана для вивчення закономірностей імплантації, накопичення і виділення імплантованих іонів з матеріалів методом термоактивованої десорбції (ТД) [120]. ТД досліджували за допомогою двох приєднаних до експериментальної камери установки датчиків монопольних радіочастотних мас-спектрометрів.

Зразки досліджуваних матеріалів кріпили на спеціально розробленому мішеному вузлі, що дозволяє здійснювати експерименти зі зразками в діапазоні температур від 78 К до температури плавлення.

Вакуумні камери установки «Ант» виконані повністю з нержавіючої сталі з використанням аргонно-дугового зварювання для зварних з'єднань, металевих ущільнювачів для розбірних фланцевих з'єднань і тарілок вакуумних клапанів, із застосуванням металокерамічних ізоляторів для електровводів і спаїв.

Відкачування вакуумної камери установки до $P_{\text{камери}} = 3 \cdot 10^{-5}$ Па здійснюється за допомогою безмасляних відкачних пристроїв. Використання дифузійних масел з низькою пружністю парів, а також азотних пасток в форвакуумній частині установки запобігають проникненню парів масел в високовакуумну систему. Завдяки цьому в складі атмосфери залишкового газу практично відсутні вуглеводи, що запобігає забрудненню мішеней і є виключно важливим фактором при дослідженні фізичних процесів, що протікають на поверхні і в приповерхневих шарах твердих тіл.

2.3. Методики дослідження

У даній роботі використовувалися наступні експериментальні методики: ядерно-фізична - ядерні реакції, термодесорбційна мас-спектрометрія, просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія, металографія.

2.3.1. Просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія

Вивчення мікроструктури імплантованого шару сталей виконувалося методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням електронних мікроскопів EM-125 та JEM-100CX з робочою напругою 125 і 100 кВ, відповідно.

При проходженні електронів через речовину в електронному мікроскопі деякі з них відхиляються від напрямку головного променя або розсіюються в різних напрямках і під різними кутами в залежності від щільності і товщини речовини (чим більше щільність і товщина зразка, тим більша частина падаючих електронів буде розсіяна на великі кути).

Орієнтація серій площин, при якій буде відбуватися дифракція електронів з утворенням дискретного дифрагованого рефлексу у вигляді

плями або кільця, визначається законом Бреґга. Промені, розсіяні однією і тією ж точкою зразка, фокусуються в площині першого зображення, тоді як промені, розсіяні зразком в одному і тому ж напрямку, фокусуються в задній фокальній площині. Зображення, сформоване в задній фокальній площині об'єктивної лінзи, називається дифракційною картиною.

Якщо зображення формується в дифрагованому пучку, то метод отримання зображення називають темнопольним. На темнопольному зображенні можна бачити області зразка, що дають внесок в інтенсивність дифрагованого пучка, отже, метод є дуже зручним для дослідження складних мікроструктур.

Найпростішим способом отримання даного зображення є установка об'єктивної діафрагми на шляху дифрагованого пучка. Але в цьому випадку дифрагований пучок буде нахилений до осі об'єктива, внаслідок чого сферична аберація об'єктивної лінзи обмежить роздільність (всі крапки зображення розтягуються), що робить даний метод придатним тільки для попереднього перегляду.

Зменшити негативний вплив сферичної аберації на темнопольному зображенні можна за допомогою нахилу освітлювальної системи таким чином, щоб обраний дифрагований пучок йшов точно по осі об'єктиву мікроскопа. Для цього проминаючий пучок слід переміщувати так, щоб вивести слабо збуджене відображення в центр екрану. У міру наближення пучка до оптичної осі його інтенсивність буде збільшуватися.

2.3.2. Визначення векторів Бюргерса і типу дислокаційних петель

Вектор Бюргерса (**b**) - кількісна характеристика, що описує спотворення кристалічної ґратки навколо дислокації. Найважливіші види лінійних дефектів - крайові і гвинтові дислокації. Крайова дислокація являє собою край «зайвої» напівплощини в ґратці (рис. 2.3).

При визначенні напрямку векторів Бюргерса і типу дислокаційних петель використовують умову $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ (**g** - вектор дифракції, **b** - вектор Бюргерса), оскільки контраст при $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ зазвичай стає дуже слабким [83].

Метод полягає в отриманні кількох мікрофотографій дислокацій в різних рефлексах (з використанням гоніометричного столика) разом з мікродіфракційними картинами до них. Якщо досліджено достатню кількість рефлексів, то напрямок вектора Бюргерса можна визначити з одного або більше умов зникнення контрасту в тому чи іншому рефлексі, а також з інформації щодо площини ковзання, одержуваної при спостереженні слідів ковзання дислокацій.

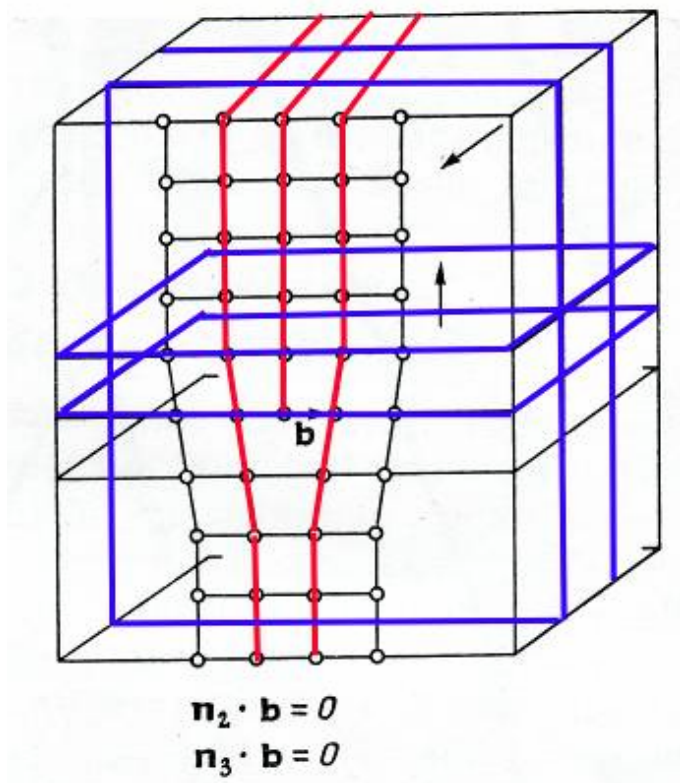


Рис. 2.3. До правила визначення вектора Бюргерса.

Такий підхід найбільш плідно застосовувався для визначення типу призматичних дислокаційних петель в різних матеріалах.

Згідно розглянутій вище умові визначення вектора Бюргерса, знак векторів Бюргерса двох петель буде таким, як показано для позначеного напрямку обходу петлі (рис. 2.4). Зображення (пунктирна лінія) має лежати цілком усередині для випадку $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} > 0$ і цілком зовні для випадку $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} < 0$. Таким чином, якщо відомі \mathbf{g} і \mathbf{s} , компоненти \mathbf{b} уздовж \mathbf{g} можна

однозначно встановити, помічаючи зміну розміру петель при зміні знака \mathbf{g} або \mathbf{s} (рис. 2.4).

Слід звернути увагу на дві обставини у зв'язку з використанням цього методу. Перш за все, визначення знаку компоненти \mathbf{b} уздовж \mathbf{g} саме по собі ще не є достатнім для визначення типу петлі: необхідно знати також знак нахилу площини петлі. Причину цього ясно видно з розгляду рис. 2.5, на якому зображені призматичні дислокаційні петлі вакансійного і міжвузельного типів, нахилені до напрямку електронного пучка.

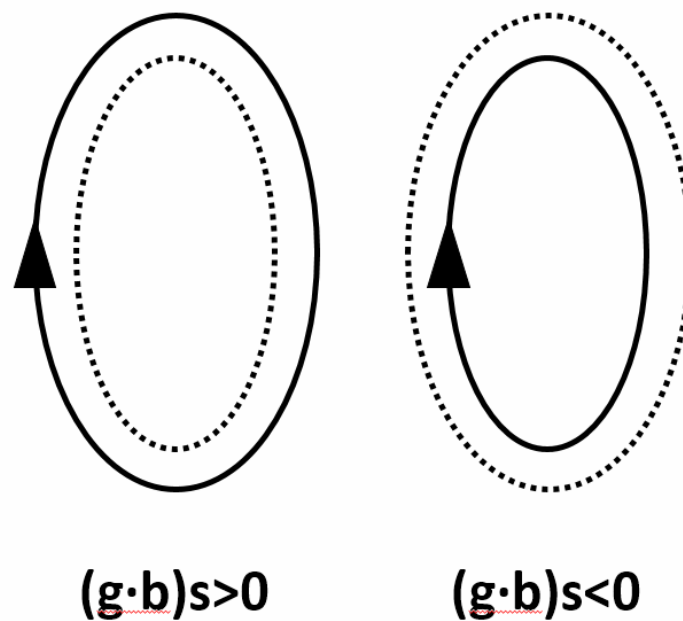


Рис. 2.4. . Відносні положення дислокаційної петлі (суцільна лінія) і її зображення (пунктирна лінія) для $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} > 0$ і $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} < 0$ при спостереженні зразка знизу.

Для зазначених знаків \mathbf{g} і \mathbf{s} локальний вигин відображаючих площин поблизу точки зображення А матиме напрям, зазначений дугоподібними стрілками на рис. 2.5. Це той напрямок, в якому потрібно зміщувати вузол оберненої ґратки \mathbf{g} до сфери відображення для збільшення дифракційного контрасту.

Тому в обох випадках (рис. 2.5, а и б) зображення виявляється всередині петлі. Таким чином, в обох випадках виникають подібні

зображення (з максимумом всередині петлі) і $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{b})\mathbf{s}$ позитивне для зазначених на фігурі \mathbf{g} і \mathbf{s} . Тому очевидно, що ми не можемо розрізнити ці випадки, не знаючи нахилу площини петлі.

Визначити нахил петлі можна шляхом нахилу зразка у відомому напрямку на великий кут для оцінки зміни форми зображення. Ситуація стає набагато ясніше фізично при використанні діаграм, наведених у таблиці 2.2.

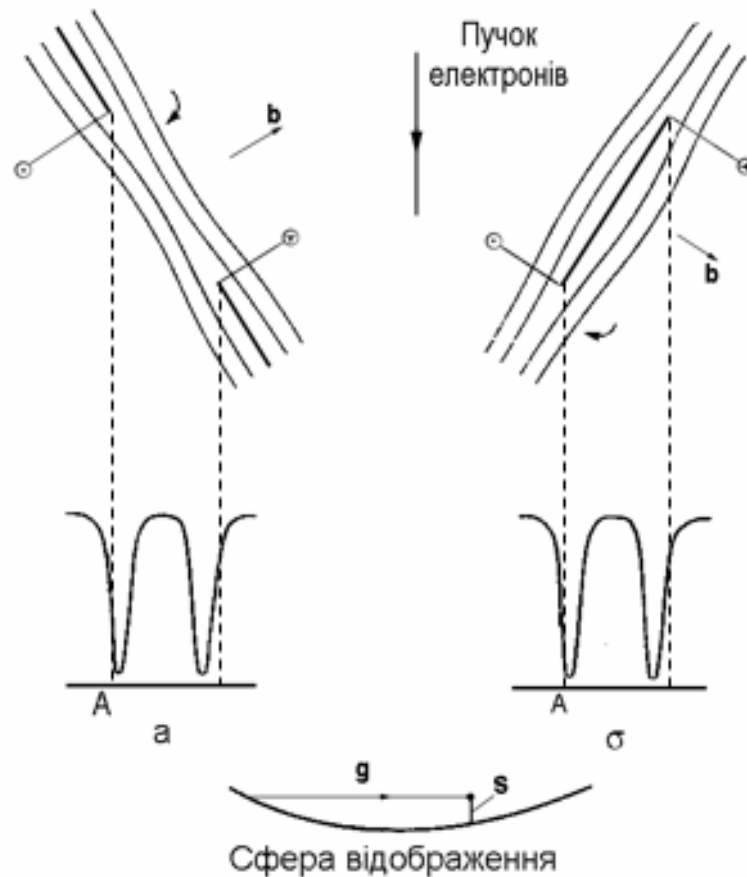


Рис. 2.5. Схематична діаграма, що ілюструє вплив типу петель (впроваджених або вакансійних) і знаку їх нахилу в фользі, на розмір зображення. За зміною будь-якого із зазначених параметрів зображення петлі виявиться поза нею. Позначено позитивний напрямок дислокації: \odot — з креслення, \otimes — в креслення.

Крім того, є інша дуже важлива обставина, ігнорування якої призводить до невірного кінцевого результату.

Електронограму потрібно повернути щодо мікрофотографії, щоб врахувати як поворот в проміжній лінзі, так і додаткову інверсію зображення

в об'єктивній лінзі. Це означає, що до звичайного повороту зображення в лінзах, потрібно додати ще поворот на 180° .

Таблиця 2.2.

Діаграми співвідношення нахилу петлі і положення зображення для визначення типу петлі

Нахил петлі	Напрямок вектора g	Знак S	Положення зображення всередині або ззовні петлі	Тип петлі
/	←	> 0	Всередині Ззовні	Міжвузольна Вакансійна
		< 0	Всередині Ззовні	Вакансійна Міжвузольна
/	←	> 0	Всередині Ззовні	Вакансійна Міжвузольна
		< 0	Всередині Ззовні	Міжвузольна Вакансійна
\	→	> 0	Всередині Ззовні	Вакансійна Міжвузольна
		< 0	Всередині Ззовні	Міжвузольна Вакансійна
\	→	> 0	Всередині Ззовні	Міжвузольна Вакансійна
		< 0	Всередині Ззовні	Вакансійна Міжвузольна

2.4. Методики визначення глибини залягання дейтерію при вимірюванні ядерної реакції в геометрії зворотного розсіювання

Розподіл по глибині зразків імпантованого дейтерію було виміряне за допомогою ядерної реакції $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. В геометрії зворотного розсіювання (ЗР) в разі реєстрації протонів ($E = 13-14$ MeV) отримуємо інформацію про розподіл імпантованої домішки з глибини до декількох мкм з роздільною здатністю ~ 100 нм. Схема вимірювань у геометрії розсіювання «назад» представлена на рис.2.6.

Для виключення реєстрації зворотнорозсіяних частинок, а також для уповільнення протонів задля їх повної зупинки в детекторі, перед детектором була розміщена алюмінієва фольга товщиною 0,8 мм. При реєстрації

протонів і обробці спектрів враховувалися особливості кінематики реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$, зокрема, що енергія протонів, що емітуються внаслідок реакції, збільшується в міру зменшення в мішені енергії часток ^3He .

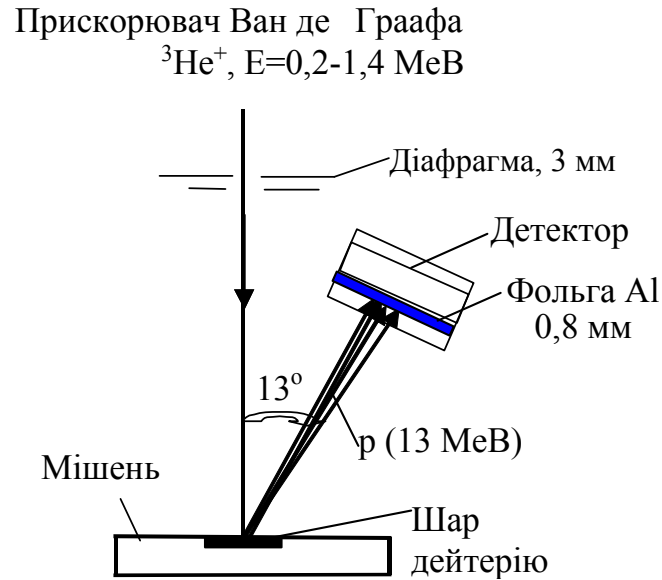


Рис.2.6. Схема експерименту у геометрії розсіювання «назад».

Метод заснований на тому, що іон ^3He в залежності від E_0 досягає резонансної енергії на різній глибині, при цьому інтенсивність виходу протонів з реакції змінюється. Для вилучення профілю розподілу дейтерію з експериментальних спектрів, методом регуляризації Тихонова вирішено інтегральне рівняння, що пов'язує вихід протонів з реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ з профілем концентрації дейтерію в матеріалах. Вихід протонів $Y(E)$ в тілесний кут Ω в залежності від енергії E налітаючих іонів He пов'язаний з концентрацією $C(x)$ інтегральним рівнянням типу Вольтера першого роду:

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

де N_{He} - загальне число іонів $^3\text{He}^+$ з енергією E , які упали на зразок; $\sigma(E)$ - перетин реакції; $r(E)$ - проєктивний пробіг іонів He в матеріалі; $E_r(r)$ - зворотна функція. Права частина цього рівняння відома з певною похибкою. Крім того, перетин реакції $\sigma(E)$, що також є експериментально вимірюваною

функцією, не має резонансного характеру. Все це відносить розглянуте рівняння до класу некоректних задач.

Типові спектри, одержувані при реєстрації протонів в геометрії ЗР для різних енергій падаючого пучка, а також концентрація дейтерію у зразку, розрахована за сумарним виходом протонів програмою HELEN, наведені на рис. 2.7.

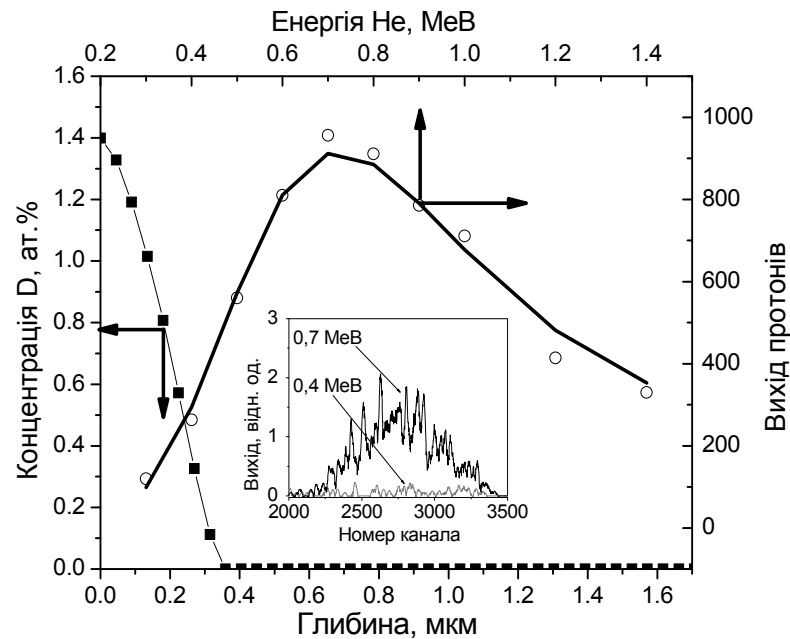


Рис.2.7. Енергетична залежність інтегральних виходів протонів (o) і розподіл дейтерію в зразку сталі SS316 (■). У вставці характерні спектри протонів для різних енергій пучка, що аналізує даний зразок.

Енергетичні спектри протонів $Y(E)$ знімалися в інтервалі енергій 0,3 ... 1,4 MeV. Перетин реакції для зазначеного інтервалу енергій було взято з роботи [121]. Виміри проводилися за допомогою кремнієвого напівпровідникового детектора зі збідненою зоною 100 мкм і тілесним кутом збору $\Omega=7,2 \cdot 10^{-4}$ ст.

Для обробки спектрів використана програма HELEN, що реалізує алгоритм А.Н. Тихонова регуляризації некоректних задач [122] стосовно до даного рівняння, і працює з немодифікованим перетином реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$. У програмі передбачена можливість автоматичного і візуального вибору параметрів регуляризації.

2.5. Термодесорбційна спектроскопія

На установці «Ант» досліджували термодесорбцію дейтерію або водню, впроваджених в матеріал. Опромінення сталей велося безпосередньо в камері мішені установки «Ант» пучком іонів D_2^+ з енергією 12 кеВ, сепарованого за допомогою 15-градусного магнітного мас-аналізатора і падаючим на мішень приблизно по нормалі, з густиною струму $10...15 \text{ мкА/см}^2$ при температурі $T_{\text{впр}} \approx 78...290 \text{ К}$. Опроміненню піддавалася центральна ділянка поверхні зразка діаметром $d \approx 7 \text{ мм}$. Для калібрування струму пучка використовувався циліндр Фарадея, який вводили на шляху пучка перед зразком. Однорідність опромінення в межах сліду пучка на мішені забезпечувалася за допомогою дефокусування.

По досягненні заданої дози пучок вимикався, і через $10...15 \text{ хв.}$, необхідних для встановлення нижньої межі фонового тиску у вакуумній камері, мішень нагрівалася за приблизно лінійним законом за допомогою омичного нагріву в діапазоні температур $78 \dots 1500 \text{ К}$, а в окремих випадках (для контролю) - аж до плавлення зразка. Швидкість підйому температури у всіх випадках становила $\sim 6,5 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$.

Парціальний тиск дейтерію в аналітичній камері вимірювали монопольним мас-спектрометром у динамічному режимі, що забезпечувалося конструкцією камери установки, спроектованої з урахуванням умови $\tau \ll 1$ (τ - постійна часу відкачування). Мас-спектрометр попередньо був проградуйований по дейтерію в абсолютних одиницях методом каліброваної течі.

Спектр термодесорбції записувався одночасно на двох самописних потенціометрах: на одному в координатах Р-Т (Р - парціальний тиск дейтерію, Т - температура мішені), на іншому - в координатах Р-t, де t - час з початку нагріву зразка. Сумарна кількість газу, що виділилася із зразка, опроміненого заданою дозою, визначалося по площі, що лежить під кривою залежності швидкості його десорбції від часу.

При дослідженні методами ядерних реакцій і термодесорбційної мас-спектрометрії зразки закріплювалися в мішенних пристроях прискорювальних установок, що дозволяють нагрівати їх за допомогою омічного нагріву аж до температури плавлення і контролювати температуру хромель-алюмелевою термопарою, прикріпленою до тильної сторони мішені на відстані 3 мм від її геометричного центру. Похибка у вимірюванні температури в цьому випадку становила ± 5 К.

Відомо, що різниця мас ізотопів водню - дейтерію і тритію можуть впливати на термодинамічні та дифузійні параметри через відомий ізотопічний ефект, проте істотних відмінностей в поведінці водню і дейтерію не спостерігали.

2.6. Методика визначення термодинамічних параметрів.

Параметри захоплення і термоактивованого виходу дейтерію, імплантованого в сталь SS316 визначені з використанням методу чисельного моделювання процесів термоактивованої десорбції водню [123].

При опромінюванні відповідно до формалізму Мак-Набба і Фостера [124], концентрація водню в кристалі, що містить дефекти, в точці x у момент часу t в припущенні, що одним дефектом захоплюється не більше одного атома водню, описується як:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \sum_k \frac{\partial G_k(x, t)}{\partial t} + \varphi(x) \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial G_k(x, t)}{\partial t} = 4\pi R_k D(T) \left\{ C(x, t) [W_k(x, t) - G_k(x, t)] - G_k(x, t) z N_V \exp\left(-\frac{Q_k}{k_B T}\right) \right\}$$

де C – концентрація водню в розчині; G_k – концентрація водню в пастках k -того типу; $D(T) = D_0 \cdot \exp(-E_m/k_B T)$ – коефіцієнт дифузії водню; $\varphi(x)$ – розподіл швидкості введення водню по глибині; R_k – радіус дефекту-пастки; W_k – концентрація пасток k -того типу; z – число междоузлий на атом матриці; N_V – об'ємна щільність атомів металу; Q_k – енергія зв'язку атома водню з пасткою.

Вирішенням системи рівнянь (2.1) є розподіли концентрацій водню в розчині $C(x)$ і в пастках $G(x)$. Для отримання цих рішень для системи (2.1) необхідно визначити початкові і граничні умови [110]. Початковим умовам відповідає концентрація водню в розчині і дефектах, а також концентрація самих дефектів перед опромінюванням

$$C(x,0)=C_0, G_k(x,0)=G_{k0}, W_k(x,0)=W_{k0}, \quad (2.2)$$

Гранична умова формулюється з умови рівності двох потоків: потік атомів водню, що продифундували до поверхні, повинен дорівнювати потоку молекул (що утворюються через рекомбінацію) з поверхні матеріалу у вакуум:

$$\begin{aligned} D(T) \frac{\partial C(0,t)}{\partial x} &= K_R(T) \cdot C(0,t)^2 \quad \text{при } x=0 \\ -D(T) \frac{\partial C(L,t)}{\partial x} &= K_R(T) \cdot C(L,t)^2 \quad \text{при } x=L \end{aligned} \quad (2.3)$$

де K_R – коефіцієнт рекомбінації, залежний від матеріалу, стану поверхні і температури [125], а L – товщина зразка.

Використовуючи (2.3), потік водню з поверхні зразка у вакуум в одиницю часу можна записати у вигляді:

$$J(t) = K_R(T) \cdot (C(0,t)^2 + C(L,t)^2), \quad (2.4)$$

Саме величина $J(t)$ і вимірюється в термодесорбційних експериментах, а для чисельного моделювання спектру газовиділення потрібно розрахувати потік водню $J(t)$, що виходить із зразка.

Такі параметри, як концентрація пасток і енергія зв'язку атома водню з пасткою при розрахунках варіюються для якнайкращого збігу експериментальних і розрахункових кривих [112].

2.7. Наноіндентування.

Існують певні труднощі у вивченні ефектів нейтронного опромінення. Так при вивченні нейтронного впливу необхідне тривале опромінення для досягнення високих доз, при цьому зразки стають радіоактивним і, отже, виникають труднощі у поводженні з ними. Іонне опромінення

використовується в якості «сурогату» нейтронного опромінення, і має, як переваги, так і недоліки в порівнянні з нейтронним опроміненням. До недоліків іонного опромінення, що застосовується для вирішення матеріалознавчих задач, можна віднести малу глибину пошкодженого шару, нерівномірний розподіл пошкоджень, що ускладнює аналіз результатів по зміцненню, і, в свою чергу, ускладнює вивчення зміни механічних властивостей при опроміненні. Вирішення цієї проблеми можливе при застосуванні методу наноіндентування (NI), що забезпечує дослідження механічних властивостей зразків у приповерхневої області [126].

До переваг методу наноіндентування можна віднести:

- Можливість отримання більшої кількості інформації про зразок, у порівнянні з класичними методами;
- На відміну від класичних методів оцінки механічних характеристик матеріалу, наноіндентування дозволяє визначати безпосередню пружну реакцію поверхневого шару зразка.

Серед недоліків можна відзначити необхідність розшифрування і стандартизації. Внаслідок сильних розмірних ефектів у нанообласті механічна поведінка твердих тіл в ній не може бути оцінена простою екстраполяцією відомих залежностей з макро– або мікрообластей. Розроблено кілька методів і підходів, що використовуються для отримання даних про механічні властивості при вимірах на невеликих обсягах матеріалу [127-129].

Вимірювання нанотвёрдості проводили за допомогою наноіндентора Nanoindenter G200 виробництва США, з використанням алмазної тригранної пірамідки Берковича. Вимірювання зразків проводили до глибини 1 - 2 мкм. Відбитки наносилися на відстані 15 мкм одна від одної. На кожному зразку проводилося по 10 вимірювань, потім результати усереднювали.

Найбільш поширеним методом аналізу даних при наноіндентуванні є метод Олівера і Фара, що дозволяє знаходити твердість і модуль пружності зразка без вимірювання його розмірів прямими методами [130].

У даній роботі випробування проводили, використовуючи модуль безперервного контролю жорсткості CSM (continuous stiffness measurement), з безперервним записом кривої навантаження і розвантаження [131]. Він полягає в накладенні на повільно змінне випробувальне навантаження гармонійного збурювання $F = F_0 \sin \omega_0 t$ малої амплітуди і вимірі за допомогою синхродетектора амплітуди і фази зсуву індентора на частоті ω_0 (зазвичай від одиниць до десятків Герц). Наслідком такої модуляції на кривій впровадження індентора періодично з'являються ділянки короткочасного зниження (рис. 2.8). В результаті виходить безперервна залежність твердості і модуля пружності зразка від глибини впровадження індентора по результатам одного випробування. При цьому швидкість деформації в контактні залишається постійною.

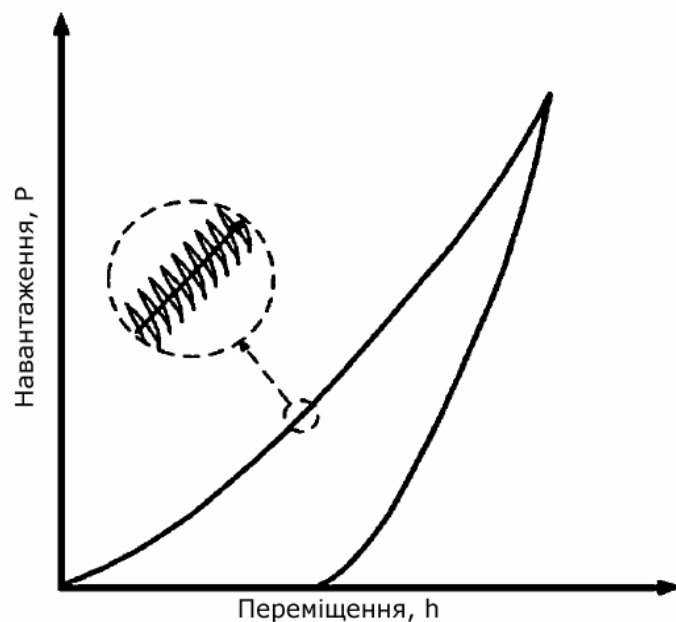


Рис. 2.8. Схематичне зображення діаграми впровадження індентора, що отримується при наноіндентуванні [132].

Приклади діаграми впровадження індентора (навантаження – розвантаження) для сталі SS316, опроміненої іонами 1,4 MeV, і залежність твердості від глибини вдавлювання індентора, наведені на рис. 2.9 а, б, відповідно.

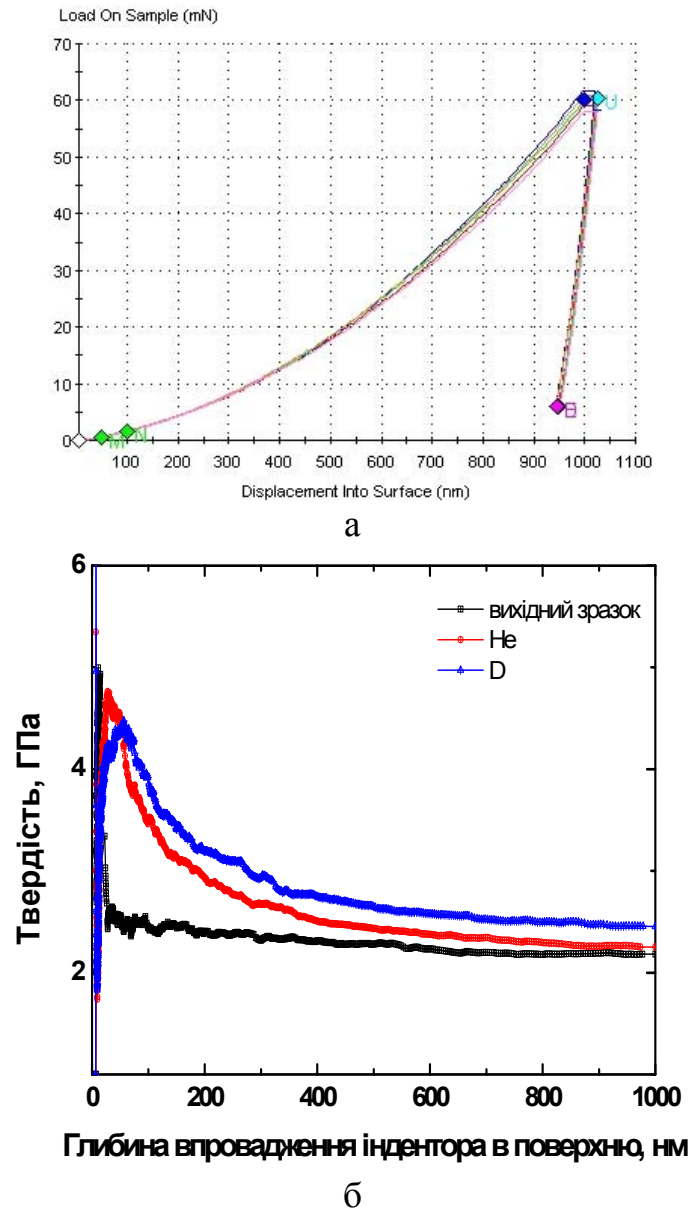


Рис.2.9. Діаграма впровадження індентора (навантаження - розвантаження) (а), залежність твердості від глибини вдавлювання індентора для вихідної сталі SS316 та опроміненої іонами гелію і дейтерію (б).

У техніці НІ використовують індентори різної форми - у вигляді циліндра з плоским торцем, сфери, конуса, піраміди. Кожна з них має свої переваги і недоліки. Найбільш часто вживаний тригранний пірамідальний індентор Берковича. Він дозволяє уникнути проблеми зведення чотирьох граней в

одну точку, властивої інденторам Віккерса, і отримати радіус заокруглення вершини менше 100 nm. Слід зазначити, що при притупленні кінчика індентора до сфери радіусом R , крива залежності твердості від глибини відбитка може істотно змінитися (рис. 2.10).

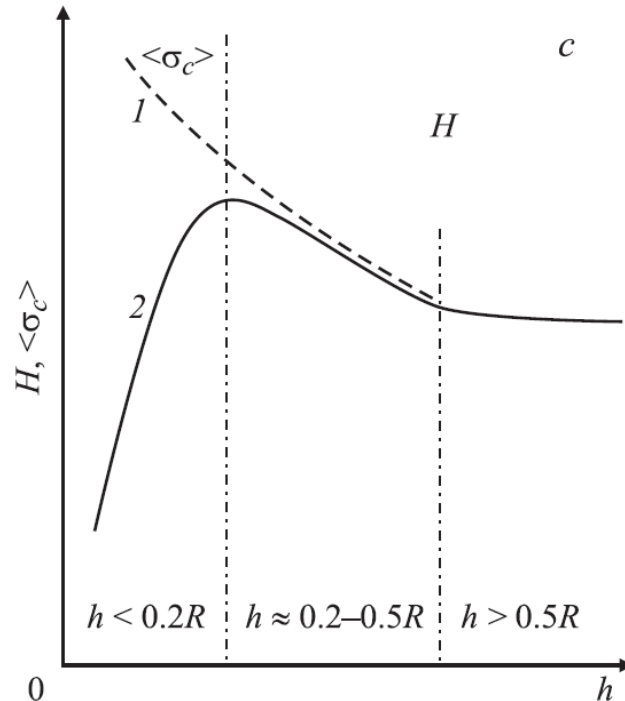


Рис. 2.10. Залежність твердості по Мейеру H (середньої контактної напруги $\langle \sigma_c \rangle$) від глибини відбитка. 1 - без урахування притуплення кінчика індентора, 2 - з урахуванням сферичного притуплення радіусом R [126].

Ще однією особливістю методики наноіндентування є можливість утворення навалу («pile-up») навколо відбитка, що може призводити до спотворення експериментальних кривих і зниження верогідності здобуття з них даних. У даній роботі при наноіндентуванні сталі SS316 не спостерігали утворення навалу («pile-up») навколо відбитка, незалежно від характеристик зміцнення матеріалу (рис. 2.11).

З одного боку, відмічені особливості ускладнюють аналіз результатів і здобуття з них кількісних характеристик матеріалів, а з іншого - при наявності адекватних моделей і експериментальних методик - дозволяють досліджувати швидкісні і розмірні ефекти в процесі одного циклу навантаження. Велика кількість розроблених в останні роки методів обробки

первинних даних і їх очищення від паразитних ефектів дозволяє витягувати більше двох десятків різноманітних характеристик матеріалу і робить NI набагато більш інформативним засобом випробування, ніж традиційне одновісне розтягнення/стиснення. Крім того, ці методи дозволяють досліджувати фізико-механічні властивості в нанощкалі і навіть на атомарному рівні, що недоступно звичайним технологіям механічних випробувань.

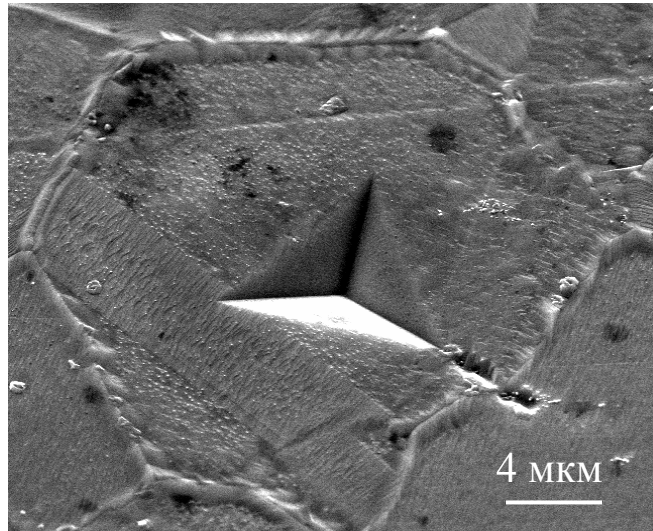
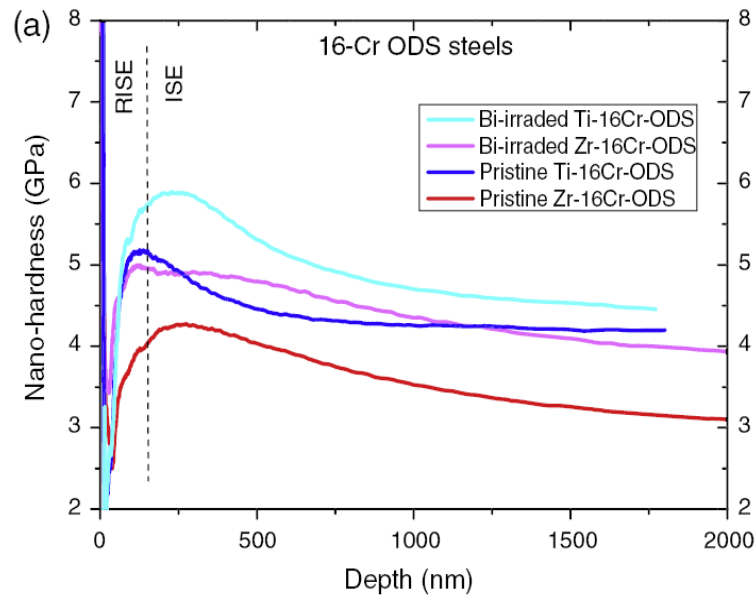


Рис. 2.11. Поверхня зразка з відбитком наноіндентора.

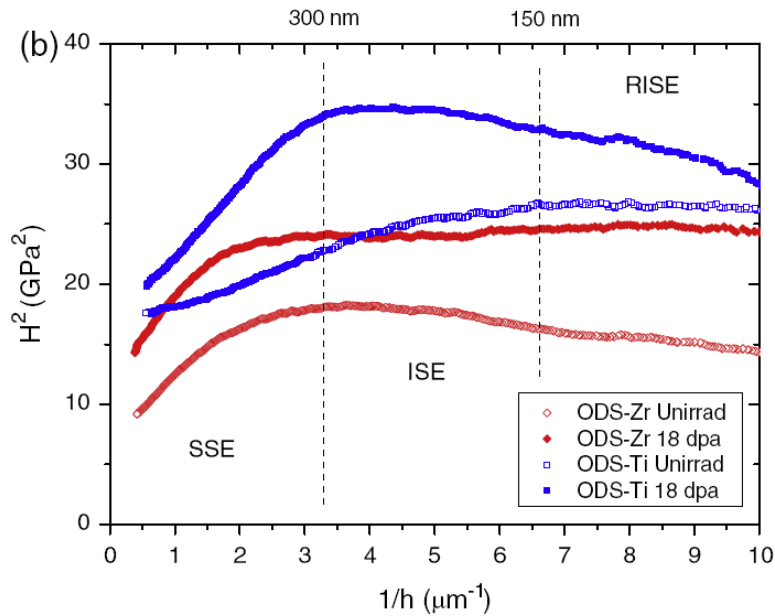
При обробці даних, отриманих методом наноіндентування, враховують зворотній ефект при наноіндентуванні (RISE), що полягає у різкому зростанні значення твердості із зростанням глибини ($h < 100$ нм), що пояснюється впливом артефактів при тестуванні (наприклад, шорсткість або забруднення поверхні), що було висвітлено в роботі [133] (рис. 2.12 а).

Крім того, при інструментальному індентуванні (із записом кривої навантаження - переміщення індентора), з одного боку, величина твердості зростає зі зменшенням навантаження на індентор, що найбільш різко проявляється при малих навантаженнях (масштабна залежність твердості – Indentation Size Effect (ISE)) [134,135], а з іншого - спостерігається перегин на межі між опроміненою та неопроміненою областями матеріалу, та зниження

твердості, що є слідством ефекту м'якої підкладки (softer substrate effect - SSE) (рис. 2.12,б) [136].



a



б

Рис.2.12. Залежність від глибини нанотвердості (H) сталі MA956 ODS після опромінення іонами вісмуту (а) і залежність H^2 від $1/h$ (б) [137].

Розмірний ефект при індентуванні (ISE), широко обговорюється в сучасній літературі, проте до цих пір немає його точного і однозначного пояснення. Так в [138] він пояснюється тим, що при деформації матеріалу

відбувається генерація, переміщення і накопичення дислокацій (що відповідають за зміцнення матеріалу). Дислокації накопичуються по одній з 2-х причин: вони акумулюються шляхом хаотичного взаємного захоплення (статистично накопичуються дислокації) або вони необхідні для узгодженої деформації різних частин матеріалу (геометрично необхідні дислокації (ГНД)). При невеликих глибинах вдавнення велика кривизна вістря індентора призводить до появи градієнта напружень і, як наслідок, до градієнту пластичної деформації. При цьому крім статичних дислокацій накопичуються ГНД, що призводить до зміцнення матеріалу і збільшення його мікротвердості.

У ротаційної моделі Л.М. Брауна пластична течія розглядається як зрушення уздовж напівкруглих поверхонь ковзання з центром у вершині індентора [139]. За такому механізмі деформації виникають геометрично необхідні дислокації (Geometrically Necessary Dislocations - GNDs), що призводять до деформаційного зміцнення. ISE пояснюється в цій моделі збільшенням щільності дислокацій в зв'язку зі зменшенням розміру відбитка і рухом дислокацій по меншому колу ковзання.

У найбільш відомій і часто використовуваній моделі Нікса і Гао [140] передбачається, що індентування супроводжується формуванням дислокаційних петель геометрично необхідних дислокацій з вектором Бюргерса \mathbf{b} , нормальним до поверхні зразка.

Беручи до уваги як геометрично необхідні, так і статистично розподілені дислокації, було отримано вираз:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{\rho_G}{\rho_S}} = \sqrt{1 + \frac{h_0}{h}}, \quad (2.5)$$

де H_0 - твердість за відсутності геометрично необхідних дислокацій; ρ_G - щільність геометрично необхідних дислокацій; ρ_S - щільність статистично розподілених дислокацій і h_0 - розмірний параметр залежності ρ_S від H_0

Залежність подібного типу була підтверджена в деяких роботах [141, 142], хоча в багатьох випадках для опромінених матеріалів залежність $H^2 \sim 1/h$ має білінійний характер (см. рис. 2.12,б).

Як зазначалося вище, дуже часто, в опромінених зразках, на деякій критичній глибині інденування (h_c) спостерігається перегин на кривій твердості, після чого значення твердості зменшується із збільшенням глибини інденування. На великих глибинах ($h \sim 700-800$ нм), крива твердості опроміненого матеріалу може майже досягати криву твердості неопроміненого матеріалу. Цей перегин відносять до межі між опроміненою та неопроміненою областями матеріалу, а зниження твердості є слідством ефекту м'якої підкладки (softer substrate effect - SSE). SSE пояснюється тим, що підкладка піддається пластичній деформації задовго до того, як індентор досягне її, оскільки пластична зона під кінчиком індентора простягається на глибину у 4-10 разів більше, ніж становить глибина інденування [143].

В [136] автори розглядали опромінений матеріал як систему «тонка плівка - підкладка». В цьому випадку SSE розглядається з точки зору співвідношення твердостей опроміненої та неопроміненої зони до критичної глибини та товщини пошкодженого шару, опираючись на модель [144]. Було встановлено, що поблизу декотрої критичної глибини інденування (h_c) на залежності $H^2=f(1/h)$ можна виділити ділянки, які дають можливість трактувати твердість опромінених матеріалів як систему двох об'ємних матеріалів. Після чого можна використовувати модель Нікса – Гао для встановлення даних твердості саме опроміненої області. Тобто, модель, яка запропонована Kasada [136], являє собою комбінацію моделі Нікса-Гао (для врахування ISE) та моделі композитної твердості (для врахування SSE).

Межа плинності σ_y тонкого пошкодженого шару матеріалу, опроміненого високоенергетичними іонами, практично не може бути виміряна безпосередньо. У той же час мікротвердість H_v такого матеріалу в даний час може бути виміряна з великою точністю. У ряді робіт визначено кореляційні співвідношення, що дозволяють розрахувати очікувану межу плинності по вимірній мікротвердості.

Було встановлено, що для кожного сплаву межа плинності має відповідну лінійну залежність від твердості.

Дані декількох окремих досліджень були об'єднані, щоб сформулювати кореляцію між зміною вимірюваної мікротвердості по Вікерсу і зміною вимірюваної межі текучості для опроміненої аустенітної нержавіючої сталі. Об'єднаний набір даних охоплює широкий діапазон твердості, меж плинності і умов опромінення. Виявилось, що коефіцієнти кореляції для даних з окремих досліджень аналогічні і лежать в межах 2σ по відношенню один до одного [190]. Кореляція не залежить від складу матеріалу або температури випробування. Отримана кореляція між зміною межі текучості і зміною твердості була визначена як

$$\Delta\sigma_y = 3.03\Delta H_v,$$

где $\Delta\sigma_y$ виражена в МПа, а ΔH_v – в кг / мм².

У свою чергу мікротвердість H_v і нанотвердість H_0 співвідносяться як

$$H_0 = 0.01H_v + 0.025.$$

Таким чином, визначив нанотвердість тонкого пошкодженого шару матеріалу, опроміненого високоенергетичними іонами, можливо розрахувати очікувану межу плинності та мікротвердість по Вікерсу.

Основна частина матеріалів цього розділу була опублікована в роботах [2, 7] та представлена на конференціях [11,13].

2.8. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.

У другому розділі описані експериментальне обладнання та методики, використані при проведенні досліджень. Проаналізовано методичні питання підготовки та виконання експериментів. Застосування прецизійних методик термоактивованої десорбції і визначення профілю залягання дейтерію в матеріалах, що включають в себе вимірювальну техніку і обробку енергетичних спектрів одного з продуктів ядерної реакції $D(^3\text{He},p)^4\text{He}$ – протонів, дозволили з хорошою точністю вирішити завдання щодо поведінки дейтерію в сталі.

Використання методу електронної мікроскопії та стандартної методології визначення векторів Бюргерса і типу діслокацій дозволило вивчити трансформацію дрібних дефектних кластерів, результатом якої стало утворення діслокаційних петель міжвузольного і вакансіоного типу, визначити характер діслокаційних петель в аустенітній нержавіючій сталі SS316, що утворюються при опроміненні сталі іонами дейтерію і аргону.

Методом наноіндентування (NI), із залученням сучасного підходу для вилучення з експериментальних даних фактичної твердості SS316 сталі, вивчено вплив умов опромінення на її зміцнення.

Застосування вищезазначених методів дослідження сталі SS316 дозволили на високому рівні дослідити процеси, що протікають під дією на матеріал іонів водню (дейтерію), гелію та аргону і вирішити завдання дисертаційного дослідження.

РОЗДІЛ 3

ВЗАЄМОДІЯ ДЕЙТЕРІЮ ЗІ СТАЛЛЮ SS316

Водень, що утворюється в енергетичних установках при ядерних перетвореннях і надходить у матеріали з навколишнього середовища, викликає мікроструктурні зміни, які можуть призвести до розпухання матеріалу і його окрихчення. Водневе окрихчення (ВО) являє собою небезпечний тип руйнування, який вражає майже всі метали і їх сплави. Розуміння динаміки поведінки ізотопів водню в таких процесах як проникність, дифузія, взаємодія з радіаційними дефектами є дуже важливими при розгляді механізму деградації властивостей матеріалу [32].

Через дуже низьку розчинність ізотопів водню на їх утримання в нержавіючих сталях впливає присутність різних дефектів ґратки (вакансій, кластерів вакансій, порожнин, дислокацій, границь зерен, домішок). Дослідження механізмів взаємодії водню з пастками необхідні для прогнозування процесів перенесення та накопичення ізотопів водню в конструкційних матеріалах.

Типові концентрації водню (Н/зна), які утворюються при одному зміщенні атома (зна) з його рівноважного положення в решітці, складають $\ll 1$ для реакторів на швидких нейтронах, близько 10 для реакторів синтезу і ~ 100 для установок «spallation» [145].

У цьому розділі наведені результати експериментального дослідження закономірностей захоплення і накопичення іонно-імплантованого дейтерію, а також еволюції мікроструктури сталі SS316 при імплантації дейтерію з енергією (6 - 15) кеВ/D, типовою для ізотопів водню, що падають на першу стінку установок типу токамака. Як вказувалося в анотації зразки опромінювали пучками іонів водню або дейтерію. Заміна водню дейтерієм в деяких експериментах дозволила визначити його розподіл по глибині за допомогою методу ядерних реакцій, а також в експериментах по термодесорбції відокремити іонно-імплантовану компоненту – дейтерій (D_2), від компоненти, що виділяється за відпалів з вузлів експериментальної камери (H_2).

Опромінення проводили при кімнатній температурі в діапазоні доз $4 \times 10^{15} \dots 1 \times 10^{17} \text{ D} \cdot \text{см}^{-2}$, що відповідає концентраціям 0,2...4 ат.%. Дефекти дислокаційного типу вивчалися із використанням методик світлого (BF) і темного поля (DF) в двопробених умовах.

3.1. Накопичення і термоактивований вихід дейтерію

Традиційно для визначення спектрального складу і кількості атомів (молекул) газів, що виділяються, енергії зв'язку водню з пастками, вивчення впливу різних поверхневих і об'ємних явищ на процеси накопичення водню і його ізотопів застосовується метод термодесорбційної мас-спектрометрії, що має високу чутливість. Вихідним експериментальним матеріалом для отримання таких даних є криві газовиділення або спектри термодесорбції (ТД) газів.

Спектри термодесорбції в разі опромінення сталі SS316 при 290 К до $4 \times 10^{15} \dots 1 \times 10^{17} \text{ D} \cdot \text{см}^{-2}$ містить два слабкороздільних піки з температурами максимумів ~ 385 и 425 К (рис. 3.1).

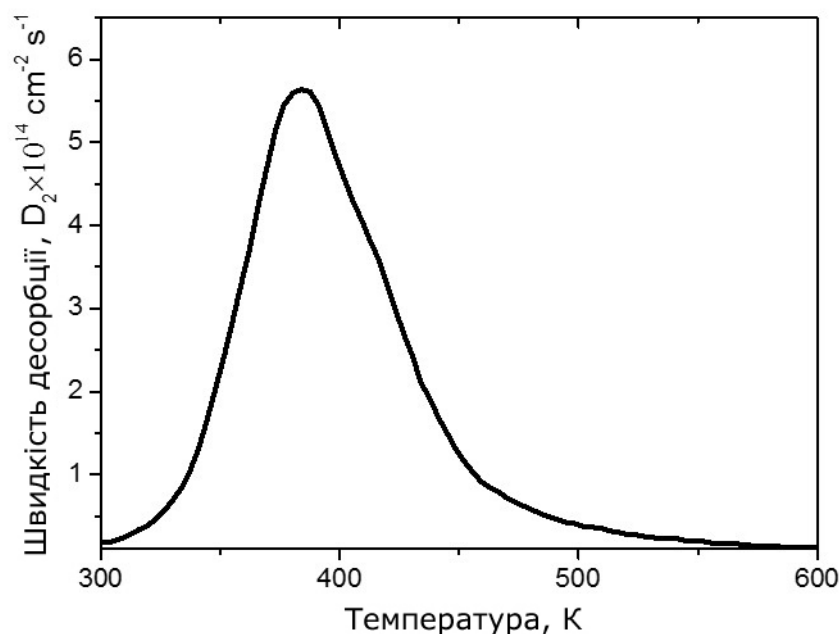


Рис. 3.1. Спектри термодесорбції дейтерію зі сталі SS316, опроміненої до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \text{см}^{-2}$.

З ростом дози від 4×10^{15} до $1 \times 10^{17} \text{ D} \cdot \text{см}^{-2}$ відбувається збільшення амплітуди спектрів, а також незначне зміщення інтервалів газовиділення в

більш високотемпературну область (рис. 3.2). Для дослідженого інтервалу доз опромінення газовиділення дейтерію зі сталі SS316 практично закінчується при температурі 500 К.

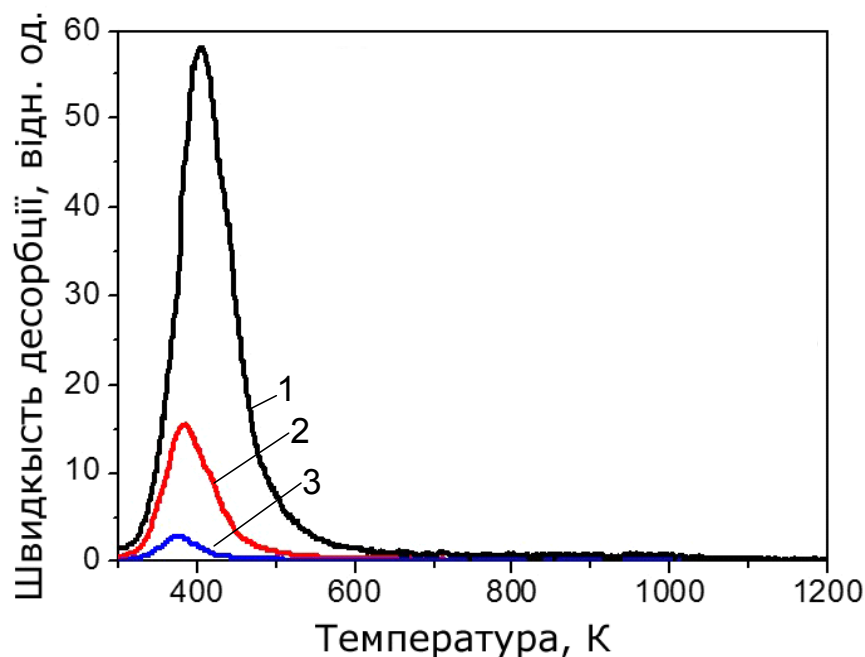


Рис.3.2. Спектри термодесорбції дейтерію зі сталі SS316, опроміненої до доз $4 \cdot 10^{15}$ (1), $2 \cdot 10^{16}$ (2) і $1 \cdot 10^{17} \text{ D}^+ \text{ см}^{-2}$ (3).

Збільшення амплітуди спектрів ТД свідчить про захоплення імплантованого дейтерію на пастках, оскільки при відсутності таких пасток водень повинен покинути зразок практично вже під час опромінення, внаслідок високого значення коефіцієнта дифузії при кімнатній температурі для аустенітних сталей $D \sim 1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [123].

З іншого боку дейтерій виділяється вже в процесі опромінення, на що вказує ненульове значення швидкості десорбції при температурі $\sim 290 \text{ K}$ для дози $1 \cdot 10^{17} \text{ D}^+ \text{ см}^{-2}$.

Ці особливості взаємодії дейтерію зі сталлю SS316 вказують на слабе захоплення дейтерію на пастках, що створюються в процесі низькоенергетичного опромінення. Підтвердженням низької ефективності захоплення є зниження кількості дейтерію, що виділився, більш ніж в три рази в результаті витримки зразка при температурі 290 К протягом 90 хв (рис.3.3).

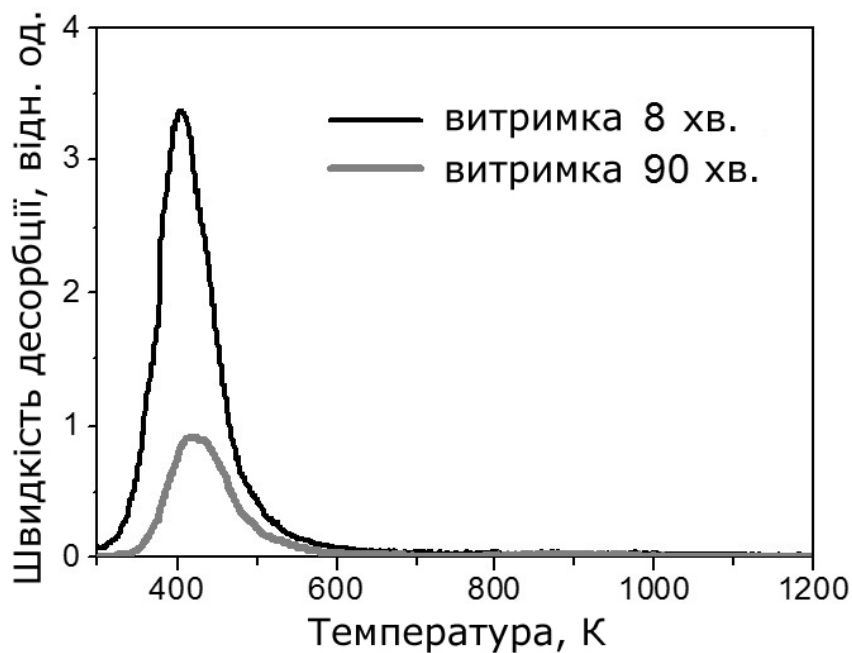


Рис. 3.3. Спектри термодесорбції дейтерію, імплантованого до дози $5 \cdot 10^{16} \text{ D}^+/\text{см}^2$ через 8 (чорна крива) і 90 мин (сіра крива) після закінчення опромінення.

Дозова і тимчасова залежності кількостей десорбуючого дейтерію, імплантованого при $T_{\text{кімн}}$, наведені на рис.3.4. На дозовій залежності (крива 1), при дозі вище $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (пошкоджуюча доза $\sim 0,5$ зна), спостерігається відхилення кривої від вектора 100% захоплення.

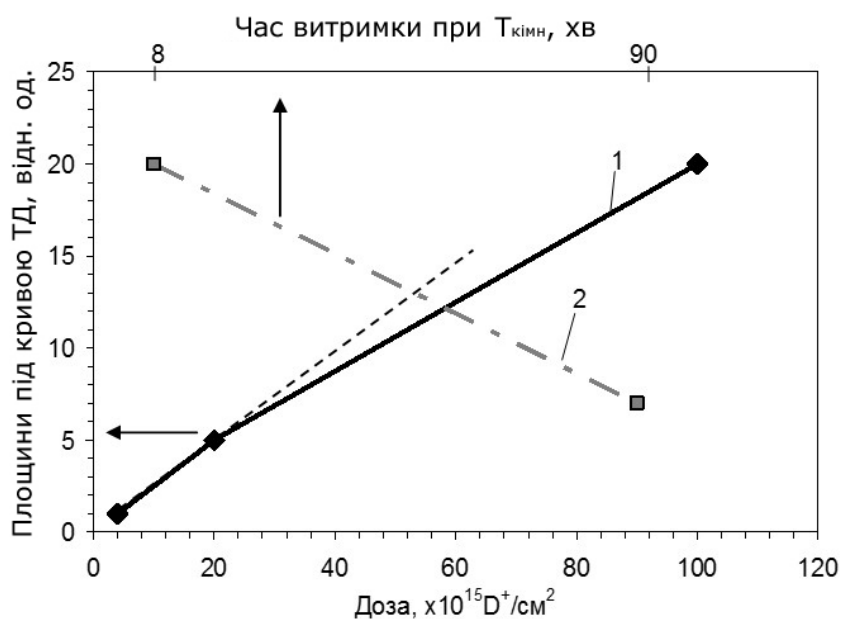


Рис. 3.4. Дозова (1) і тимчасова (2) залежності кількостей дейтерію, що виділився після іонної імплантації в сталь SS316 при кімнатній температурі. Витримка в часі (крива 2) показує зниження.

3.2. Розподіл дейтерію по глибині в сталі SS316

Профілі розподілу дейтерію в зразках сталі SS316 після опромінення при кімнатній температурі іонами дейтерію з енергією 15 кеВ і подальшого відпалу при 373 К отримані з використанням ядерної реакції ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ і аналізуючого пучка іонів ${}^3\text{He}$ з енергією 0,4 – 1,4 МеВ.

Профіль пошкоджень в термінах зміщень на атом (зна) для 15 кеВ іонів дейтерію розрахований з використанням моделі Кінчина-Піза в режимі швидкого розрахунку SRIM 2006 з енергією зв'язку ґратки рівною нулю, так як запропоновано Столлером [146]. Всі розрахунки проводилися зі значенням енергії зміщення 40 еВ для Fe і Cr відповідно до стандарту ASTM E512 [147]. Розрахункові і експериментально виміряні профілі розподілу дейтерію в зразках сталі SS316 після опромінення при кімнатній температурі іонами дейтерію з енергією 15 кеВ до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ представлені на рис. 3.5. Розрахункова концентрація дейтерію в цьому випадку становить близько 0,9 ат. %.

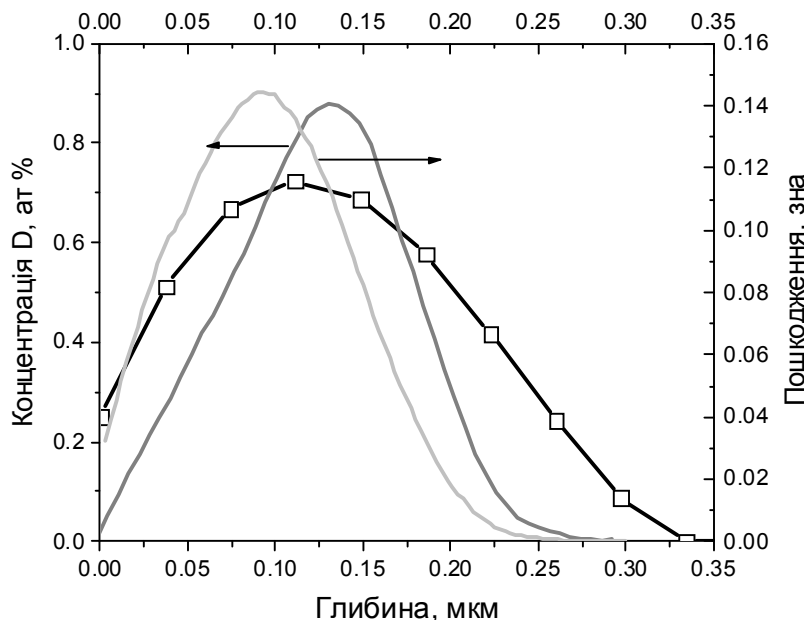


Рис. 3.5. Експериментально виміряний (крива з точками) і розрахункові (SRIM 2006) профілі впровадження і пошкоджень дейтерію в сталі SS316 після опромінення іонами D^+ до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Експериментально виміряні профілі розподілу мають максимум на глибині 0,123 мкм, відповідний в межах помилки експерименту розрахунковому

профілю пробігів іонів дейтерію з енергією 15 кеВ (рис. 3.5). Ширина профілю практично відповідає розрахунковим значенням. Кількість дейтерію, що утримується в зразках при $T_{\text{кімн}}$, становить $\sim 70-80\%$ по відношенню до дози опромінення.

Відпал при температурі 373 К призводить до різкого зниження концентрації дейтерію в області розрахункового розподілу пробігів. Крім цього, в розподілі дейтерію з'являється другий максимум на глибині $\sim 0,8$ мкм (рис. 3.6). В області розподілу пробігів (до 0,3 мкм) кількість утриманого в зразку дейтерію після відпалу при 373 К знижується приблизно в п'ять разів по відношенню до кількості, що визначається дозою впровадження при $T_{\text{кімн}}$. В області другого максимуму зосереджено близько 30% від дози впровадження.

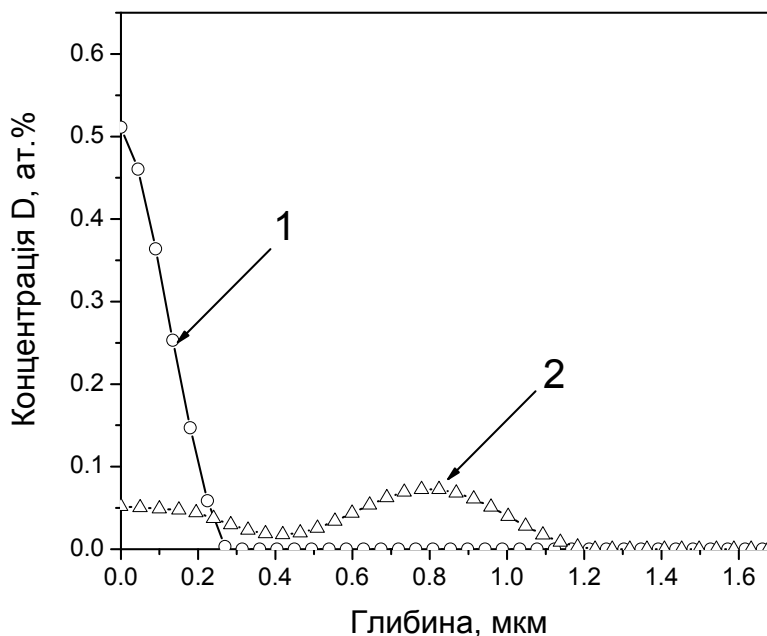


Рис. 3.6. Профілі розподілу дейтерію, імплантованого в сталь SS316 до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ (крива 1) і після відпалу при 373 К (крива 2).

Проникнення дейтерію на глибини, що значно перевищують пробіг, мабуть обумовлено високою рухливістю впровадженого газу, здатного мігрувати як вглиб зразка, так і виходити з нього через короткий час після припинення опромінення. Другий максимум в профілі розподілу дейтерію розташований на глибині приблизно відповідній пробігу іонів аналізуючого пучка ^3He з енергіями 0,3 - 1,4 МеВ, що використовуються при вимірах методом ядерної реакції (рис. 3.7).

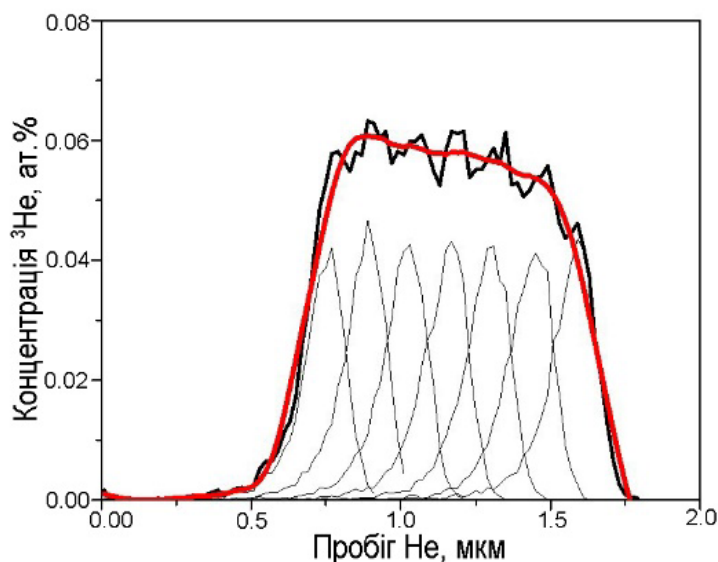


Рис. 3.7. Сумарний профіль розподілу аналізуючого пучка ^3He з енергіями 0,3-1,4 MeV за дозою $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для кожної енергії.

Можна вважати, що гелій, котрий накопичується в процесі аналізу з концентрацією $\sim 0,06$ ат.% на глибині близько 1 мкм, сприяє утриманню дейтерію. Подібний ефект спостерігався при дослідженні сталі типу 304 [148].

Рис. 3.8 представляє профілі розподілу дейтерію після опромінення при $T_{\text{кімн}}$ іонами дейтерію до доз $1 \cdot 10^{16}$ і $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ і наступного відпалу.

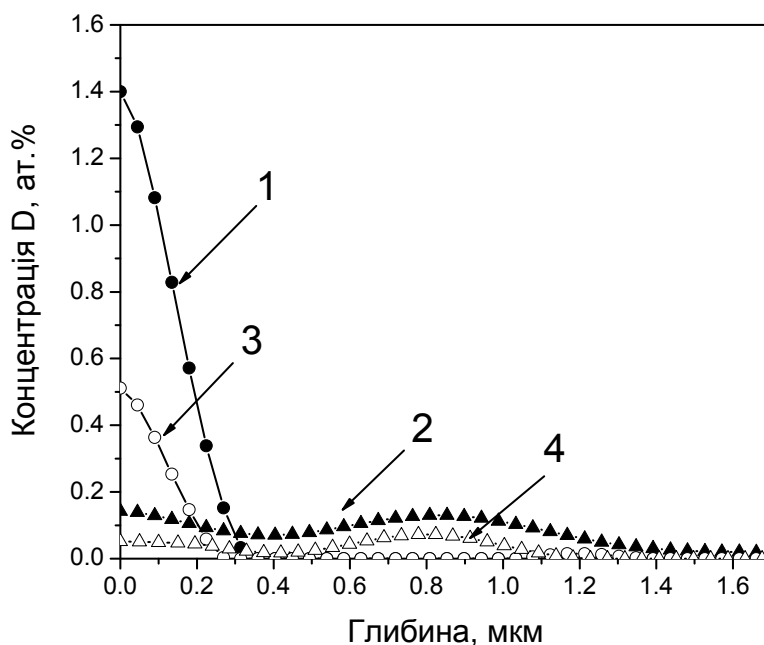


Рис. 3.8. Профілі розподілу дейтерію, імплантованого в сталь SS316 з енергією 15 кэВ/D до доз $1 \cdot 10^{16}$ (O, Δ) і $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (●, ▲) при $T_{\text{кімн}}$ (O, ●) і відпалі 373 K (Δ, ▲).

Тенденція в поведінці дейтерію при збільшенні дози зберігається.

Спостережувані особливості в еволюції профілів розподілу дейтерію в аустенітній сталі SS316, також як і дані по термодесорбції, вказують на слабе захоплення дейтерію на власних пастках, що створюються в процесі опромінення.

3.3. Еволюція мікроструктури сталі після імплантації дейтерію і наступного відпалу і її зв'язок з кінетикою виділення газу

На рис. 3.9 показані результати електронномікроскопічних досліджень мікроструктури вихідної і опроміненої сталі SS316. Як показано в розділі 2 вихідна структура характеризується зернами аустеніту з середнім розміром близько 30 мкм. У зернах спостерігалися преципітати (карбіди і карбонітриди) і дислокації щільністю $\sim 10^8$ см⁻². Імплантація дейтерію в сталь SS316 супроводжується створенням дефектів дислокаційного типу, що спостерігаються на глибині, приблизно відповідній пробігу іонів.

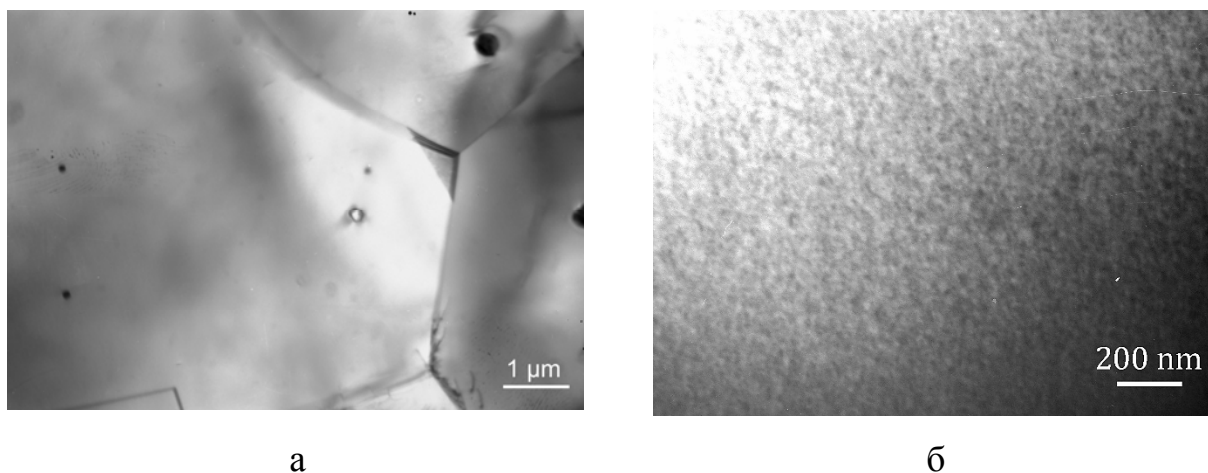


Рис. 3.9. Мікроструктура нержавіючої сталі SS316, вихідної (а), і опроміненої до дози $1 \cdot 10^{16}$ D/см² при кімнатній температурі (б).

Мікроструктура сталі SS316 залишається практично незмінною у всьому температурному діапазоні, де спостерігається процес десорбції газу (рис. 3.10). Зростання розмірів дислокаційних дефектів починається при температурах відпалу близько 1000 К. При цих температурах були виявлені дислокаційні петлі, які зникають при відпалі ~ 1200 К. Отже, наявність радіаційно-індукованих дислокацій в сталі і термічно активоване вивільнення дейтерію не виявляють чітку кореляцію.

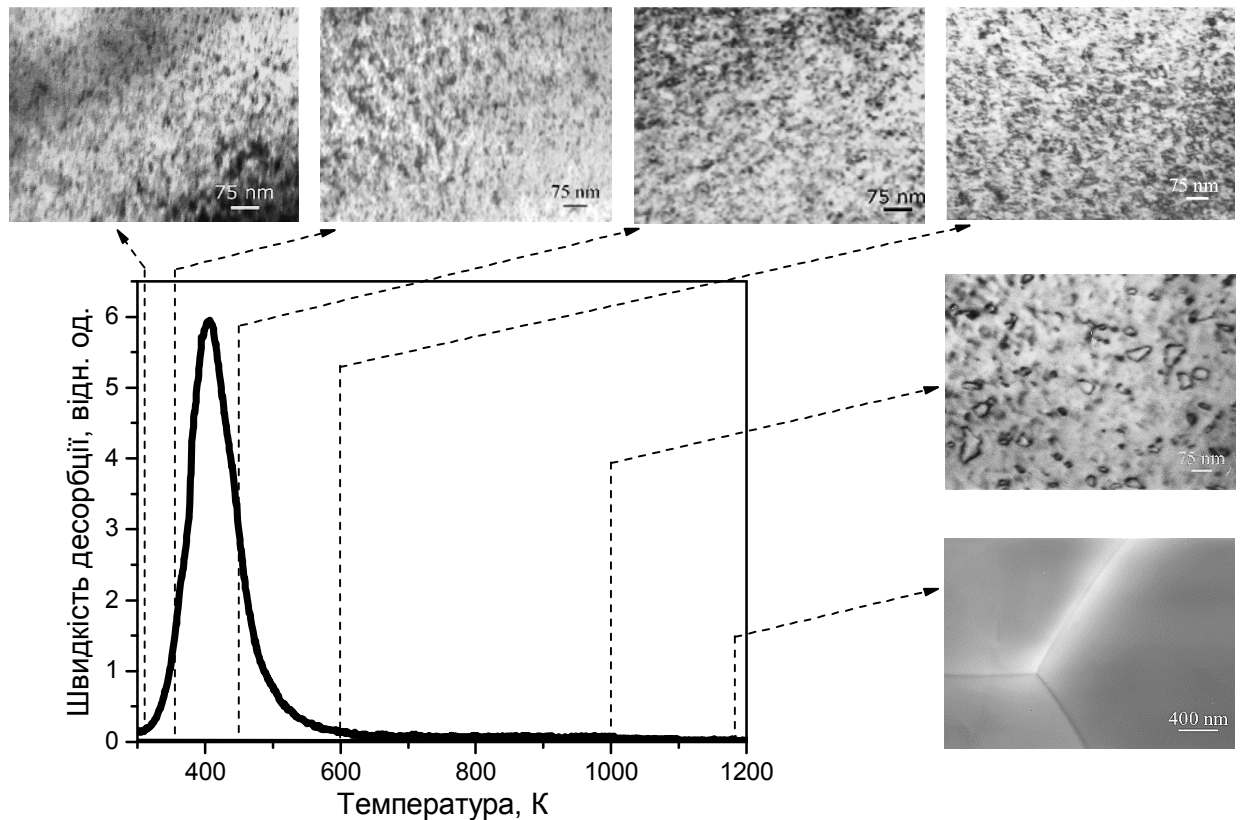


Рис. 3.10. Еволюція мікроструктури і термічна десорбція дейтерію зі сталі SS316, опроміненої за дозою $3 \cdot 10^{16} \text{ D}^+/\text{cm}^2$ при $T = 290 \text{ K}$.

В [149] при дослідженні сталей типу 18-10 показано, що дефекти дислокаційного типу не є ефективними пастками для ізотопів водню в аустенітних нержавіючих сталях (рис. 3.11). Так при дослідженні термодесорбції іонно-імплантованого дейтерію із сталей 06X18H10 і 08X18H10T після опромінення в діапазоні доз $(0,1 \dots 3) \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ було показано, що форма і амплітуда піків, а також температури максимумів газовиділення і температурні інтервали утримання дейтерію ідентичні в межах похибки вимірювання.

Для цих сталей не знайшлися також помітні відмінності в розподілі дейтерію за глибиною (рис. 3.11 а, вставка). Однак, чіткі відмінності були виявлені в розвитку мікроструктури після опромінення дейтерієм. У сталі без титану не спостерігалася дислокаційних петель, в той час як їх висока густина спостерігалася в титановмісній сталі (рис. 3.11, б і с).

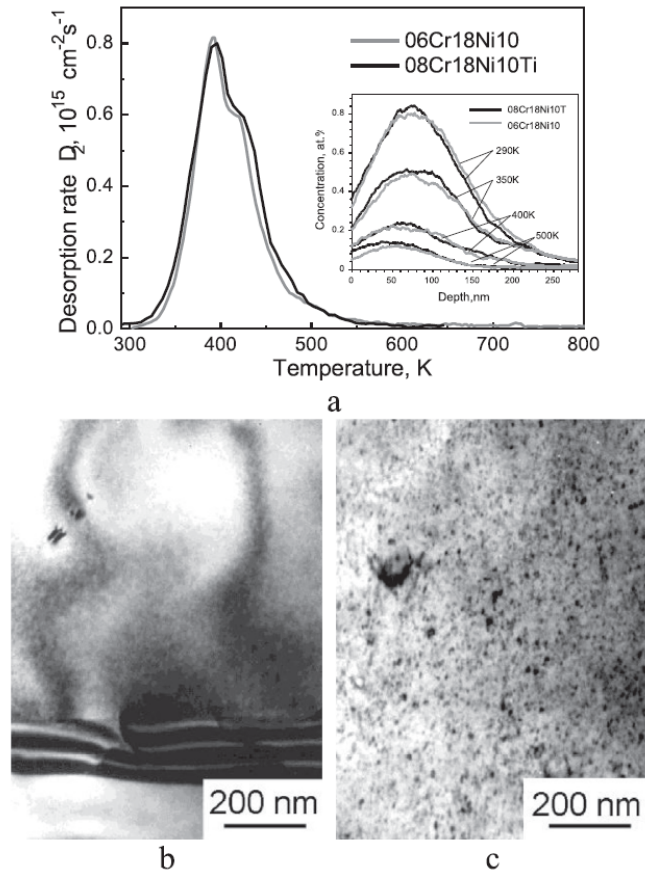


Рис. 3.11. Спектри термодесорбції дейтерію для двох аустенітних сталей, опромінених при $T_{\text{кімн}}$ іонами дейтерію до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (а), мікроструктура після опромінення на глибині 0-100 нм від поверхні для сталі 06X18N10 (б) і 08X18N10T (с) [149].

Слід зазначити, що згідно з [150, 151] енергія зв'язку водню з дефектами дислокаційного типу в нержавіючих сталях становить (0,05...0,15) еВ, і тому дислокації можуть не чинити істотного впливу на захоплення дейтерію в нержавіючих сталях при кімнатній температурі опромінення.

3.4. Характеристика дефектів дислокаційного типу, що утворюються при опроміненні сталі SS316 низькоенергетичними іонами дейтерію

Як показано в підрозділі 3.3, після імплантації при кімнатній температурі іонів дейтерію з енергією 15 кеВ в сталі SS316 утворюється висока щільність дрібних кластерів (див. рис. 3.9). Щільність цих кластерів залежить від температури опромінення, щільності потоку дейтерію і дози опромінення. Ці кластери дефектів можуть бути міжвузольного або

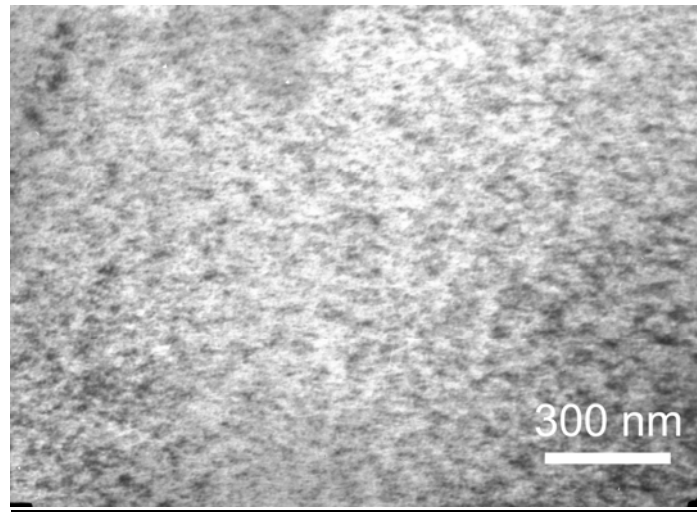
вакансійного типів, але зазвичай занадто малі, щоб їх можна було ідентифікувати, як певний тип кластера.

У загальному випадку, міжвузольні атоми рухливі при низьких температурах можуть утворювати скупчення або мігрувати до стоків, таких як межі зерен або поверхня. Вакансії набагато менш рухливі. Вони можуть анігілювати або об'єднуватися з сусідніми вакансіями, утворюючи кластери вакансій, важкороздільні в ПЕМ. В [152] зазначено, що при відпалі до більш високих температур міжвузольні кластери будуть мігрувати і об'єднуватися з утворенням дислокаційних петель низької щільності і великих розмірів. Залежно від температури відпалу кластери вакансій також стають мобільними і починають мігрувати, що може призводити до анігіляції міжвузольних кластерів і утворенню петель вакансій. При певних температурах петлі міжвузольного типу ростуть, а вакансійного - розчиняються.

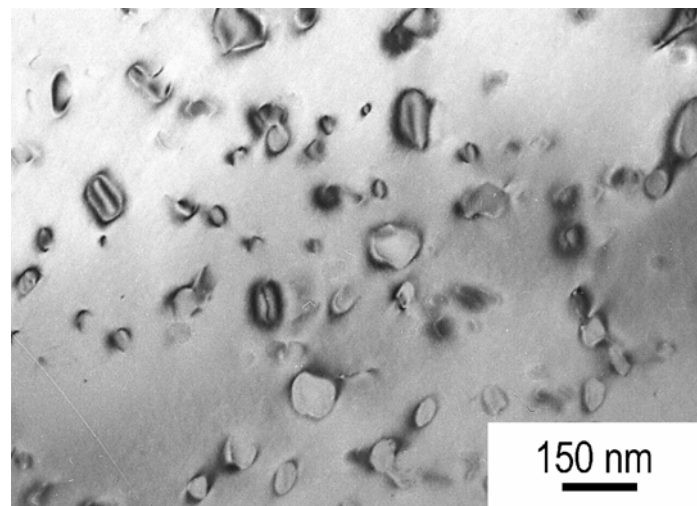
На рис. 3.12 показана еволюція мікроструктури після відпалу зразка SS316 при 920 К в високому вакуумі протягом 15 хв. Очікується, що при таких температурах як міжвузольні атоми, так і вакансії мають достатню рухливість для міграції. З рис. 3.12, б видно, що після відпалу при 920 К спостерігаються добре роздільні дислокаційні петлі. Поява муарового візерунка свідчить про наявність дефекту пакування, обмеженого частковою дислокацією. У даній роботі експериментально була визначена природа спостережуваних петель і їх вектори Бюргерса.

Принцип, що лежить в основі найбільш популярного методу визначення вектора Бюргерса \mathbf{b} дислокації, полягає в наступному (детально див. розділ 2). Локальний вигин площин кристала поблизу дислокацій змінює їх дифракційні умови. Це призводить до появи контрасту на зображенні, який може бути використаний при $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ аналізі вектора Бюргерса (\mathbf{g} - вектор дифракції). Площини, паралельні вектору Бюргерса, не спотворюються дислокацією, тому ці площини не змінюють контраст: відповідна умова - $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$. Ця умова справедлива для досконалих дислокацій при реалізації

двопроменевого наближення, коли тільки два електронних пучка інтенсивні - прямий і дифрагований.



а



б

Fig.3.12. Мікроструктура нержавіючої сталі SS316, опроміненої до дози $2 \cdot 10^{16} \text{ D} \cdot \text{cm}^2$ при кімнатній температурі (а) і після відпалу при 920 K (б).

Відповідно до класичного підходу, для визначення напрямку вектора Бюргерса дислокації необхідно знайти два вектори \mathbf{g}_i , для яких дислокаційний контраст звертається в нуль. Потім береться векторний добуток між двома цими \mathbf{g} -векторами, щоб знайти напрямок \mathbf{b} . На практиці, для визначення вектора Бюргерса зазвичай проводиться серія знімків однієї і тієї ж області кристала при різних нахилах щодо електронного пучка, тобто при різних \mathbf{g} . Потрібно отримати таку серію фотографій, щоб на одних з них

дислокація була видна, а на інших спостерігалось зникнення контрасту. Тоді, використовуючи умову $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ і враховуючи, що зображення дислокації присутнє для $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, ми можемо визначити напрям вектора Бюргерса.

На рис. 3.13 показаний набір зображень разом з дифракційними картинками для декількох двопробневих орієнтацій. Двопробневі умови були отримані шляхом нахилу кристала, орієнтованого близько $[011]$.

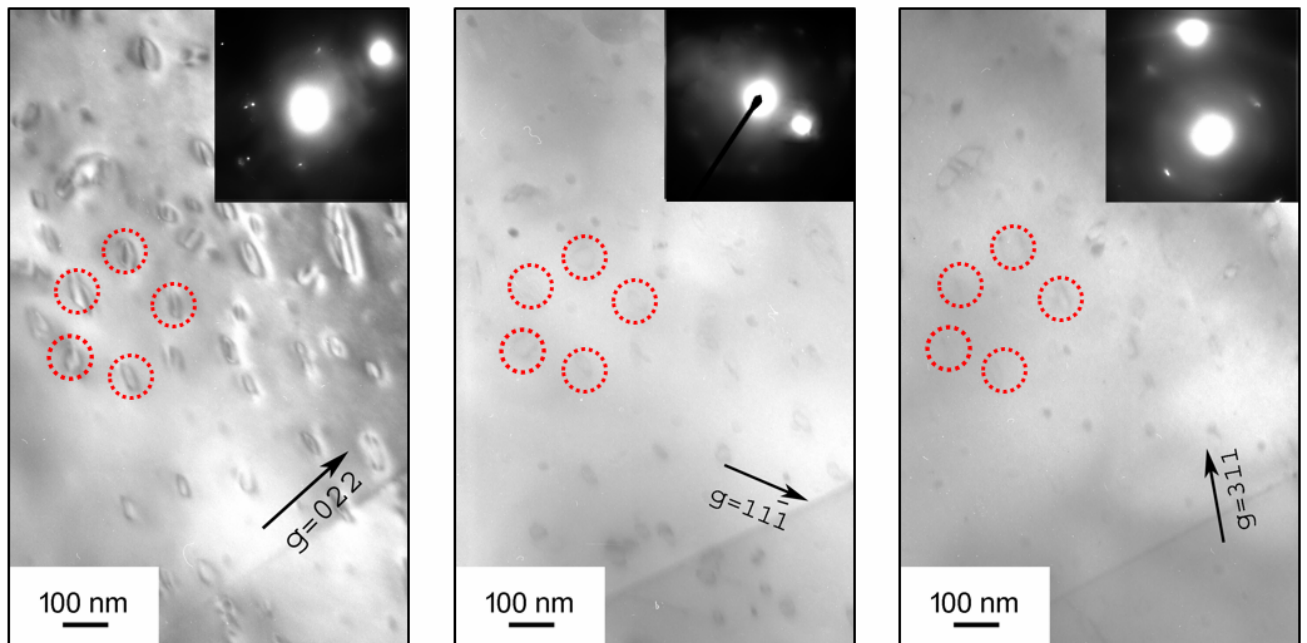


Рис.3.13. Зміни контрасту зображення петлі при варіюванні \mathbf{g} між 022, 11-1 і 311 для зразка, опроміненого іонами 12 кеВ D_2^+ до дози $2 \cdot 10^{16} D^+ \cdot \text{см}^{-2}$ при кімнатній температурі і наступному відпалі до 920 К.

В матеріалах з ГЦК-граткою досконалі або дефектні дислокаційні петлі (див. Рис. 3.12, б) зазвичай утворюються на щільно упакованих площинах. Часткові дислокації, показані на рис. 3.13, обмежують дефект пакування, утворений шляхом вставки або видалення області щільно упакованої площині $\{111\}$. В [153] показано, що можливими частковими дислокаціями в ГЦК-матеріалах є дислокаційні петлі Франка з вектором Бюргерса $\mathbf{b} = a/3 \langle 111 \rangle$ і дислокаційні петлі Шоклі з вектором Бюргерса $\mathbf{b} = a/6 \langle 112 \rangle$.

У наведеному вище обговоренні дислокації вважаються невидимими, якщо добуток $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$; і навпаки, видимими повинні бути дислокації, для яких $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 1$ і $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 2$. Величина добутку $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ для дислокацій з невеликими

векторами Бюргерса, таких як часткові дислокації в ГЦК-матеріалах, може бути більше нуля, але мати дробове значення менше одиниці. Комп'ютерне моделювання з використанням динамічної теорії дифракції електронів показало, що дислокації з векторами Бюргерса такими, що $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b} < 1/3$ практично невидимі [154]. У таблиці 3.1 наведені величини добудку $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$ для всіх чотирьох можливих варіантів петель Франка.

Таблиця 3.1.

Значення добудку $\mathbf{g}\cdot\mathbf{b}$

b \ g	(111)	(311)	(022)
$a/3 [111]$	1	$5/3$	$4/3$
$a/3 [11\bar{1}]$	$1/3$	$4/3$	0
$a/3 [1\bar{1}1]$	$1/3$	$4/3$	0
$a/3 [\bar{1}11]$	$1/3$	$-1/3$	$4/3$

Умови невидимості для петель, наведених на рис.3.13, згідно з таблицею 3.1, виконуються для вектора Бюргерса, записаного в останньому рядку таблиці. Таким чином, в даній роботі було встановлено, що дислокаційні петлі Франка в зразках, попередньо опромінених іонами дейтерію при кімнатній температурі і потім відпалених при 920 К, мають $\mathbf{b} = a / 3 [111]$.

Для ідентифікації природи дислокаційних петель часто використовується т.зв. «inside-outside» метод зміни контрасту дислокаційних петель в світлопольних зображеннях, який є досить надійним для петель з розміром більше 10-20 нм. Цей експериментальний метод заснований на зміні розмірів зображення петлі при різних дифракційних умовах [155]. Зображення петлі на мікроскопічному знімку може бути розташоване всередині або поза істинного контуру, створеного ядром дислокації в

кристалі. Зображення повинно лежати цілком всередині петлі для випадку $(\mathbf{g}\mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} > 0$ (\mathbf{s} - «помилка відхилення» від точної Бреггівської умови) і повністю зовні для $(\mathbf{g}\mathbf{b}) \cdot \mathbf{s} < 0$ (див. Рис. 2.5). Крім того, необхідно визначити орієнтацію петлі в фользі.

Інтенсивність зображень дефектів, розташованих на протилежних поверхнях фольги, виявляється різним при $\mathbf{s} \neq 0$ в темному полі через ефекти аномального поглинання. На темнопольному знімку при $\mathbf{s} \gg 0$ зображення дефекту більш інтенсивне на нижній поверхні фольги, а при $\mathbf{s} \ll 0$ – на верхній поверхні. Таким чином, якщо відома орієнтація петлі в кристалі, а також \mathbf{g} і \mathbf{s} , то компоненту \mathbf{b} уздовж \mathbf{g} можна однозначно визначити, простеживши зміну розміру петель при зміні знака \mathbf{g} або \mathbf{s} .

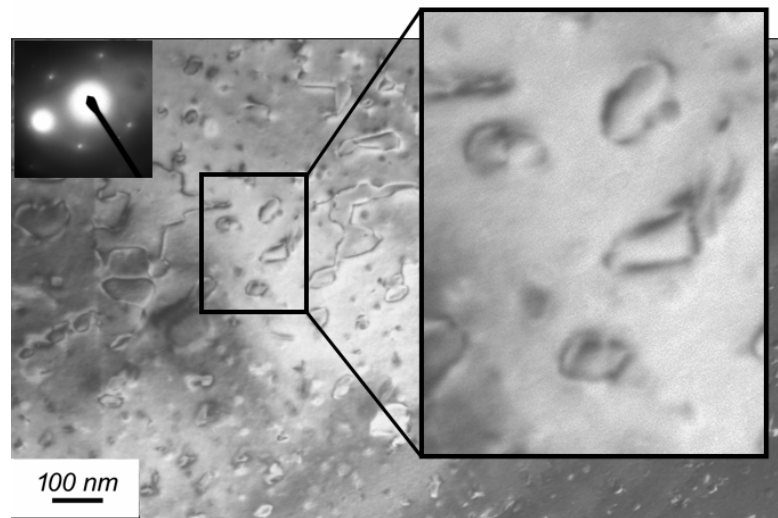
Використовуючи вищенаведений підхід, були отримані мікрофотографії (рис. 3.14) зі збереженням $\mathbf{s} \gg 0$ і дифракційними векторами -200 і 200 . Деякі типові дислокаційні петлі (вставки на рис. 3.14) характеризувалися як петлі міжвузольного типу, оскільки вони показали зростання при зміні знака \mathbf{g} . Розміри петель визначали по зміні довжини поперечної вісі.

У опромінених зразках спостерігаються також петлі, що показують зменшення розміру при тих же умовах дифракції. Однак за даних експериментальних умов їх концентрація в кілька разів нижча.

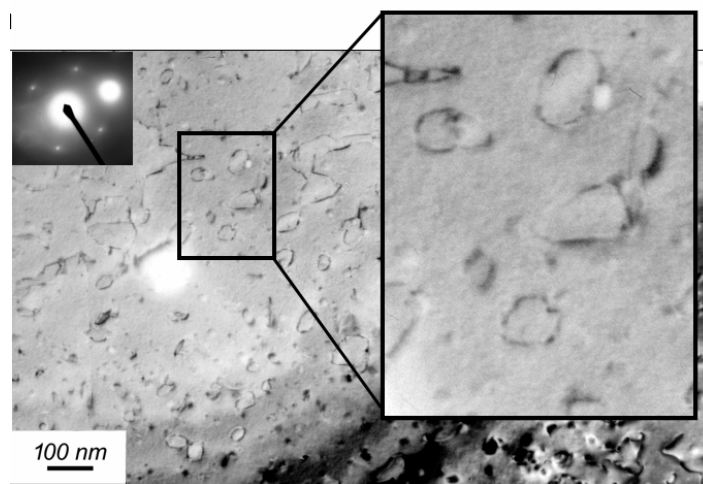
Таким чином, дислокаційні петлі, що формуються в аустенітній нержавіючій сталі SS316 при опроміненні за кімнатній температурі іонами дейтерію з енергією 6-15 кеВ і подальшому відпалі, ідентифікуються, в основному, як петлі міжвузольного типу.

Мікроструктурні зміни аустенітних нержавіючих сталей при нейтронному опроміненні були розглянуті в [156-158]. Їх автори прийшли до висновку, що при температурах нижче 570 К радіаційно-індукована мікроструктура складається з суміші дефектів у вигляді «чорних крапок», що мають розміри порядку одиниць нанометрів з мінімальною можливістю ідентифікації і петель Франка (часткові дислокації з вектором Бюргерса $\mathbf{b} = a/3[111]$ щільністю $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при дозах менше 1 зна). В [159] петлі

Франка вважалися міжвузельними петлями, тоді як пошкодження типу «чорних крапок» вважалися вакансійними, наприклад, тетраедрами дефектів упаковки.



а



б

Рис. 3.14. Зміна розміру петель для дифракційних векторів -200 (а) і 200 (б) при збереженні $s \gg 0$ і зміні знака g .

У більш пізньому дослідженні Edwards et al. [160] характеризуючи мікроструктуру в сталях SS316 і SS304, опромінених в діапазоні доз від 0,7 до 13 зна при 550 К, показали, що розміри петель Франка становлять від 30 до менш 1 нм. Автори прийшли до висновку, що «чорні точки» не є дефектами вакансійного типу, а маленькими петлями Франка.

Дефекти, сформовані в нержавіючій сталі SS316 при опроміненні іонами дейтерію при низьких температурах до доз ~ 1 зна і подальшому відпалі, якісно аналогічні дефектам, що утворюються при нейтронному опроміненні до таких доз. Слід зазначити, що зростання петель при відпалі додатково свідчить про їх міжвузольний тип [16].

Незважаючи на досить велику кількість публікацій, питання про взаємний вплив петель дислокацій і водню на процеси їх перенесення і відпалу до теперішнього часу залишається відкритим.

Відомості про вплив водню на дислокації і, навпаки, дислокацій на водень суперечливі. Бастьеном для пояснення природи водневої крихкості сталі вперше постульовано можливість взаємодії атомів водню з дислокаціями [161]. Ці ідеї знайшли подальший розвиток в роботах багатьох дослідників, наприклад [162-165]. Ця група теорій виходить з того, що водень взаємодіє з дислокаціями і іншими недосконаlostями структури і домішками, підвищуючи дефектність структури. Водневі хмари сприяють руху дислокацій, а дислокації транспортують водень в області їх скупчення, де він прискорює зародження тріщин [166]. В теоріях водневої крихкості передбачається, що дифундуючий в металі у вигляді протонів або атомів, водень або переносимі дислокаціями водневі «хмари Коттрелла» виділяються в молекулярній формі всередині кристала по некогерентних поверхнях розділу матриці з неметалевими включеннями або всередині дислокаційних мікротріщин. Роль дислокацій в полегшенні перенесення водню показана експериментально [167].

Більш конкретно це питання розглянуто в відношенні поведінки водню і дислокаційних структур в ОЦК металах і сплавах [168]. Вплив дейтерію, гелію і інших розчинених елементів на термічну стабільність дислокаційних петель в феритному сплаві Fe-9Cr-2W вивчався *in-situ* в ПЕМ при постімплантаційних відпалах зразків, опромінених іонами металів матриці або електронами високої енергії. Було виявлено, що дислокаційні петлі, утворені при опроміненні іонами гелію, виживають при більш високих

температурах, що вказує на піннинг дислокаційних петель бульбашками гелію. Навпаки, дислокаційні петлі, утворені при опроміненні іонами дейтерію, проявляють одномірне ковзання і зникають за порівняно більш низьких температурах, ніж в разі петель, утворених опроміненням електронами.

Дуже цікаві результати були отримані з дослідження термодесорбції на зразках Fe-9Cr-2W, опромінених іонами дейтерію [169]. У тому ж температурному діапазоні, що й описаний вище для зникнення петель, спостерігався один великий пік термодесорбції при 410 К. Ця чітка кореляція між ТДС дейтерію і анігіляцією дислокаційних петель передбачає, що дейтерій захоплюється дислокаційними петлями і впливає на їх термічну стабільність. З спектрів термодесорбції була визначена енергія активації, необхідна для звільнення атомів дейтерію з дислокаційних петель, яка склала $(0,63 \pm 0,02)$ еВ.

Як зазначено вище, осаджений на дислокаційних петлях дейтерій викликає більш легке ковзання петель у порівнянні з випадком електронного опромінення. Механізм цього полегшеного руху петель через дейтерій в даний час не ясний.

У металах і сплавах з ГЦК граткою стабільність дислокаційної структури обумовлена тим, що це, в основному, сидячі петлі Франка. Консервативна природа петель Франка обмежує рух дислокацій. Вектор Бюргерса і природа дислокацій визначають величину потоків точкових дефектів, що поглинаються дислокацією, і, отже, стійкість дислокаційної структури. З точки зору подальшої еволюції мікроструктури, а також радіаційної стабільності це дуже важливо, оскільки консервативний характер петель Франка обмежує швидкість еволюції мікроструктури дислокацій, в той час як інші дислокаційні компоненти можуть ковзати так само легко, як і переповзати.

3.3. Вплив стану поверхні на утримання дейтерію в сталі SS316

Одним з ключових питань взаємодії водню з металами є питання про вплив поверхні на межу поділу газ-метал. Поверхневі процеси справляють значний вплив на накопичення ізоотопів водню, оскільки виділення газу можливо тільки через утворення молекул шляхом процесу рекомбінації, який керується фізико-хімічними механізмами, досить чутливими до стану поверхні.

Дослідження взаємодії іонно-імплантованого водню з металами і сплавами показали, що значний вплив на накопичення і утримання газу в матеріалах, кінетику його виходу з обсягу надає поверхнева окисна плівка, що утворюється або в результаті природного контакту матеріалу з атмосферним киснем, або в процесі приготування зразків [170]. У реально працюючих експериментальних установках термоядерного синтезу і промислових ядерних реакторах блокуючий вплив такої плівки, можливо, є однією з причин аномального накопичення водню [171]. Питання про вплив поверхні на накопичення водню особливо актуальне для хромонікелевих аустенітних нержавіючих сталей, оскільки притаманні їм антикорозійні властивості визначаються наявністю і високою стійкістю захисної окисної плівки.

У цьому підрозділі представлені результати дослідження утримання іонно-імплантованого дейтерію, особливостей його термоактивованої десорбції зі сталі SS316, в одному випадку, електрополірованої, відпаленій і потім витриманій на атмосфері, а, в іншому, - що пройшла спеціальну передімплантаційну підготовку для мінімізації впливу поверхні на процеси термодесорбції.

З рис. 3.15 видно, що характер десорбції із зразків, попередньо електрополірованих і відпалених у вакуумній камері, і зразків, електрополірованих, відпалених і потім витриманих на атмосфері, абсолютно різний. У першому випадку (крива 1) в спектрах спостерігається одна область інтенсивного газовиділення в інтервалі температур 300...500 К. У другому

(крива 2) - три більш високотемпературні стадії десорбції в інтервалі 500...1100 К.

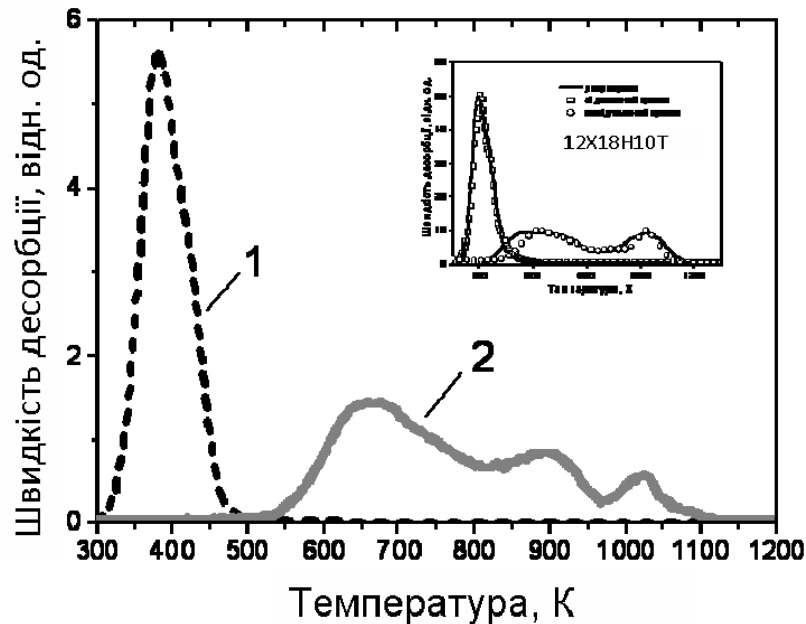


Рис. 3.15. Спектри термодесорбції дейтерію зі сталі SS316 (# 1 - електрополірована і відпалена; # 2 - електрополірована, відпалена та витримана на атмосфері). Вставка - розрахункові і експериментально виміряні спектри термодесорбції дейтерію зі сталі 12X18H10T.

Зсув інтервалів газовиділення в високотемпературну область (посилення утримання) може бути наслідком модифікації поверхневих характеристик металу або зміни властивостей його матриці. Оскільки ймовірність фазової та структурної нестабільності нержавіючих сталей при кімнатній температурі мінімальна [172], трансформація спектрів термодесорбції, що спостерігається після витримки зразків на атмосфері не може бути результатом процесів, що відбуваються в об'ємі матеріалу. Причиною зміни характеру газовиділення дейтерію, мабуть, може бути виключно зміна стану поверхневого шару, а саме, утворення пасивуючої окисної плівки на поверхні сталі SS316 при її зберіганні на повітрі.

Рентгенівські спектри поверхні сталі попередньо електрополірованої і відпаленої у вакуумній камері, і зразків, що зберігалися на атмосфері тривалий час, показані на рис. 3.16 и 3.17.

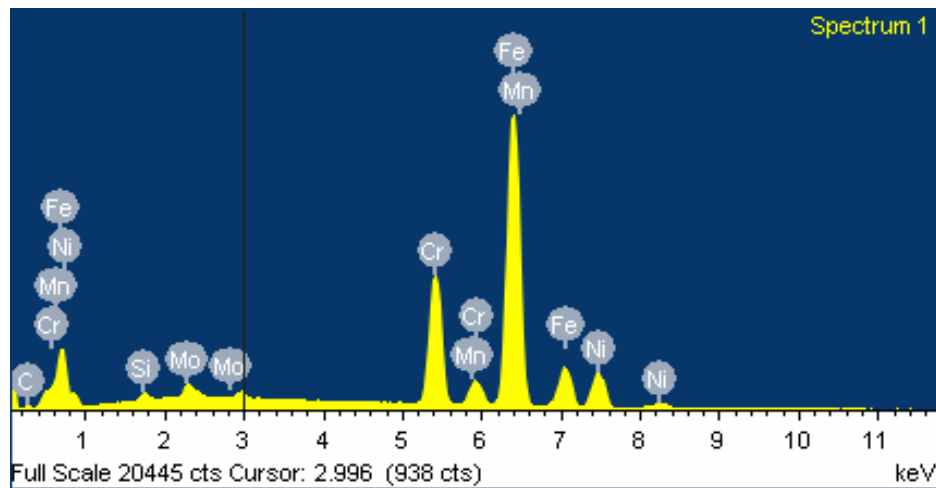


Рис.3.16. Рентгенівські спектри от поверхні сталі попередньо електрополірованої і відпаленої в вакуумній камері.

Таблица 3.2.

Склад поверхні сталі попередньо електрополірованої і відпаленої в вакуумній камері

Елемент	Ваговий %	Атомний%
Si K	0.75	1.48
Cr K	17.88	19.13
Mn K	0.94	0.95
Fe K	65.28	65.01
Ni K	12.66	11.99
Mo L	2.49	1.44
Итого	100.00	100.00

Енергодисперсійний спектрометричний аналіз (см. таблицю 3.2) показав, що в першому випадку склад поверхні збігається з вихідним складом сталі SS316. Для зразків, що зберігалися на атмосфері тривалий час, енергодисперсійний спектрометричний аналіз показав наявність кисню і невеликі зміни в межах номінального складу концентрації основних елементів, що входять до складу сталі (рис. 3.17, таблиця 3.3).

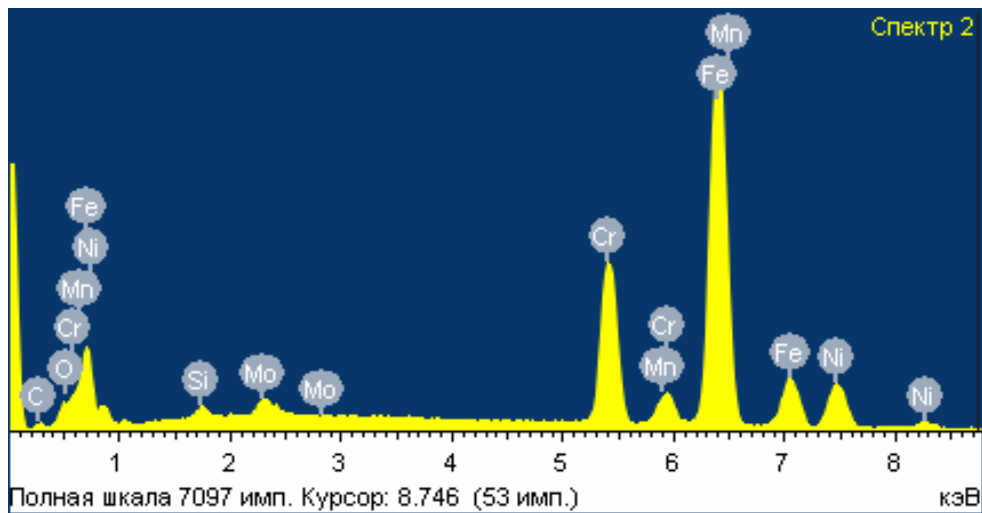


Рис. 3.17. Рентгенівські спектри від поверхні сталі, що зберігалася на атмосфері тривалий час

Таблиця 3.3

Склад поверхні сталі, що зберігалася на атмосфері тривалий час

Елемент	Ваговий %	Атомний%
O K	2.39	7.85
Si K	0.72	1.35
Cr K	17.74	17.90
Mn K	1.74	1.66
Fe K	63.23	59.40
Ni K	11.80	10.54
Mo L	2.38	1.30
Итого	100.00	100.00

Для порівняння на рис. 3.15 у вставці наведено криві газовиділення дейтерію із зразків сталі 12X18H10T, одні з яких попередньо перед опроміненням відпалені у вакуумній камері, другі – зберігалися на атмосфері [123]. У першому випадку в спектрах спостерігається одна область інтенсивного газовиділення в інтервалі температур 300...500 К. В другому – дві більш високотемпературні стадії десорбції в інтервалах 500...800 К і 900...1100 К.

3.4. Порівняння зі сталлю X18H10T

Структура сталі X18H10T після аустенізуючого відпалу двофазна. Поряд з аустенітними зернами (розміром близько 30 мкм) зустрічаються зерна δ -фериту. Об'ємна частка δ -фериту становить 2-3%. Елементами структури аустенітних зерен є двійники відпалу, виділення (карбіди і карбонітриди титану) і дислокації. Сумарна густина дислокацій $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Структура сталі 316 після аустенізуючого відпалу однофазна. Спостерігаються виділення (карбіди і карбонітриди титану) і дислокації. Сумарна густина дислокацій $\sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

Криві десорбції для нержавіючої сталі SS316, імплантованої при 290 К (рис. 3.1-3.2), можна порівняти за формою, величиною і температурними інтервалами з такими ж раніше отриманими даними для сталі X18H10T.

Після опромінення при $T_{\text{кімн}}$ для сталі SS316 максимума профілів розподілу за глибиною і відповідні напівширини добре збігаються з розрахунковими за програмою SRIM (рис.3.5), що свідчить про захоплення частини імплантованого дейтерію радіаційними пастками, створеними в процесі опромінення іонами дейтерію, незважаючи на те, що доза опромінення не перевищує 0,14 зна. Дейтерій локалізується на глибині до 300 нм від поверхні.

З невеликими відмінностями такий же ефект спостерігався і для сталі 12X18H10T. Однак при відпалі, в сталі 316 дейтерій не утримується в шарі впровадження, як це спостерігалось для сталі 12X18H10T, а фіксується на всій глибині аналізу до 1,7 мкм.

У імплантованих воднем аустенітних нержавіючих сталей 06X18H10 і 12X18H10T показано, що дефекти дислокаційного типу не є ефективними пастками для водню.

У випадку сталі SS316 мікроструктура залишається практично незмінною у всьому температурному діапазоні, де спостерігається процес десорбції газу. Зростання розмірів дислокаційних дефектів починається при температурах відпалу близько 1000 К. При цих температурах були виявлені

добре роздільні петлі дислокацій, які зникають при ~ 1200 К. Таким чином, наявність радіаційно-індукованих дислокацій в сталі SS316 і термічно активоване вивільнення дейтерію не проявляють чіткої кореляції.

Узагальнення даних по сталям 12X18H10T і SS316 свідчать, що не завжди добре видимі дефекти визначають захоплення водню на пастках. Очевидно, різні процеси можуть конкурувати за дейтерій, як під час захоплення так і вивільнення водню з цих дефектів. У загальному випадку, дія одного типу дефектів може бути замасковано дією інших дефектів.

Результати, викладені в розділі 3, опубліковані в спеціалізованих наукових журналах [1, 6] і працях [8] наукових конференцій.

3.5. Висновки до розділу 3

Експериментально досліджено закономірності захоплення і накопичення іонно-імплантованого дейтерію, а також еволюції структури сталі SS316 при імплантації дейтерію з енергією 15 кеВ/D при кімнатній температурі в діапазоні доз $4 \cdot 10^{15} \dots 1 \cdot 10^{17}$ D·см⁻². Результати виконаних досліджень показали наступне:

Десорбція дейтерію спостерігається вже в процесі опромінення при $T_{\text{кімн}}$. Зниження кількості дейтерію, що виділяється, на порядок після відпалу при 373 К і більш ніж в три рази в результаті витримки при температурі 290 К протягом 90 хв вказують на слабке захоплення дейтерію на пастках, що створюються в процесі низькоенергетичного опромінення.

Імплантація дейтерію в сталь SS316 супроводжується створенням дефектів дислокаційного типу, які спостерігалися на глибині, відповідній пробігу іонів.

З використанням стандартного методу в умовах двопроменевого наближення були визначенні вектор Бюргерса дислокацій і встановлений тип дислокаційних петель. Показано, що дефектні петлі Франка мають вектор

Бюргерса типу $b = a/3\langle 111 \rangle$, спрямований перпендикулярно площинам $\{111\}$, і є петлями впровадження.

Встановлено незмінність параметрів радіаційно-індукованих дислокацій у всьому температурному діапазоні, де спостерігається процес десорбції газу. Показано відсутність чіткої кореляції між еволюцією дислокаційної структури і термічно активованим вивільненням дейтерію.

Пасивуючий окисна плівка, що утворюється на поверхні сталі SS316 при її зберіганні на повітрі, зміщує інтервал десорбції дейтерію зі сталі на 200 ... 300 градусів у область більш високих температур.

РОЗДІЛ 4

ЕВОЛЮЦІЯ МІКРОСТРУКТУРИ І УТРИМАННЯ ДЕЙТЕРІЮ В СТАЛІ SS316 ПРИ ОПРОМІНЕННІ АРГОНОМ, ГЕЛІЄМ І ДЕЙТЕРІЄМ

У цьому розділі наведені дані про еволюцію дефектної мікроструктури, рівні накопичення і температурні інтервали утримання ізотопу водню - дейтерію в аустенітній сталі SS316. Дані отримані з використанням методик іонної імплантації, електронної мікроскопії та ядерних реакцій. Показано розвиток дефектів дислокационного типу, вакансійних і газонаповнених пор, і визначено характер їх розподілу за розмірами. Визначено залежність числа захоплених атомів дейтерію від розвитку дефектної структури при відпалі.

4.1. Визначення енергії зв'язку дейтерію з пастками, утвореними при низькоенергетичному опроміненні

Як показано в розділі 3, особливості взаємодії дейтерію, імплантованого з енергіями 6-15 кеВ/D⁺ в аустенітну сталь SS316, вказують на слабе захоплення дейтерію на пастках, що створюються за дозою опромінення до 1 зна. Можна вважати, що при таких дозах захоплення дейтерію відбувається на точкових радіаційних дефектах.

При взаємодії з воднем найменшою енергією зв'язку, відповідно до теоретичними розрахунків, характеризується комплекс Н - власний міжвузольний атом (ВМА). Значення енергії зв'язку D - ВМА, згідно з експериментальними даними, становлять 0,16 еВ для Pd, 0,21 еВ для Cu і 0,24 еВ для Ni. Однак, в більшості публікацій міжвузольні атом взагалі не розглядаються як можливі пастки для водню. І це з тієї причини, що коефіцієнти дифузії ВМА, особливо в ГЦК-металах, дуже високі. ВМА зникають на стоках при температурах, багато менших тих, при яких спостерігається звільнення водню з пасток [173,174]. Аналіз літератури показує, що з точкових дефектів найбільш ймовірними пастками водню в металах є пастки вакансійного типу [175], до яких відносяться вакансії і вакансійні кластери. Енергії зв'язку атомів D з вакансіями становлять для α-

Fe - 0,48 eВ, Ni - 0,43 eВ і Cu- 0,41 eВ. Температури відповідних стадій відпаалу дейтерію дуже близькі до отриманих в цьому дослідженні значень.

Для визначення характеристик захоплення водню в сталі SS316 проаналізовані спектри термодесорбції дейтерію, імплантованого на глибину до сотень нанометрів і вирішена задача про дифузію дейтерію в полі дефектів.

В [174] представлені результати побудови алгоритму розрахунку спектрів термоактивованого виділення водню з металів, який ґрунтується на моделі, що дозволяє враховувати його дифузію, взаємодію з дефектами і рекомбінаційну десорбцію.

Як показано в розділі 2 при опроміненні концентрація водню в кристалі, що містить дефекти, в точці x у момент часу t в припущенні, що одним дефектом захоплюється не більше одного атома водню, описується як

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, t)}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} - \sum_k S_k(x, t) + \varphi(x), \\ \frac{\partial G_k(x, t)}{\partial t} &= S_k(x, t), \end{aligned} \quad (4.1)$$

где C – концентрація водорода в растворе; G_k – концентрація водорода в ловушках k -того типа; $D(T)=D_0 \cdot \exp(-E_m/k_B T)$ – коэффициент диффузии водорода; $\varphi(x)$ – розподіл швидкості введення водню по глибині; S_k - скорость изменения концентрации водорода в дефектах k -типа.

Для вирішення системи рівнянь (4.1) застосовувався метод скінчених різниць, або метод сіток, який зводить справу до вирішення системи алгебраїчних рівнянь. Обмежуючись для простоти одним типом дефектів, тобто поклавши $k=1$ в системі (4.1), диференціальні рівняння замінювались алгебраїчними по неявній скінчено-різницевої схемі. Система нелінійних алгебраїчних рівнянь вирішувалася методом Ньютона на кожному тимчасовому інтервалі. Такі параметри, як концентрація пасток і енергія зв'язку атома водню з пасткою при розрахунках варіювались для якнайкращого збігу експериментальних і розрахункових кривих [123]. З використанням розробленого алгоритму були отримані розрахункові криві

термодесорбції і визначені параметри захоплення і термоактивованого виходу дейтерію, імплантованого в сталь SS316.

При вирішенні системи рівнянь чисельним методом, для дейтерію в аустенітній нержавіючій сталі SS316 використовувалися наступні значення параметрів: $D = 0,0062 \cdot \exp(-0,535 \text{ eV} / k_B T)$; $E_S = 0,11 \text{ eV}$; $R_k = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}$; $z = 1$; $N_V = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $S_0 = 7,7 \cdot 10^{19} \text{ Н} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{атм}^{-1/2}$.

Як показано в розділі 3, спектри складаються з двох слабо роздільних піків при температурах близько 385 і 425 К (див. рис. 3.1). Передбачається, що перший досить широкий пік близько 385 К може також складатися з декількох більш вузьких піків.

У досліджуваному діапазоні доз $(1-5) \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ амплітуда піків термодесорбції зростає практично пропорційно дозі опромінення, що вказує на захоплення дейтерію дефектами, що виникли при опроміненні.

Щоб отримати енергії зв'язку дейтерію з пастками, були змодельовані процеси імплантації, дифузії, захоплення, вивільнення і рекомбінації, які відбуваються під час експерименту. Розрахунок моделювання являє собою чисельний розв'язок рівняння дифузії дейтерію в присутності пасток і детально обговорюється в роботі [110].

Наявність в експериментальних спектрах двох стадій десорбції має на увазі розгляд, принаймні, двох типів пасток в моделі. Слід зазначити, що в розрахунках, а також в аналогічних програмних пакетах [176, 177] передбачається, що пастки атомів газу представлені як режим розподілу одновимірних дефектів одного або декількох типів.

Конфігурація цих розподілів часто визначається на основі розрахованих за допомогою програми SRIM профілів пошкоджень для заданої енергії іонів. Крім того, передбачається, що до кожного типу пастки може в загальному випадку приєднуватися від одного до декількох атомів водню.

Як зазначалося вище, в разі опромінення металів легкими іонами з енергією в діапазоні кеВ утворюються головним чином точкові дефекти (поодинокі вакансії і міжвузольні атоми, пари Френкеля). Оскільки передача

енергії від падаючого іона до атому металу незначна, каскади зіткнень не утворюються [175].

Слід зазначити, що міжвузольні атоми можуть або зникати на поверхні, так як пробіг іонів дуже малий, або об'єднуватися для утворення дислокаційних петель [16].

Прийнято вважати, що ефективними пастками водню в металах є пастки вакансійного типу [101], до яких відносяться вакансії і вакансійні кластери. На відміну від міжвузольних атомів, вакансії термічно малорухливі в аустеніті при 300 К, тому швидкість утворення вакансійних кластерів в умовах безкаскадного опромінення при кімнатній температурі буде мізерно мала.

Крім того, при низьких дозах опромінення концентрація вакансій недостатня для ефективного формування кластерів, отже, найбільш ймовірними пастками дейтерію будуть моновакансії і міжвузольні дислокаційні петлі. Можна припустити, що дві стадії десорбції в спектрах газовиділення дейтерію відповідають виходу дейтерію з цих пасток.

Розрахунки, виконані в припущенні захоплення не більше одного атома водню на пастку, добре узгоджуються з експериментальним профілем ТД і забезпечують енергію зв'язку 0,22 і 0,39 еВ для стадії низько- і високотемпературної десорбції, відповідно. Однак, при цьому загальна концентрація дефектів перевищує кілька атомних відсотків. Це суперечить сучасним уявленням [178], що рівень насичення пар Френкеля в об'ємі опромінених ГЦК-металів становить менше 1 ат.%. Тому такий підхід до ідентифікації пасток представляється неприйнятним, що передбачає врахування або інших можливих типів дефектів, або застосування концепції захоплення декількох атомів дейтерію в одній вакансії. Як показано в розділі 1 серед безлічі можливих дефектів концепція множинного захоплення атомів дейтерію найбільш широко розвивалася відносно дефектів вакансійного типу [82].

Згідно з теоретичними передбаченнями [82] енергія зв'язку першого і другого атомів дейтерію в одній вакансії майже рівні, тоді як для третього і наступних атомів вона значно нижче. В результаті пік при 425 К в спектрі десорбції дейтерію зі сталі SS316 може складатися з двох близько розташованих піків, відповідних вивільненню з першого і другого захоплених в вакансії атомів дейтерію.

Отже, пік при 385 К буде являти собою суперпозицію ряду близько розташованих піків, що відображають вивільнення, практично одночасно, трьох і більше атомів дейтерію захоплених в одній вакансії (рис. 4.1).

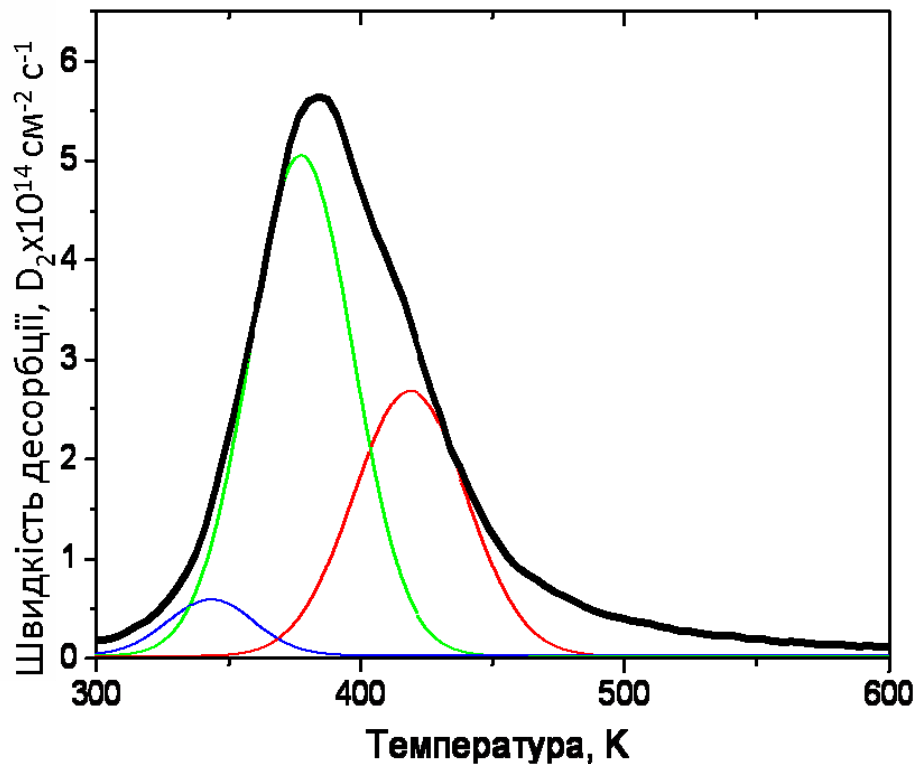


Рис 4.1. Спектр десорбції дейтерію зі сталі SS316, опроміненої при $T = 290$ К до дози $1 \times 10^{16} D^+ \cdot \text{см}^{-2}$.

Тонкі лінії – суперпозиція ряду близько розташованих піків.

Виконано розрахунки, які забезпечують захоплення одного атома дейтерію на пастку для високотемпературної стадії десорбції і до шести атомів дейтерію на пастку для низькотемпературного піка. Результат розрахунків показаний на рисунку 4.2. Гарний збіг експериментального і

розрахункового спектрів десорбції отримано при енергії зв'язку $(0,28 \pm 0,04)$ і $(0,39 \pm 0,05)$ еВ для піків 385 та 425 К, відповідно.

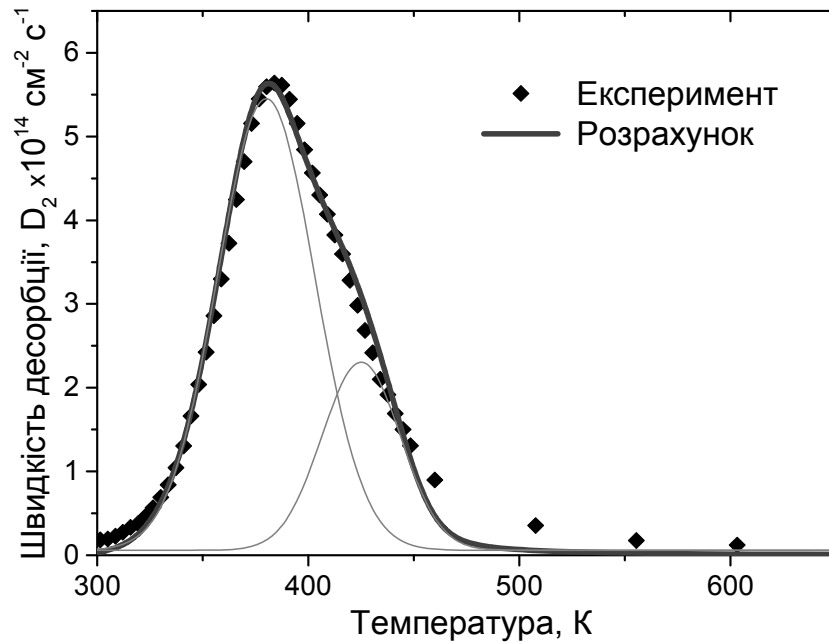


Рис 4.2. Спектри десорбції дейтерію зі сталі SS316, опроміненої при $T = 290$ К до дози $1 \times 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$, експериментальний (точки) і розрахований (суцільна крива). Модельні спектри ТД для низькотемпературної і високотемпературної стадії (тонкі сірі криві).

Величина 0,39 еВ добре узгоджується зі значенням енергії зв'язку водню з моновакансією в ГЦК-металах. Загальна концентрація дефектів в даному випадку розрахунку не перевищує 1 ат. %.

Виходячи з цих результатів, ми припускаємо, що найбільш імовірними місцями захоплення атомів дейтерію в дослідженій аустенітній нержавіючій сталі SS316 при низькоенергетичному опроміненні є дефекти вакансійного типу.

Незважаючи на те, що результати, представлені в розділі 3, не виявили впливу дислокаційних петель на захоплення водню, були проведені додаткові розрахунки за участю цих дефектів. Чисельне моделювання показало, що присутність дислокаційних петель не робить істотного впливу на визначення значень енергії зв'язку і не змінює процеси перенесення дейтерію в матеріалі.

Згідно з нашими попередніми результатами, розраховані значення енергій зв'язку практично близькі до таких, що отримані при опроміненні дейтерієм сталей типу X18H10T [123].

4.2. Профілі розподілу дейтерію в сталі SS316, попередньо опроміненої іонами гелію

На відміну від дейтерію, опромінення зразків SS316 сталі 30 кеВ іонами гелію (доза $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) при кімнатній температурі, крім утворення дислокаційної структури (рис. 4.3, а), призводить до утворення газових бульбашок із середнім діаметром $\sim 1,5 \text{ нм}$ (рис. 4.3, б и 4.4).

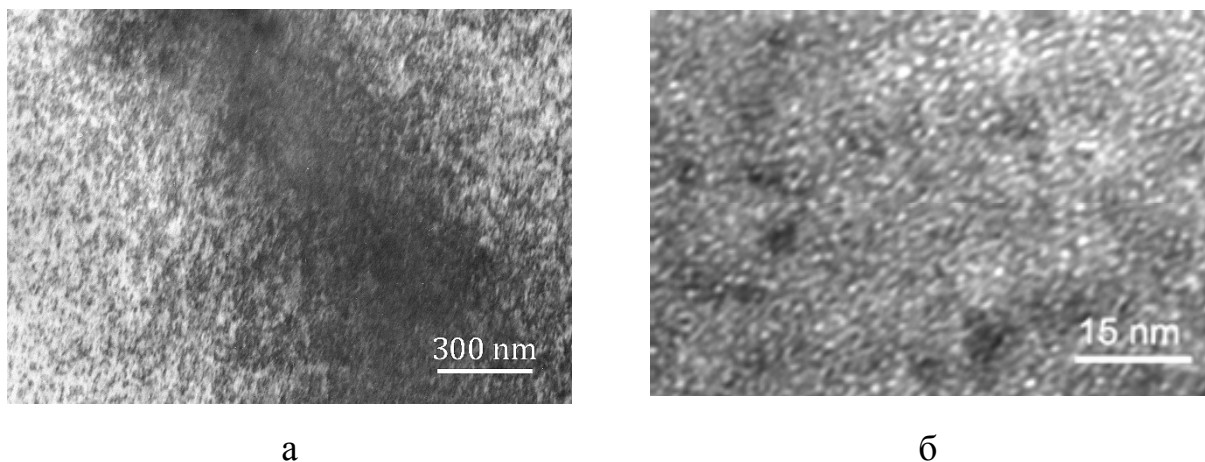


Рис. 4.3. Мікроструктура сталі SS316 дислокаційна (а) і бульбашкова (б) після опромінення зразків 30 кеВ іонами гелію (доза $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) при кімнатній температурі. Знімки отримані за різних умов фокусування.

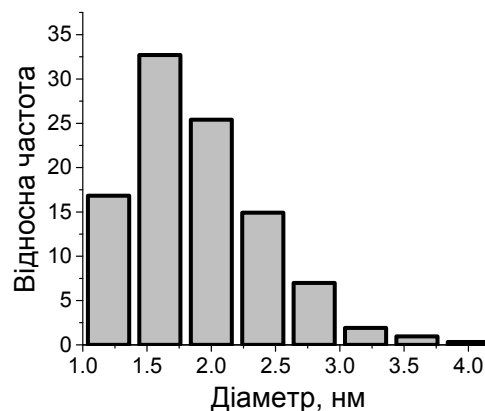


Рис. 4.4. Гістограма розподілу бульбашок за розмірами.

На рис. 4.5 наведені профілі розподілу дейтерію після імплантації при кімнатній температурі в зразки, попередньо опромінені гелієм, і після наступних відпалів.

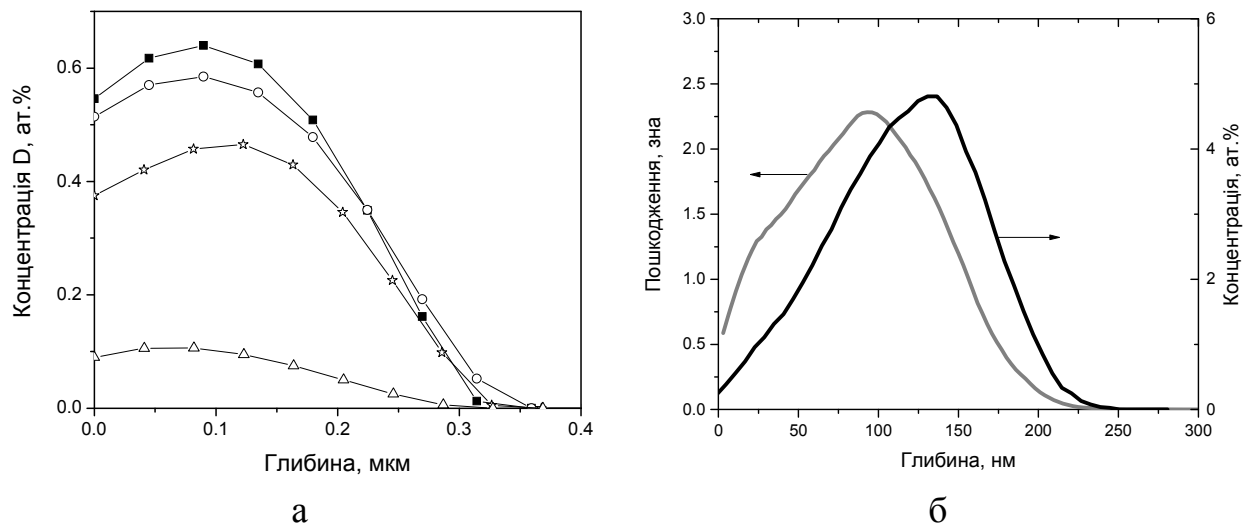


Рис. 4.5. Профілі розподілу дейтерію, імплантованого з енергією 15 кеВ/D до доз $1 \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ (■) в сталь SS316, попередньо опроміненої гелієм (30 кеВ, $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) і після наступних відпалів 400 (○), 500 (☆) і 600 К (Δ) (а); профілі пробігів і пошкоджень гелію з 30 кеВ $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (SRIM) (б).

Як видно з розрахункових профілів розподілу пробігів і пошкоджень гелію з енергією 30 кеВ, доза опромінення досягає 2,2 зна, а концентрація ~ 5 ат.%.
 В цьому випадку профілі розподілу дейтерію не змінюються (в межах помилки експерименту) за температури відпалу 400 К. При відпалі до температур 500 і 600 К концентрації дейтерію знижуються від значення концентрації, розрахованої з дози опромінення, до 70 і 15% від цього значення, відповідно. Цей факт свідчить про більш сильне утримання дейтерію на пастках, які асоціюються з гелієм. На підставі даних електронномікроскопічних досліджень (рис. 4.3), можна вважати, що такими пастками є гелієві бульбашки.

Результати дослідження гелієвої пористості широко подано у літературі [179]. Утворення мікроскопічних бульбашок газу спостерігали при опроміненні металів і сплавів іонами інертних газів вже при кімнатній температурі. При імплантації гелію на рівні $0.6 \leq C_{\text{He}} \leq 3$ ат.% домінуючою мікроструктурою в міді була висока щільність дрібних бульбашок, а їх зростання і коалісценція спостерігалися при температурі 600 К [180]. На утримання водню гелієвою пористою вказують результати численних робіт.

Дані по десорбції водню, впровадженого з енергією 6 кеВ до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ H}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ в нержавіючу сталь X18H10T, попередньо імплантовану іонами гелію до дози $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ ($E = 12 \text{ кеВ}$) свідчать, що до температур $\sim 500 \text{ К}$ газовиділення практично відсутнє, і тільки вище цієї температури починається вихід водню, що досягає максимуму при 650 К [181].

У цьому підрозділі наведені дані, отримані в разі, коли водень (дейтерій) впроваджувався в шар з дефектністю $\sim 2,2$ зна і концентрацією атомів інертного газу $\sim 5 \text{ ат.}\%$. Для визначення який з цих факторів – дефекти або інертний газ – відіграє визначальну роль в 100% захопленні дейтерію необхідно вивчення ситуації, у якій роль пошкоджень зміщення значно збільшена, а роль концентрації інертного газу зменшена. Така ситуація була реалізована при опроміненні сталі SS316 іонами аргону з енергією 1,4 МеВ.

4.3. Профілі розподілу дейтерію в сталі SS316, попередньо опроміненої іонами аргону

На рис. 4.6 наведені розраховані за допомогою програми SRIM2006 [72] профілі розподілу пробігів і пошкоджень аргону з енергією 1,4 МеВ для дози опромінення $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, суміщені з профілем пробігів дейтерію.

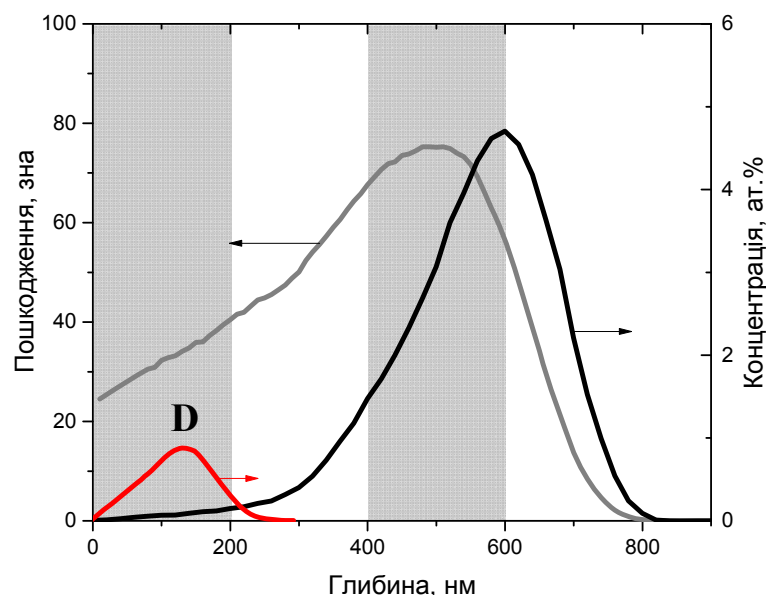


Рис. 4.6. Профілі пробігів і пошкоджень іонів аргону з енергією 1,4 МеВ для дози опромінення $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ і профілі пробігів дейтерію з енергією 15 кеВ в сталі.

При енергії іонів аргону 1,4 MeV спостерігається досить хороший поділ області розподілу тільки дефектів зміщення і області розподілу дефектів і імплантованих атомів аргону. 15-кеВ іони дейтерію імплантуються в шар, в якому містяться тільки дефекти зміщення зі зневажливо малою концентрацією аргону.

Мікроструктури сталі SS316 після опромінення зразків 1,4 MeV іонами аргону (доза $(0,1 - 10) \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) представлені на рис. 4.7 і 4.8. Слід зазначити, що температура зразків при опроміненні іонами аргону становила близько 320-330 К. У шарі (0-200 нм), в якому створюються, в основному, зміщуючі пошкодження на рівні 3-30 зна розвивається дислокаційна структура (рис. 4.7).

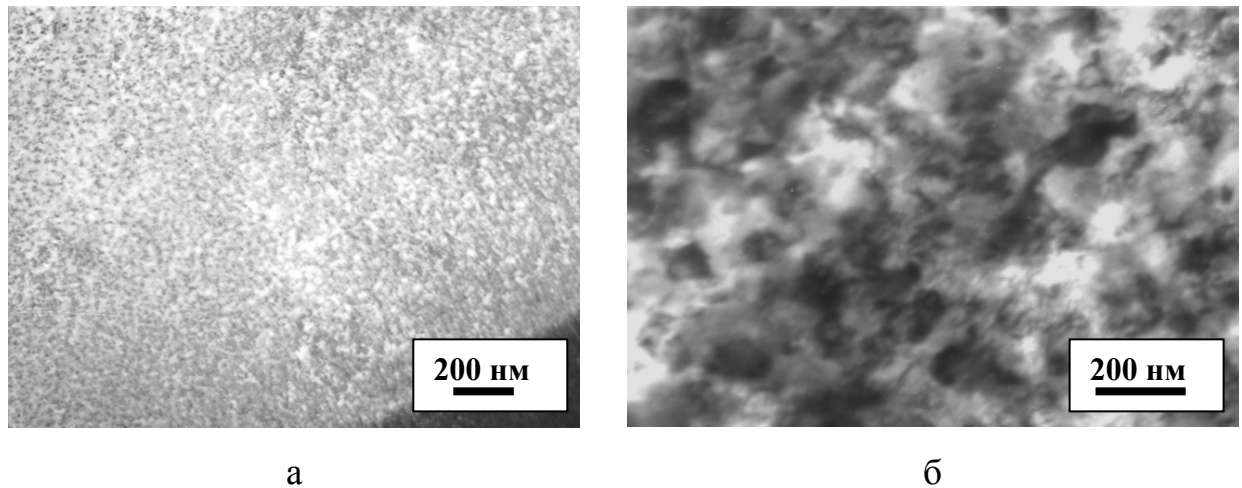
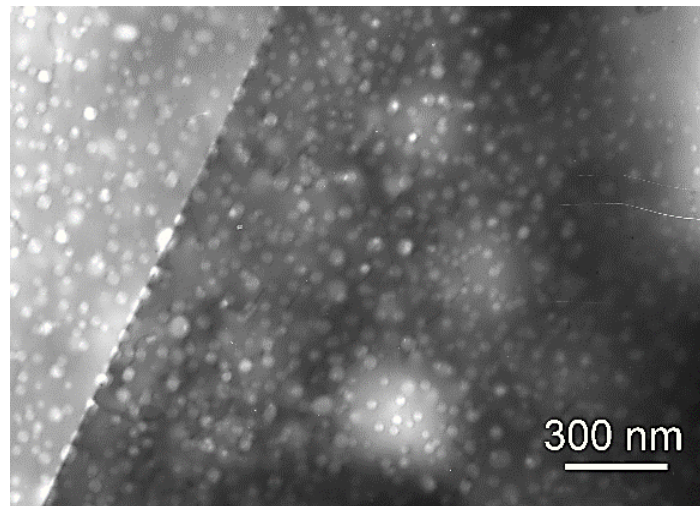
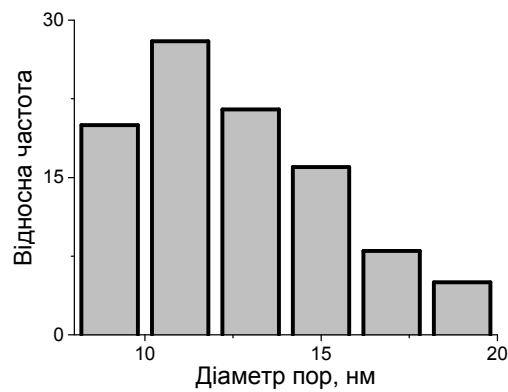


Рис. 4.7. Мікроструктура сталі SS316 на глибині 100 нм після опромінення зразків 1,4 MeV іонами аргону до $1 \cdot 10^{16}$ (а) і $1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ (б) при кімнатній температурі.

За дозою опромінення $1 \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ розвиваються петлі дислокацій (рис. 4.7, а). За дозою опромінення $1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ спостерігається сітка дислокацій (рис. 4.7, б). У той же час, не дивлячись на те, що концентрація дислокацій дуже висока ($\rho_d = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$), спостерігаються окремі дислокаційні петлі, що свідчить про триваючі процеси зародження і зростання дислокаційних петель. В шарі 400 - 600 нм, в якому доза пошкоджень становить ~ 70 зна, а концентрація аргону досягає 4,5 ат.% формується бульбашкова структура з щільністю $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і середнім діаметром бульбашок 12 нм (рис. 4.8).



а



б

Рис. 4.8. Мікроструктура сталі SS316 на глибині 400-600 нм після опромінення зразків 1,4 MeV іонами аргону ($1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) при $T_{\text{кімн}}$ (а) і розподіл бульбашок за розмірами (б).

Профілі розподілу дейтерію, імплантованого з енергією 15 keV / D до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ в сталь SS316, попередньо опромінену аргонем, і після наступних відпалів при 400 - 600 K наведено на рис. 4.9.

Дейтерій в процесі опромінення при кімнатній температурі зупиняється в зразку в межах області пробігів, при цьому він розподіляється в зоні з дислокаційною структурою створеної при попередньому опроміненні аргонем (рис. 4.9, крива з маркером (■)). Після наступних відпалів дейтерій

перерозподіляється вглиб зразка в зону з бульбашковою структурою (рис. 4.9, крива з маркером (Δ)), де утримується до більш високих температур.

Концентрація дейтерію, що закріпився в шарі з бульбашковою структурою, знижується тільки на 30% після відпалу при 600 К.

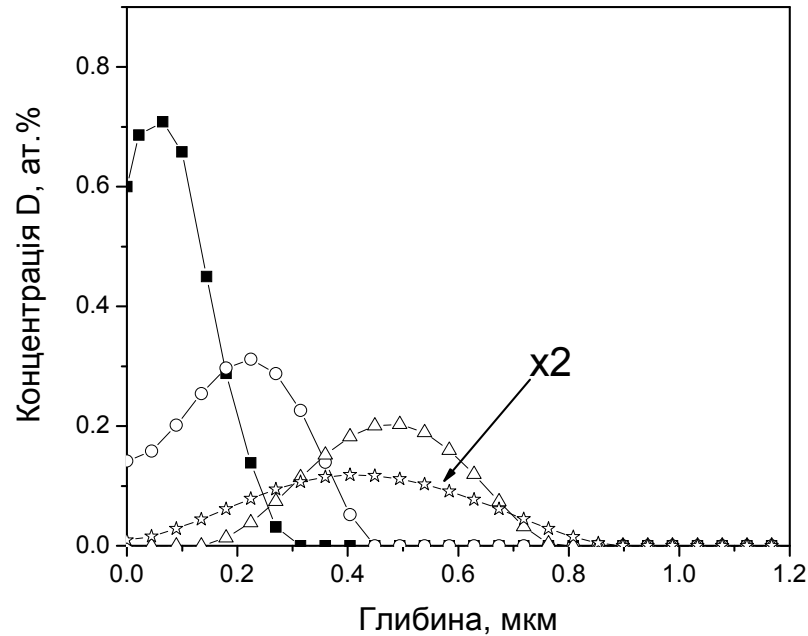


Рис. 4.9. Профілі розподілу дейтерію, імплантованого з енергією 15 кеВ / D до $1 \cdot 10^{16} \text{ D} \cdot \text{см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ (■) в сталь SS316, попередньо опромінену аргоном ($1,4 \text{ MeV}$, $1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$), і після наступних відпалів при 400 (○), 500 (Δ) и 600 К (☆).

Таким чином, бульбашкова структура утримує дейтерій до температур 600-700 К.

4.4. Захоплення дейтерію в сталі SS316 на попередньо створеній пористій структурі

В експериментах з холоднодеформованими і пористими, зокрема, електроосадженими металами надійно встановлено, що водень ефективно захоплюється і міцно утримується в мікропорожнинах. У опромінених металах мікропорожнини створюються в результаті об'єднання надрівноважних радіаційних вакансій, як під час опромінення, так і при подальшому відпалі.

У даній роботі пориста структура була створена при опроміненні сталі SS316 іонами 1,4 MeV аргону при підвищених температурах. Пори мали дислокуватися в приповерхневій області (0-130 нм), оскільки, як видно з розподілу профілів пробігів і дефектів, створюваних 1,4 MeV Ar⁺ (рис. 4.10), саме в цій області практично не накопичується інертний газ і розвиток структури обумовлено тільки пошкодженнями зміщення.

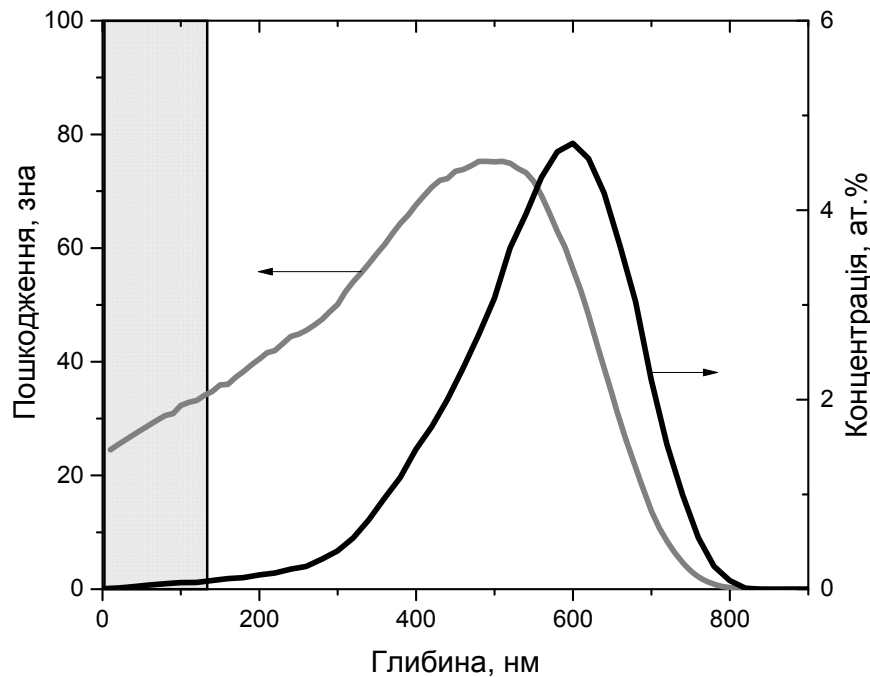
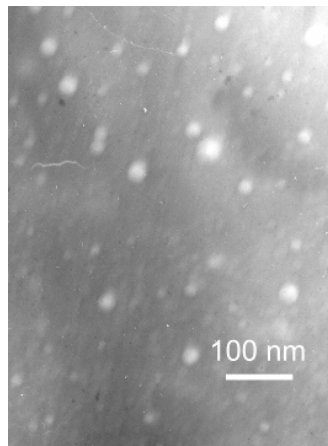


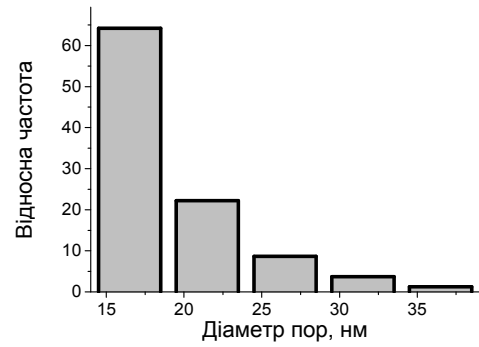
Рис. 4.10. Профілі пробігів і пошкоджень іонів аргону з енергією 1,4 MeV для дози опромінення $1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$. Заштрихована ділянка показує область електронно-мікроскопічного аналізу при потонненні зразка з зворотнього до опромінення боку до перфорації.

Електронномікроскопічні дослідження показали, що опромінення зразків сталі SS316 іонами аргону з енергією 1,4 MeV до дози $1 \cdot 10^{17} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ в температурному інтервалі від 950 до 1000 К призводить до утворення структур, що складаються з пор і дислокацій. Пори розподілені досить однорідно, більшість з них мають огранювання. Мікроструктура пор, а також їх розподіл за розмірами наведені на рис. 4.11.

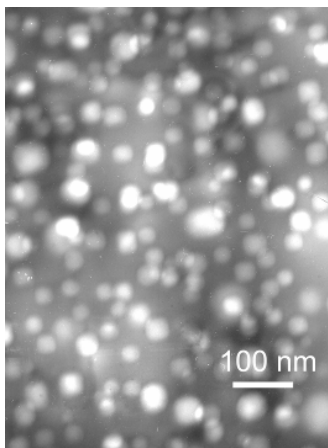
Температурна залежність розпухання сталі, подана на рис. 4.12 має характерний колоколообразний вид.



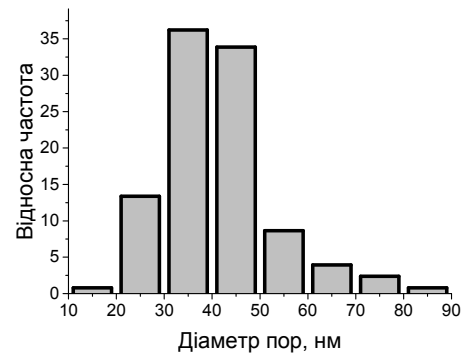
а



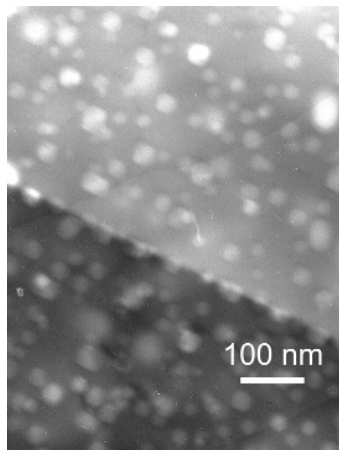
б



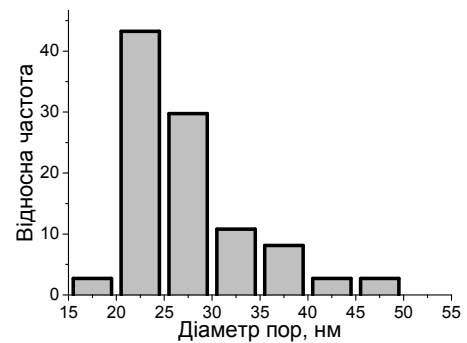
в



г



д



е

Рис. 4.11. Мікроструктура пор (а, в, д) і їх розподіл за розмірами (б, г, е) в SS316 сталі, опроміненій 1,4 MeV іонами аргону (доза $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при температурах 950 (а,б), 970 (в,г) і 1000 К (д,е).

Збільшення розпухання відбувається в інтервалі температур 930...960 К. При підвищенні температури опромінення до 990 К розпухання зменшується. Максимум кривої розпухання розташовується при температурі 960 К.

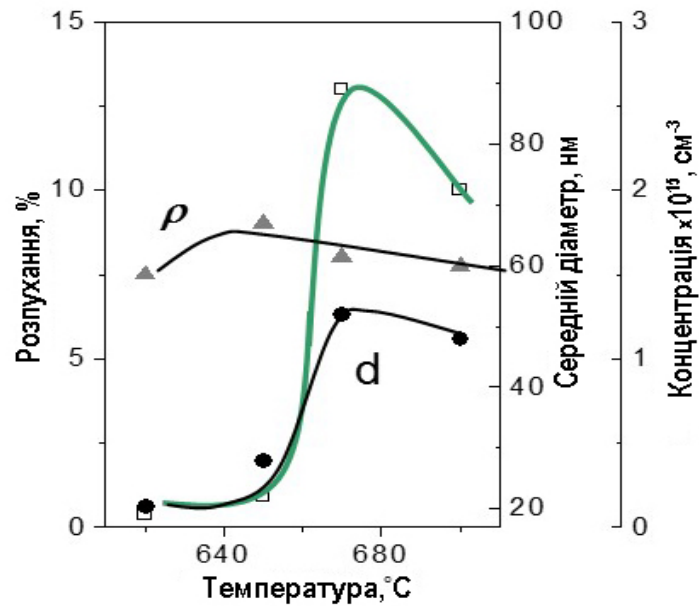


Рис. 4.12. Температурна залежність розпухання, щільності (ρ) і діаметру пор (d).

Крива температурної залежності концентрації пор показує, що з підвищенням температури опромінення відбувається зниження їх концентрації. Розмір пор монотонно зростає зі збільшенням температури опромінення.

Максимум розпухання сталей в аустенізованому і деформованому станах при опроміненні важкими іонами має місце при температурах 915-940 К [16]. У даній роботі максимум розпухання зміщений на ~ 20 К в область більш високих температур у порівнянні з опроміненням аустенітних сталей металевими іонами [182]. Вважаємо, що це може бути пов'язане з наявністю в порах аргону. Відомо, що атоми інертних газів є стабілізаторами вакансійних кластерів, які без такої стабілізації мають дуже короткий час життя [16]. Крім того, параметри розпухання сталей залежать від способу введення інертного газу. При одночасному з опроміненням важкими іонами введенням інертного газу спостерігається зміщення кривої розпухання в бік високих температур.

Типові профілі розподілу дейтерію, імплантованого до дози $1 \times 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ і після відпалу, в зразках з попередньо створеною пористою структурою представлені на рис. 4.13.

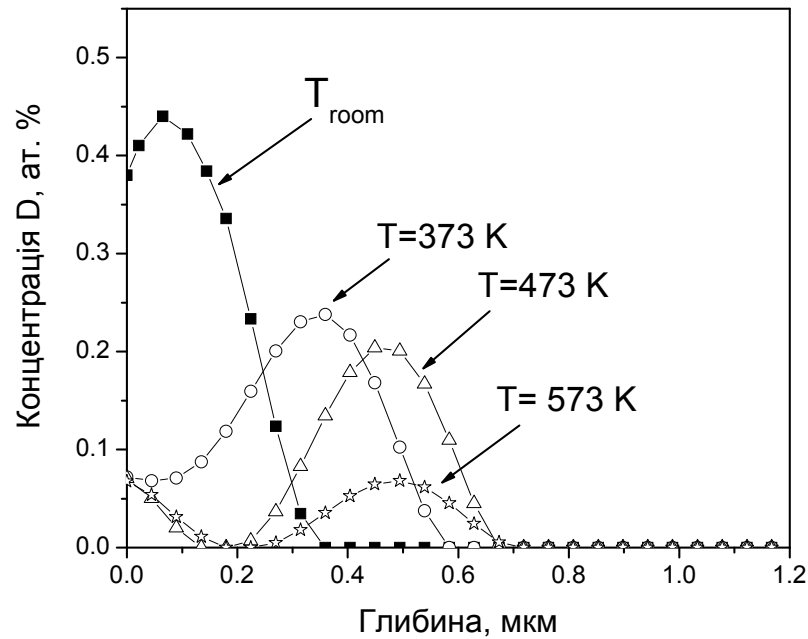


Рис. 4.13. Профілі розподілу дейтерію, імплантованого до дози $1 \times 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ при $T_{\text{кімн}}$ (■) і після відпалу, в зразках з попередньо створеною пористою структурою при опроміненні Ar^+ (1,4 MeV) до дози $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при 960 K.

Поведінка дейтерію в цьому випадку якісно збігається з його поведінкою в разі створення структури при попередньому опроміненні аргонем при $T_{\text{кімн}}$. При відпалі відбувається відтік водню із зони впровадження вглиб зразка – в зону великих значень пошкоджень і концентрацій аргону, де електронномікроскопічно були виявлені мікробульбашки (рис. 4.14), які можуть бути пастками дейтерію.

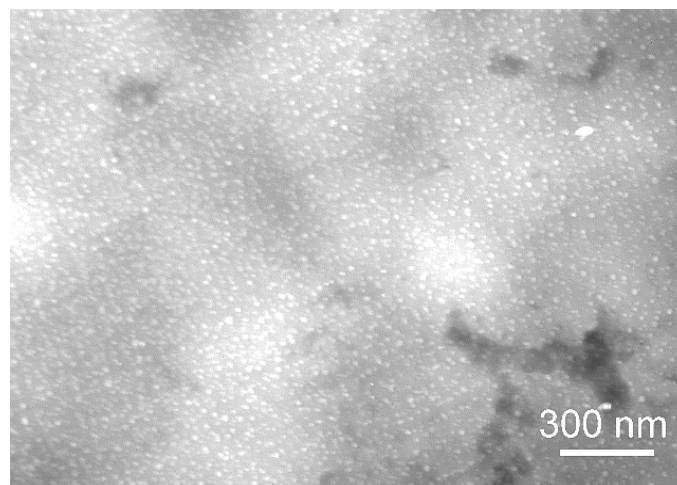


Рис. 4.14. Мікроструктура бульбашок на глибині 400 нм в SS316 сталі, опроміненої 1,4 MeV іонами аргону (доза $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) при температурі 960 K.

В [102] за допомогою моделювання на атомному рівні було показано, що атоми водню адсорбуються на поверхні невеликих порожнин. Крім того, після насичення поверхні порожнини водень в молекулярній формі може утворюватися у вільному просторі всередині порожнини. В розділі 1 показано, що молекулярне утворення водню енергетично вигідно в порівнянні з міжвузольним утворенням в металевій ґратці, причому середня енергія зв'язку на атом водню приблизно дорівнює 0,43-0,47 еВ. Ці значення досить великі в порівнянні з kT , так що захоплення H на нанопустотах повинено бути стабільним навіть при не зневажливо низьких температурах.

Щодо захоплення водню газовими бульбашками є припущення про його утримання в матеріалі за рахунок хемосорбції на стінках бульбашок, або пружних полів напружень біля бульбашок високого тиску.

4.5. Перезахоплення дейтерію в сталі SS316 на попередньо створених пастках

На рис. 4.15 і 4.16 приведені температурні залежності концентрації, утриманого в сталі SS316 дейтерію, для всіх вище перерахованих умов опромінення. Дані були отримані при обробці профілів розподілу дейтерію. На рис. 4.15, подана загальна кількість дейтерію по всій глибині зондування, а на рис. 4.16 - кількість дейтерію (нормована на одиницю) в двох шарах 0-200 и 400-600 нм.

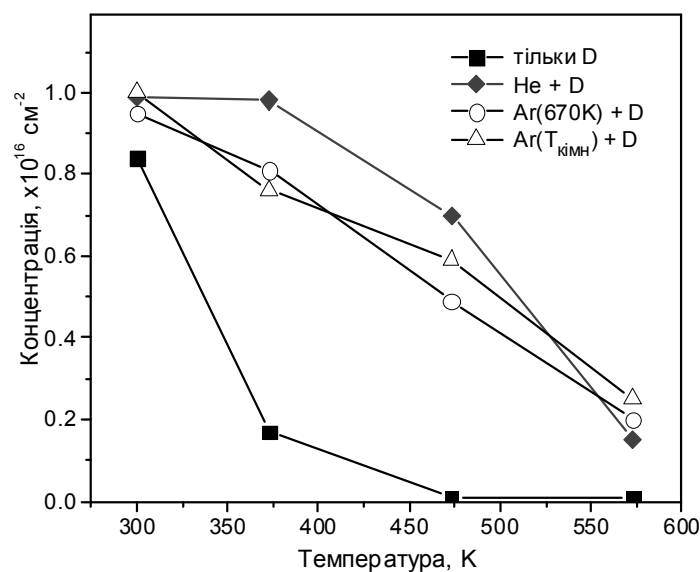


Рис.4.15. Температурні залежності концентрації, утриманого в сталі SS316 дейтерію, імплантованого до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$

Зміна загальної кількості дейтерію при відпалі (рис. 4.15) показує практично ідентичне утримання його на дефектних структурах, створених при попередньому опроміненні іонами гелію або аргону.

Однак температурні інтервали утримання дейтерію в кожній системі пасток розрізняються (рис. 4.16). Зменшення концентрації дейтерію, який був спочатку захоплений пастками типу пор або дислокацій відбувається при 373 К. При цьому дейтерій, що вивільнився з пасток, переміщується у об'єм, де відбувається повторне його захоплення на аргонних газових бульбашках. Крім того, на цьому етапі частина дейтерію десорбується з зразка. Відзначимо, що за тій же температурі (373 К) утримання дейтерію в структурі, що утворена при попередньому опроміненні гелієм, залишається незмінним. З вище сказаного випливає, що бульбашки, заповнені інертним газом (гелій або аргон), є сильними пастками для імплантованого в нержавіючу сталь дейтерію.

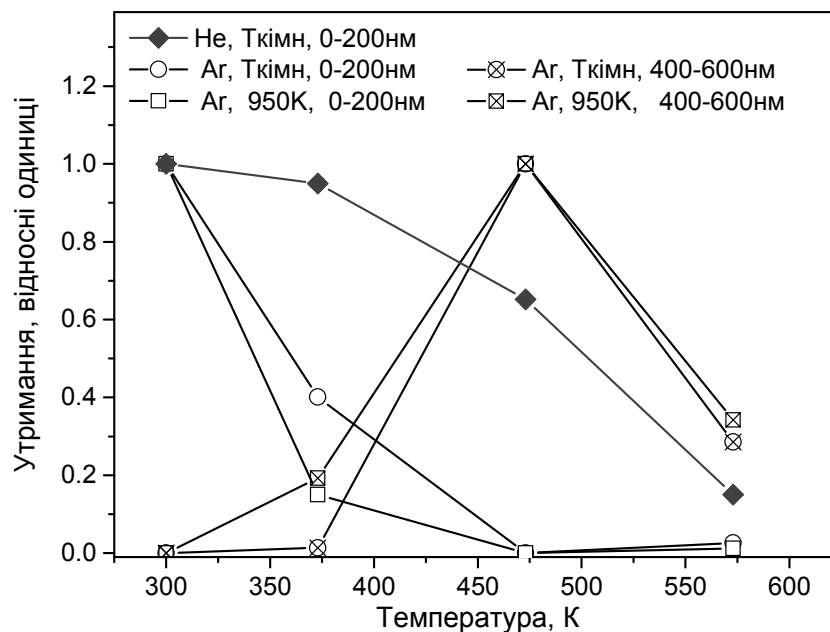


Рис.4.16. Кількість дейтерію, імплантованого до дози $1 \cdot 10^{16} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ і утримуваного в SS316 сталі на різних дефектних структурах в двох шарах 0-200 и 400-600 нм.

Вихід дейтерію з бульбашок відбувається під час відпалу при температурах більш ніж 600 К. Що є причиною виходу дейтерію з цих пасток?

Аналіз опублікованих даних свідчить про те, що в інтервалі температур 500...600 К конструкційні сталі характеризуються значним збільшенням рухливості вакансій. В [18] метод анігіляції позитронів використовувався для вивчення формування та відпалу вакансійних кластерів в аустенітних сталях і сплаві Fe-36% Ni. Дефекти були індуковані електронним (5 MeV) опроміненням за кімнатної температури і подальшим ступінчастим відпалом. Було показано, що в цих матеріалах утворюються малі вакансійні кластери. Крім того, є дані, що свідчать про термічну стабільність вакансійних кластерів при температурах опромінення до 450 К. Для зразків, попередньо загартованих на твердий розчин було встановлено, що стадія, пов'язана з дисоціацією кластерів вакансійного типу, спостерігається між 500...650 К.

Можна припустити, що подібно до того, як це відбувається при високотемпературній імплантації [183], при відпалі імплантованих зразків також йдуть процеси зросту і коалесценції бульбашок інертного газу. Трансформація бульбашок при відпалі полегшує вихід дейтерію з них.

Основна частина матеріалів цього розділу була опублікована в роботах [4, 7] та була представлена на конференціях [9, 11, 13].

4.6. Висновки до розділу 4.

З використанням методик іонної імплантації, електронної мікроскопії та ядерної реакції $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ отримані дані по еволюції дефектної мікроструктури при опроміненні і впливу створюваних при цьому дефектів на накопичення і просторово-концентраційні розподіли іонно імплантованого ізотопу водню - дейтерію в аустенітній SS316 сталі. Профілі термодесорбції були проаналізовані в рамках моделі дифузії водню в полі радіаційних дефектів. Показано, що:

1. Опромінення SS316 сталі в інтервалі доз від 0,1 до 30 зна і температур від $T_{\text{кімн}}$ до 990 К призводить до розвитку дислокаційної структури (петлі, сітка дислокацій), пор і газових бульбашок.

2. Іонноімплантований дейтерій слабо захоплюється на дефектах, що виникають при розвитку зміщуючих пошкоджень при низькоенергетичному опроміненні (доза $\ll 1$ зна). Температурний діапазон вивільнення дейтерію до 500 К.

3. Експериментальні дані при низькоенергетичному опроміненні добре описуються за допомогою моделі дифузії водню в присутності двох типів пасток: захоплення одного атома дейтерію на пастку для високотемпературної стадії десорбції і до шести атомів дейтерію на пастку для низькотемпературного піку. Гарний збіг експериментального і розрахункового спектрів десорбції отримано при енергії зв'язку $(0,28 \pm 0,04)$ і $(0,39 \pm 0,05)$ еВ для піків 385 та 425 К, відповідно.

4. Дислокаційні структури (петлі, сітка дислокацій) і пори утримують дейтерій до 470 К.

5. У аустенітній SS316 сталі бульбашки інертного газу або поля напружень навколо них є сильними пастками імплантованого дейтерію. Бульбашкова структура утримує дейтерій до температур понад 600 К.

РОЗДІЛ 5

РАДІАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ SS316, ІНДУКОВАНЕ ОПРОМІНЕННЯМ ІОНАМИ АРГОНУ, ГЕЛІЮ І ДЕЙТЕРІЮ

Використання аустенітних нержавіючих сталей в якості основних конструкційних матеріалів обумовлено їх чудовими механічними властивостями і корозійною стійкістю. Однак під дією швидких частинок і випромінювань в нержавіючих сталях відбуваються складні структурно-фазові перетворення, що призводять до істотної зміни і деградації їх вихідних властивостей [16]. Спостерігається передчасне вичерпання пластичності в умовах повзучості при високих температурах, розвиток процесів міжкристалітної корозії і корозійного розтріскування, істотне окрихчення і підвищення температури в'язко-крихкого руйнування.

Практично всі ці явища пов'язані з розвитком процесів радіаційного зміцнення – явища, що розвивається в матеріалах внутрішньокорпусних пристроїв реактора при тривалій експлуатації. З'ясування природи радіаційного зміцнення дозволяє встановити характерні причини окрихчення та шляхи його придушення.

У цьому розділі наведені дані по вивченню кореляції радіаційно-індукованого зміцнення нержавіючої сталі SS316 і еволюції її мікроструктури при опроміненні іонами аргону з енергією 1,4 MeV в інтервалі середніх доз 0-40 зсувів на атом при температурах 300 і 900 K, а також імплантації гелію і дейтерію.

5.1. Залежність нанотвердості від глибини інденування в сталі SS316 до опромінення

Вимірювання нанотвёрдості проводили за допомогою наноіндентора Nanoindenter G200 (Agilent Technologies, Inc.), з використанням алмазної тригранної пірамідки Берковича. Випробування виконувалися за постійної швидкості деформації в контакті, яка дорівнювала $0,05 \text{ s}^{-1}$. Відбитки на

кожному зразку наносились на відстані 35 мкм один від одного. Як правило, на кожному зразку проводилося по 10 вимірювань, потім результати усереднювали.

На рис. 5.1 наведена характерна залежність твердості від глибини впровадження індентору для вихідних зразків сталі SS316. Для глибин менше 100 нм, виміряні значення твердості мають велику розбіжність через неточності визначення геометрії наконечника індентора і ефектів швидкостей деформації навколо пірамідального кінчика, а також інших артефактів поверхні, таких як забруднюючі плівки. При збільшенні глибини індентування вимірювана твердість поступово досягає значення макротвердості.

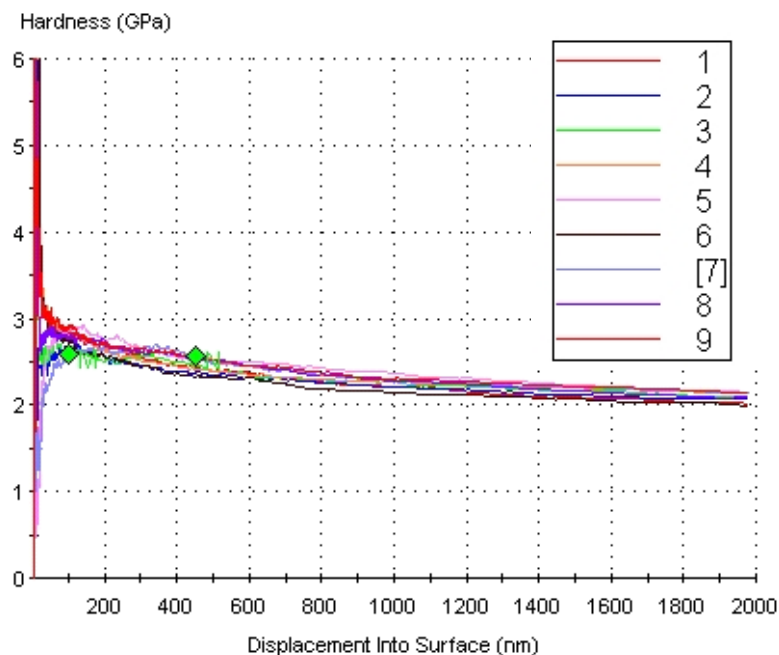


Рис. 5.1 Експериментальні криві твердості сталі 316 в вихідному стані від глибини впровадження індентору.

Збільшення твердості зі зменшенням глибини введення індентора, яке характерне для методики наноіндентування, пов'язано зі збільшенням напруги, необхідної для пластичної деформації в невеликих обсягах. Цей прояв, так званого, розмірного ефекту (в зарубіжній науковій літературі - "indentation size effect" - ISE) [140]. Цей ефект може бути виділений, використовуючи модель Никса-Гао.

Як зазначено в розділі 2, модель Нікса-Гао заснована на припущенні, що вдавнення призводить до генерації геометрично необхідних дислокацій (GND) в півсфері під індентором. Однак Като і ін., спостерігаючи з допомогою ТЕМ поперечний переріз області з відбитком індентора, показали, що в феритних сплавах зона, піддана впливу GND, сильно залежить від глибини вдавнення: зона GND була анізотропною, коли глибина поглиблення була менше 100 нм, але вона ставала напівсферичною при вдавлюванні на глибину більш ніж 300 нм [184]. Цей факт вказує на те, що модель Нікса-Гао не може бути застосована для глибин близько 100 нм, але добре описує більш глибоку область. Таким чином, для неопроміненого зразка відповідність твердості, яка вимірюється методом наноіндентування, твердості об'ємного матеріалу може бути адекватно оцінена при застосуванні методу Нікса-Гао з використанням для аналізу глибин понад 100 нм.

Твердість опроміненого шару, особливо, при невеликих пробігах бомбардуючих частинок вимагає більш адекватного методу оцінки [136]. Ці обставини враховувалися при обробці, отриманих в даній роботі результатів.

При дослідженні іонно-опроміненних зразків у розгляд необхідно включати не тільки ефект ISE, але і ефект м'якої підкладки (soft substrate effect (SSE)), а також ефекти, пов'язані з градієнтом пошкоджень і імплантованої домішки (damage gradient effect (DGE) і implanted- ion effect (PE)), які в моделі Нікса-Гао не враховуються.

Слідуючи моделі Нікса-Гао, і, побудувавши залежність квадрату твердості H^2 від зворотної глибини $1/h$, можна визначити твердість на нескінченній глибині матеріалу, а не певної вузької ділянки, яка вимірюється при наноіндентуванні зразка. Квадратний корінь зі значення, отриманого при перетині дотичної до кривої $H^2 = f(1/h)$ з віссю H^2 і дає значення твердості об'ємного матеріалу H_0 .

На рис. 5.2 наведено результат обробки усередненої залежності нанотвердості від глибини наноіндентування для вихідних зразків сталі SS316.

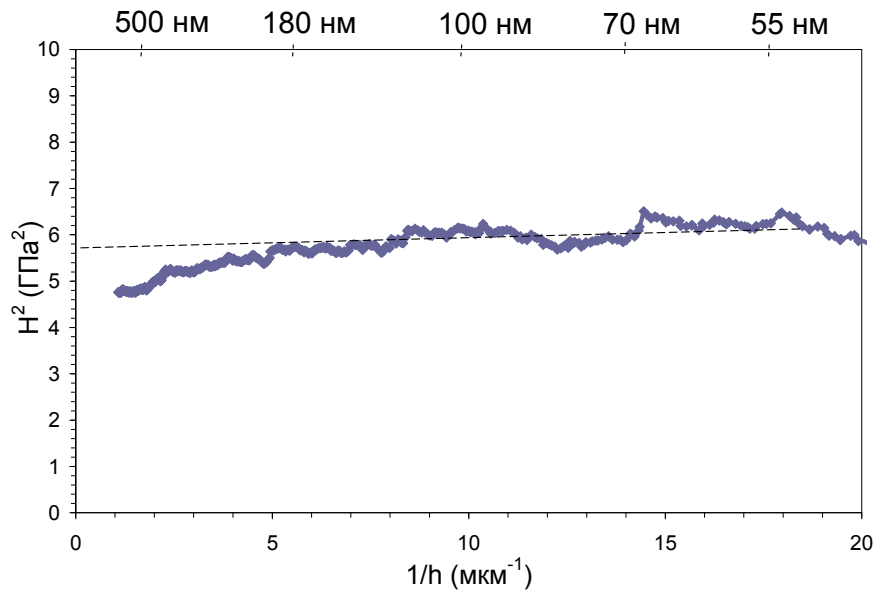


Рис. 5.2. Залежність квадрату значення твердості від зворотної глибини для вихідних зразків сталі SS316.

Залежність $H^2 = f(1/h)$ для неопроміненої сталі SS316 показує хорошу лінійність, а усереднене значення об'ємної твердості H_0 неопроміненого зразку сталі SS316 складає $\sim 2,4$ ГПа.

У статтях та довідниках значення твердості 316 сталі за Віккерсом HV варіюється від 160 до 225 кг/мм². Згідно зі стандартом ASTM-A240 [185], твердість сталі SS316 HV складає 208 кг/мм² (твердість за Роквеллом за шкалою В: HRB = 95). Якщо скористатись рівнянням з [137] $H_0 = 0.01HV + 0.025$, то отримане в даній роботі значення добре співпадає із зазначеним в стандарті.

5.2. Нанотвердість сталі SS316 після опромінення до доз 0,1 - 25 зна

Зразки сталі SS316 після підготовки, описаної в розділі 2, опромінювали на електростатичному прискорювачі «ЕСУ-2» іонами аргону з енергією 1,4 МеВ до доз $(0,04-10) \cdot 10^{16} \text{ Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$. Температура опромінення становила 300 К і контролювалася хромель-алюмелевою термопарою. Іонний пучок був розфокусований, щоб забезпечити однорідне опромінення поверхні зразка. На рис. 5.3. наведено розрахункові профілі пошкоджень і концентрацій для іонів аргону. Методику розрахунку подано в розділі 3.2.

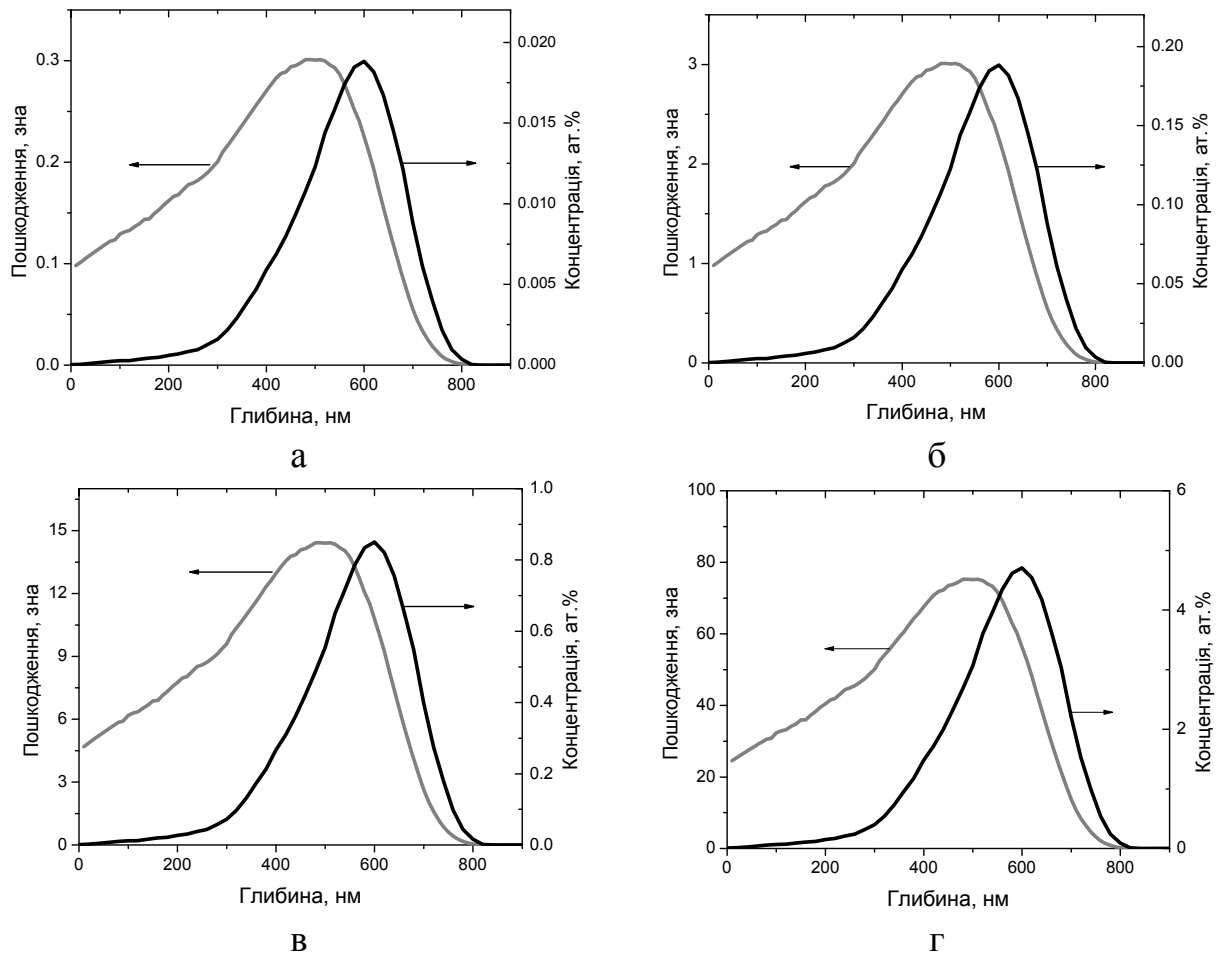


Рис. 5.3. Розрахункові профілі пробігів і дефектів 1,4 MeV іонів аргону, імплантованих до доз $8 \cdot 10^{14}$ (а), $8 \cdot 10^{15}$ (б), $4 \cdot 10^{16}$ (в) і $1 \cdot 10^{17}$ $\text{Ar}^+ \cdot \text{см}^{-2}$ (г).

На рис. 5.4 наведена характерна залежність твердості від глибини впровадження індентору для зразків сталі SS316, опромінені іонами аргону до дози 10 зна.

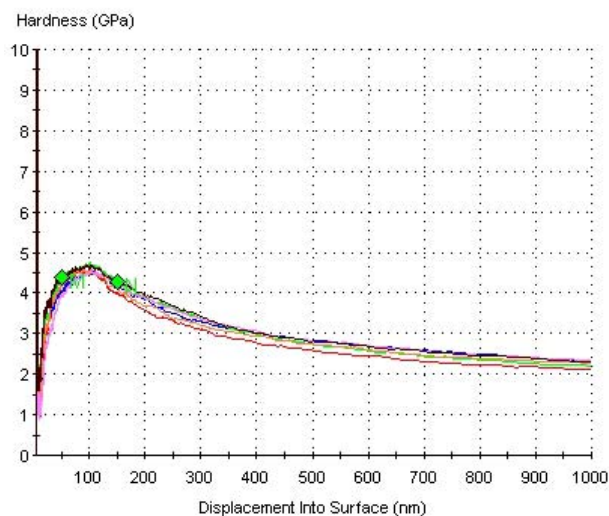


Рис. 5.4 – Експериментальні криві залежності від глибини впровадження індентору твердості сталі 316, опроміненої іонами аргону до дози 10 зна

Зниження нанотвердості замість її різкого зростання в області малих глибин nanoіндентування (зазвичай до 100 нм) може бути обумовлено впливом градієнта пошкоджень, створюваного при опроміненні, перекриваючого і переважаючого вплив розмірного ефекту (ISE).

Експериментально виміряні залежності нанотвердості від глибини індентування в сталі SS316 до і після опромінення іонами аргону з енергією 1,4 МеВ при кімнатній температурі показані на рис. 5.5. У зв'язку з відхиленням геометрії накінецьника індентора від ідеальної форми, а також наявністю ряду ефектів, що виникають при взаємодії індентора з поверхнею зразків, дані від поверхні до глибин ~ 100 нм мають низький рівень достовірності. Тому, значення твердості в області глибин менше 100 нм були виключені з подальшого аналізу.

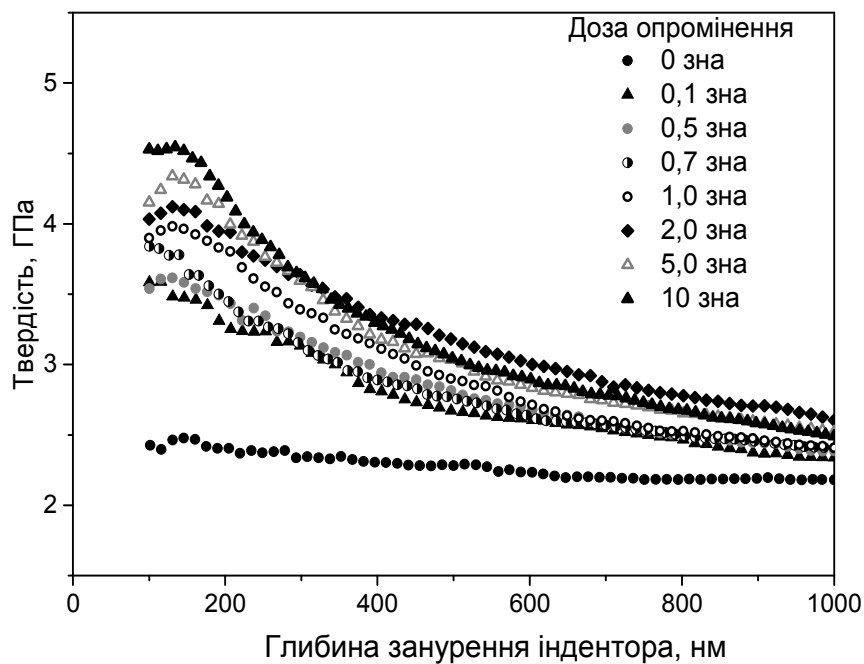


Рис.5.5. Профілі твердості в сталі SS316 після опромінення іонами аргону в інтервалі доз 0,1...10 зна.

З рис.5.5. видно, що в порівнянні з вихідним матеріалом, опромінені іонами аргону зразки демонструють приріст твердості, що становить 1-2 ГПа в діапазоні доз опромінення 0,1-10 зна. Спостережувана зміна твердості свідчить про ступінь радіаційного зміцнення сталі. Максимум твердості

спостерігається на глибинах 100-200 нм з подальшим монотонним зниженням у міру збільшення глибини інденування, обумовленим ефектом м'якої підкладки.

Існує кілька аналітичних методів для оцінки радіаційно-індукованого зміцнення, вимірюного методом наноінденування:

1) В [143] припущено (припущення не ґрунтується на теоретичній моделі), що розмірний ефект однаковий для твердості матеріалу до і після опромінення. Для опромінених зразків глибина імплантації (I_d) є ключовим параметром. Якщо радіус зони напівсферического впливу знаходиться за її межами, SSE почне діяти, і коефіцієнт зміцнення буде зменшуватися. На рис. 5.6 показане схематичне зображення для даного випадку.

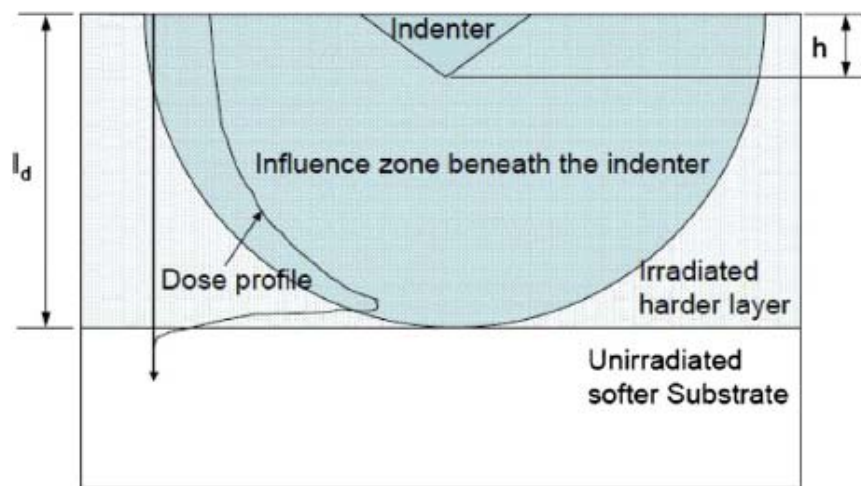


Рис. 5.6. Схематичне уявлення впливу ефекту м'якої підкладки. Зоною впливу вважається напівсферична область під індентором [186].

В разі відсутності впливу м'якої підкладки твердість неопроміненого матеріалу, $H_{test,unirr}$, прямо віднімається з твердості опроміненого матеріалу $H_{test,irr}$

$$\Delta H = H_{test,irr} - H_{test,unirr} \quad (5.1)$$

2) Щоб порівняти вплив зміцнення в різних матеріалах (а також одного і того ж матеріалу, але опроміненого різними дозами), використовують також відношення $H_{\text{середнє}}^{\text{опр}} / H_{\text{середнє}}^{\text{неопр}}$ для характеристики збільшення твердості після опромінення [186].

На рис. 5.7 показана залежність відношення $H_{\text{опр}}^{\text{середнє}} / H_{\text{неопр}}^{\text{середнє}}$ від глибини вдавлювання індентора в сталі 316, опроміненої до доз 0,1 - 10 зна. Приблизно з глибини 100-150 нм твердість зменшується зі збільшенням глибини вдавнення. Цей факт свідчить про те, що глибина зони напівсферичного впливу індентора перевищує глибину імплантації.

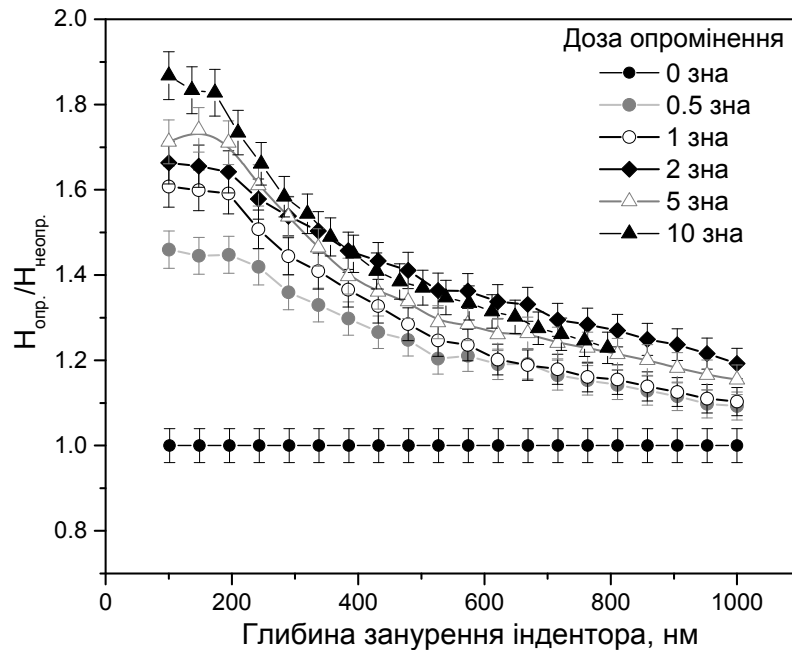


Рис. 5.7. Залежність відношення $H_{\text{опр}} / H_{\text{неопр}}$ від глибини вдавнення індентора в опроміненій SS316 сталі.

Найбільш адекватним в цьому випадку є застосування методу Нікса-Гао-Касада для обробки результатів (див. Розділ 2). Застосування моделі Ніх-Гао, що заснована на концепції геометрично необхідних дислокацій, дозволяє отримати об'ємну еквівалентну твердість H_0 .

Залежність $H^2=f(1/h)$ для зразків сталі SS316, опромінених іонами Ar^+ наведені на рис. 5.8. Для іонно-опроміненої сталі SS316 спостерігається зміна кута нахилу дотичної на глибині близько 6 мкм^{-1} ($h_c = 167 \text{ нм}$), пов'язана з проявом ефекту м'якої підкладки [136]. Ця глибина складає близько 1/5 глибини, де розташована межа між областю впровадження аргону і неушкодженою підкладкою (близько 800 нм, див. рис. 5.3). Аналіз літератури показав, що для різних матеріалів і різних умов опромінення величина цього співвідношення становить від 1/3 до 1/7 [187].

Як видно з рис 5.8, спостерігається приблизно лінійна залежність квадрату твердості від зворотної глибини в діапазоні глибин між положенням зміни нахилу і 100 нм. У зазначеному проміжку глибин була виконана лінійна апроксимація даних методом найменших квадратів, що дозволила визначити значення об'ємної твердості сталі при різних дозах опромінення (рис. 5.8).

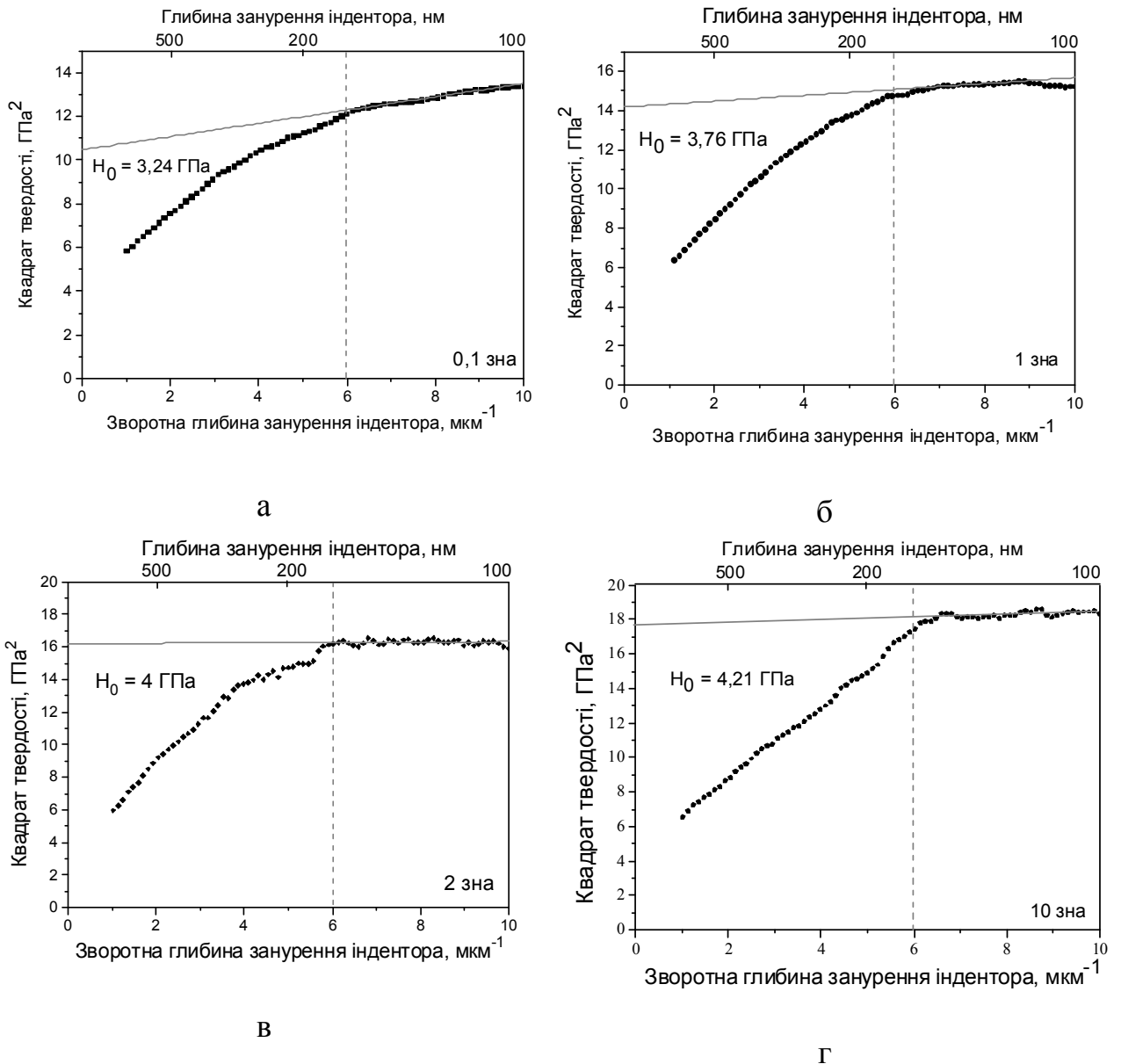


Рис. 5.8. Залежність квадрату твердості від зворотної глибини для зразків сталі SS316, опроміненої іонами аргону до доз 0,1 (а), 1,0 (б), 2,0 (в) і 10,0 зна (г) при кімнатній температурі.

На рис. 5.9 приведена залежність твердості сталі SS316 від дози опромінення при кімнатній температурі імплантації.

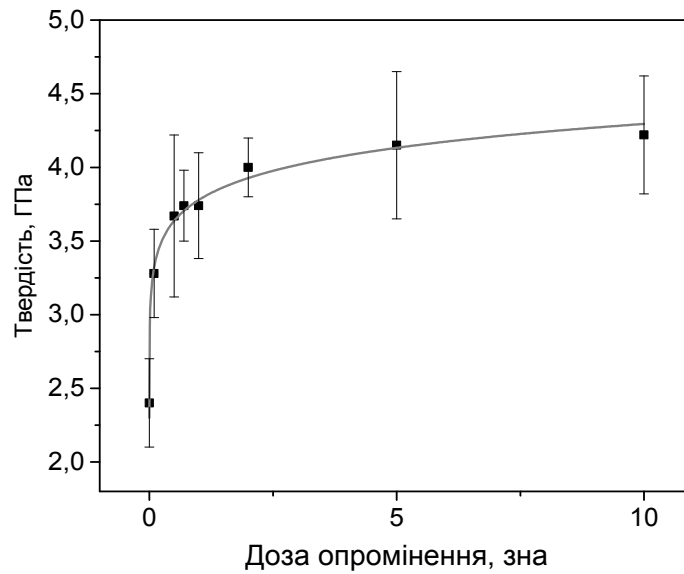


Рис.5.9. Залежність твердості сталі від дози опромінення при кімнатній температурі.

Відносна погрішність середнього значення вимірюваної величини розрахована за формулою 5.2:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \bar{A}}{\bar{A}} \cdot 100\% , \quad (5.2)$$

де: $\Delta \bar{A}$ – абсолютна погрішність середнього значення вимірюваної величини, \bar{A} – середнє значення вимірюваної величини.

Середнє значення вимірюваної величини знаходять за рівнянням (5.3):

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} , \quad (5.3)$$

де n – кількість проведених вимірів, A_i – i -та виміряна величина.

Абсолютна погрішність середнього значення вимірюваної величини оцінюється як:

$$\Delta \bar{A} = t_{\gamma, n-1} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} , \quad (5.4)$$

де $t_{\gamma, n-1}$ – коефіцієнт Стюдента (таблична величина, береться з довідників). Якщо $n-1 > 120$, то коефіцієнтом Стюдента можна знехтувати.

Окрім відносної похибки, яка виникає, наприклад, при усередненні групи кривих, арифметичних діях із даними (возведення в квадрат, знаходження зворотної величини), похибка при проведенні лінійної апроксимації тощо, існує ще апаратна похибка, яка залежить від точності, класу приладу. Апаратну похибку для наноіндентора додатково розраховувати не потрібно, оскільки програмне забезпечення для приладу передбачає автоматичний розрахунок цієї величини. Отже, при розрахунку сумарної похибки, слід до відносної похибки додати апаратну.

В таблиці 5.1 наведені значення похибки, які були враховані при побудові дозової залежності твердості.

Таблиця 5.1

Апаратна, відносна та сумарна похибка при вимірах і розрахунках значень твердості

Доза, зна	Похибка		
	Апаратна	Статистична	Сумарна
0,1	0,162	0,031	0,2
0,5	0,302	0,031	0,3
0,7	0,077	0,03	0,12
1	0,161	0,03	0,2
2	0,099	0,03	0,13
5	0,256	0,033	0,3
10	0,168	0,035	0,2

Нанотвердість збільшується з ростом дози пошкоджень у всьому дослідженому інтервалі доз опромінення. Найбільш різке збільшення твердості відбувається в діапазоні низьких доз опромінення з поступовим виходом на квазінасичення при високих дозах. Відповідно до рівняння (5.1) для дози 0,5 зна характерне зміцнення на $\sim 1,3$ ГПа або більше ніж 50%. Дозі пошкоджень 10 зна відповідає зміцнення сталі SS316 на $\sim 75\%$.

Як показано в розділі 1, у опромінених при низьких температурах (зазвичай нижче 600 K) металевих матеріалах спостерігається сильне зміцнення, оскільки значні кількості радіаційно-індукованих дефектів при

цих температурах виживають від рекомбінації та відходу на стоки і перешкоджають генерації та ковзанню дислокацій при деформації.

Було докладено багато зусиль, щоб пояснити радіаційне зміцнення металів і встановити кореляцію між зміною твердості і зміною з дозою опромінення щільності і розміру радіаційно-індукованих дефектів. Існує безліч гіпотез про механізми радіаційного зміцнення, які спираються на моделі, засновані на теорії бар'єрів, які зміцнюють.

Встановлено, що підгінним виразом для залежності зміцнення від дози опромінення є рівняння в формі степеневого вираження $\Delta H = A[1 - \exp(-d\rho/d\rho_0)]^p$.

За низьких доз опромінення для багатьох ОЦК металів показник p визначено як $\sim 0,5$. При більш високих дозах, при яких на залежності спостерігається тенденція до насичення, як вважають через перекриття каскадів, значення показника p становить $\sim 0,1-0,2$. Для ГЦК-металів значення p були в діапазоні $0,24-0,48$ в режимі низьких доз і $0,01-0,24$ в режимі високих доз [195].

Експериментально параметр p визначено з $\log\text{-}\log$ залежності радіаційного зміцнення від дози опромінення в зна (рис. 5.10).

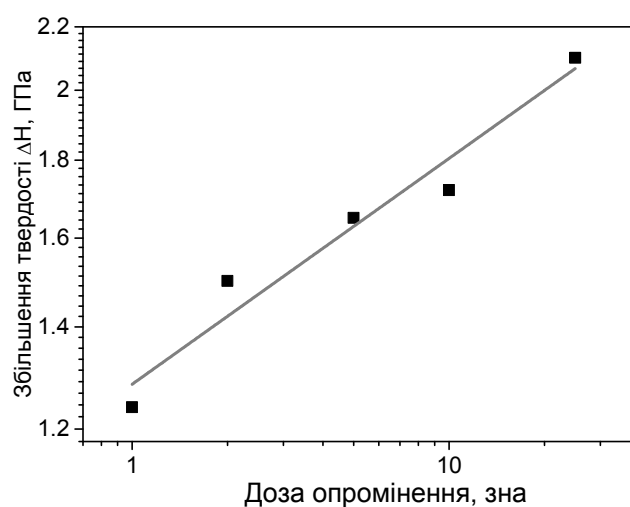


Рис. 5.10. Логарифмічна залежність радіаційного зміцнення від дози опромінення для високодозної стадій зміцнення.

Апроксимація отриманих значень твердості ступеневою функцією виду $\Delta H \propto (dpa)^p$ дає гарний збіг з експериментальними даними при $p = 0,43$ і $0,17$ для нізкодозної і високодозної стадій зміцнення, відповідно.

Використовуючи данні по нанотвердості можна отримати твердість по Вікерсу H_V і межу плинності σ_y з рівнянь $H_0 = 0.01HV + 0.025$ і $\sigma_y = 3.03HV$ [190,191].

Результати, отриманих оцінок для сталі SS316 приведені на рис. 5.11.

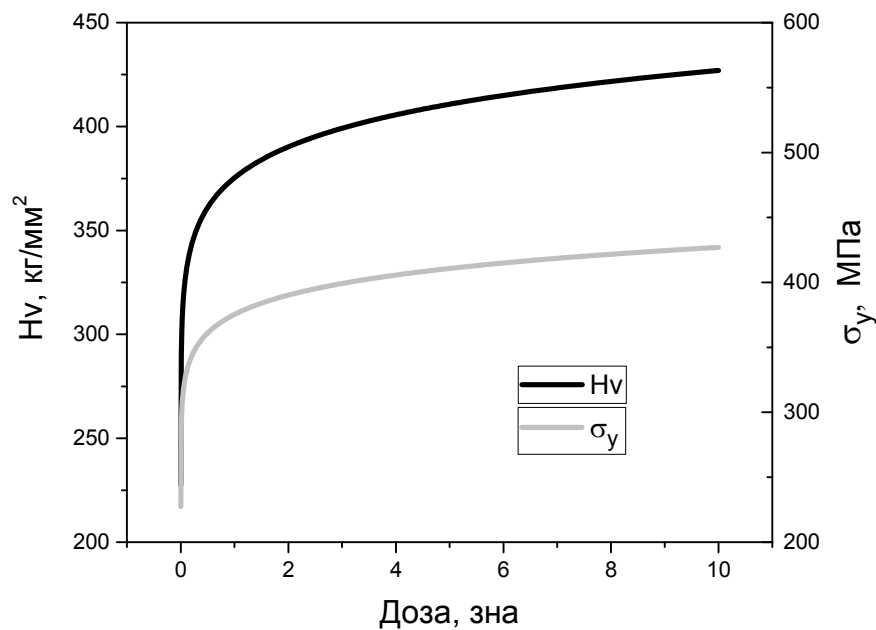


Рис. 5.11. Дозова залежність твердості по Вікерсу (H_V) і межі плинності (σ_y) для сталі SS316, опроміненої 1,4 МэВ Ag^+ .

Межа плинності також дуже швидко збільшується протягом декількох десятих часток зна, а потім має дуже невелике збільшення при дозах опромінення, що перевищують 1 зна.

Аналогічна тенденція спостерігалася для різних аустенітних сталей, опроміненних нейтронами. Рис. 5.12 ілюструють дозову залежність межі плинності (YS) і межі міцності на розрив (UTS) для аустенітних сталей AISI 316, опроміненних нейтронами нижче 400 К [192]. Відхилення в абсолютних величинах можуть бути пов'язані з невеликими відмінностями в складі сталей і температурних режимах опромінення, які, в свою чергу, істотно впливають на динаміку утворення і розвитку дефектної структури.

Різниця в абсолютних значеннях межі плинності, отриманих в даній роботі і в [192], може бути обумовлено розходженням у температурах опромінення. Температура нижче 400 К при опроміненні нейтронами вважається еквівалентною температурі 500 К при іонному опроміненні через більш високі швидкості пошкодження іонами.

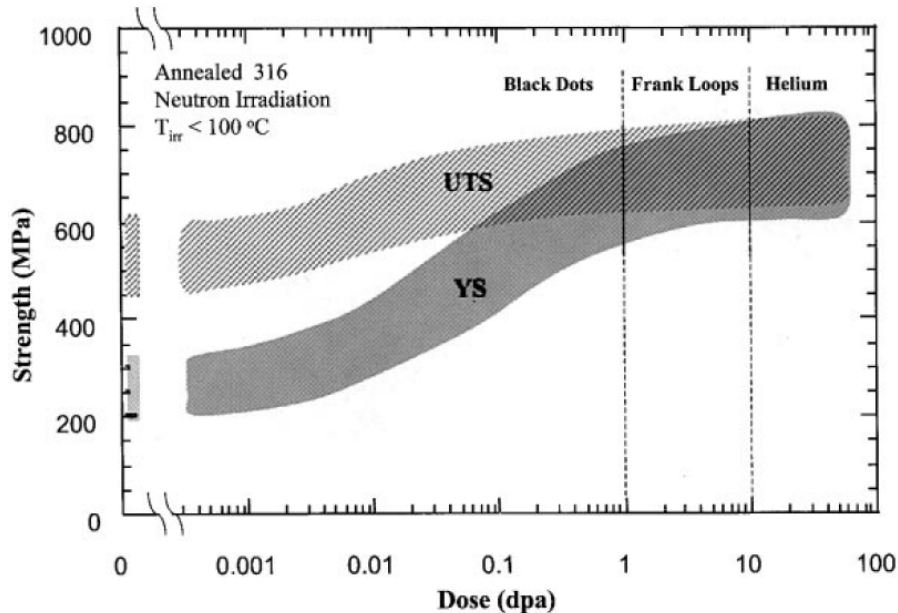


Рис. 5.12. Дозова залежність межі плинності (YS) і межі міцності при розтягненні (UTS) для нержавіючої сталі AISI 316, опроміненої нейтронами з $E > 1\text{MeV}$ нижче 400 К [192].

Порівняння залежностей межі плинності для сталі SS316, опроміненої частинками різного сорту, показує, що не залежно від типу бомбардуючих частинок, при температурах опромінення в інтервалі $T_{\text{кімн}} \dots 400\text{ К}$ межа плинності спочатку швидко зростає до дози близько 1 зна, потім виходить на насичення.

5.3. Зв'язок зміцнення сталі SS316 з еволюцією мікроструктури при опроміненні

У загальному випадку, зміцнення матеріалів при опроміненні є наслідком утворення мікропорожнеч, преципітатів, дислокаційних петель і інших дефектів, які ускладнюють рух дислокацій [118]. Ступінь впливу

радіаційних пошкоджень на зміцнення визначається видом, розміром, просторовим розподілом і рухливістю цих дефектів. У свою чергу характеристики радіаційних дефектів залежать від дози і температури імплантації [16].

Результати, отримані в даній роботі, показали, що дефекти типу «чорних крапок» реєструються вже при опроміненні до доз в межах декількох десятих часток зна (рис. 5.13, а).

При дозах ~ 1 зна починають розвиватися дислокаційні петлі (рис. 5.13 б). За дозах більше 5 зна утворюється дислокаційна сітка (рис. 5.13 в).

Таким чином, еволюція мікроструктури під опроміненням йде від «чорних крапок» до петель і далі до комплексної структури, утвореної переплетенням дислокацій.

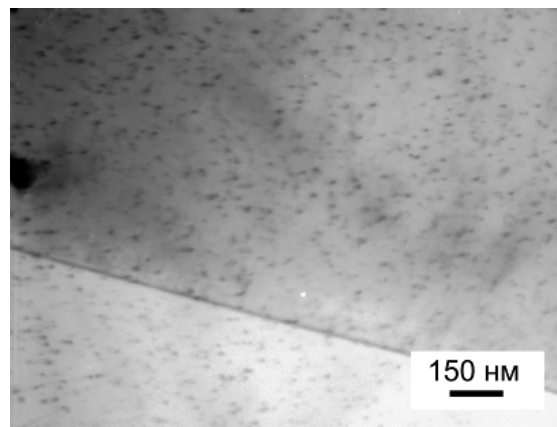
З зіставлення рис. 5.9 і рис. 5.13 випливає, що найбільший відносний приріст нанотвердості (зміцнення) дає фаза утворення дрібних дефектних кластерів. Подальша еволюція цих кластерів у петлі великого розміру і «клубки» дислокацій має менш виражений ефект на зміцнення сталі.

Таким чином, при низькотемпературному опроміненні основну роль в процесах зміцнення металів відіграють малі за розмірами скупчення.

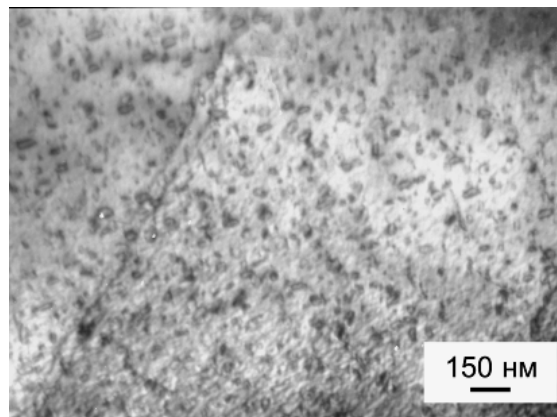
У даній роботі, використовуючи ту ж методику, яка подана в розділі 3, були визначені тип і вектор Бюргерса дислокаційних петель.

Визначення площини залягання петель показало, що вони розташовуються на щільноупакованих площинах $\{111\}$ ГЦК-гратки. Більшість досліджених петель має вектор Бюргерса типу $a/3\langle 111 \rangle$ і є петлями Франка. Ці петлі мають дефект типу впровадження, тобто являються петлями міжвузольного типу.

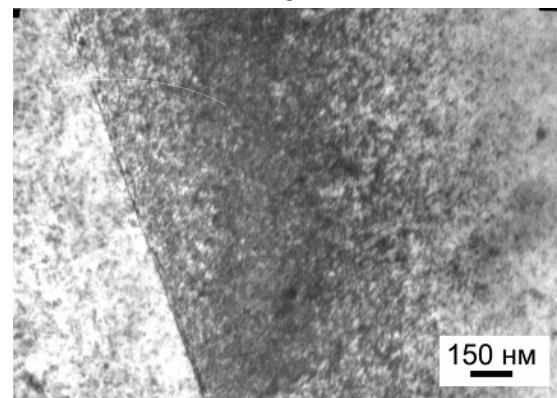
Як зазначено в попередніх розділах, з точки зору подальшої еволюції мікроструктури, а також радіаційної стійкості, це дуже важливі спостереження, так як петлі Франка мають консервативну природу і швидкість їх еволюції і переміщень обмежена.



а



б



в

Рис. 5.13. Мікроструктура сталі SS316 після опромінення іонами Ag^+ з енергією 1,4 МэВ до доз 0,3 (а), 1 (б) і 7 зна (в) при кімнатній температурі.

Петля Франка, обмежуючи дефект пакування і маючи вектор Бюргерса, перпендикулярний площині петлі, може тільки збільшувати довжину обмежуючої її часткової дислокації шляхом абсорбції міжвузлових атомів вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$ [16]. Край дислокаційної петлі подовжується вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$ (рис. 5.14).

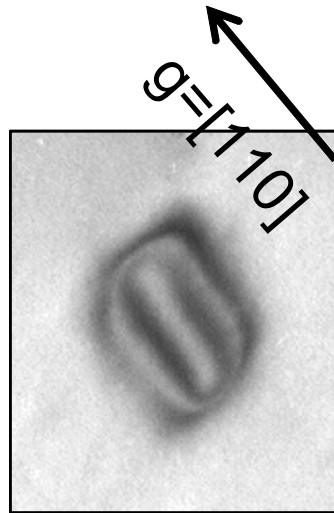


Рис. 5.14. Петля Франка з дефектом пакування в сталі SS316, опроміненої іонами Ar^+ з енергією 1,4 MeV до дози 3 зна при кімнатній температурі.

Відомо, що дислокація Франка є сидячою, так як її ковзання викликало б ефект з високою енергією. При формуванні в кристалічній ґратці великого числа сидячих дислокацій досягається дислокаційне зміцнення. Дислокації, ковзаючи через хаотично розташовані нерухомі дислокації, гальмуються останніми, або огинають їх, що в результаті гальмує процес пластичної деформації. Для здійснення подальшої деформації потрібно збільшення навантаження. Це явище підвищення міцності і твердості, і зниження пластичності матеріалу при пластичній деформації називається наклепом [83].

В [193] встановлена кореляція між дозовими залежностями зміцнення і щільності петель дислокацій. З представленої на рис. 5.15 дозової залежності концентрації петель в сталях аустенітного типу - 304 і 316, які були опромінені нейтронами і високоенергетичними протонами, видно, що вона, так само як і зміцнення, по крайній мірі, для трьох кривих, досягає максимуму після дози в кілька зміщень на атом, а потім має тенденцію до насичення зі збільшенням дози опромінення. Цей факт є додатковим підтвердженням механізму низькотемпературного зміцнення внаслідок розвитку петель дислокацій з розмірами від десятих до десятків нм.

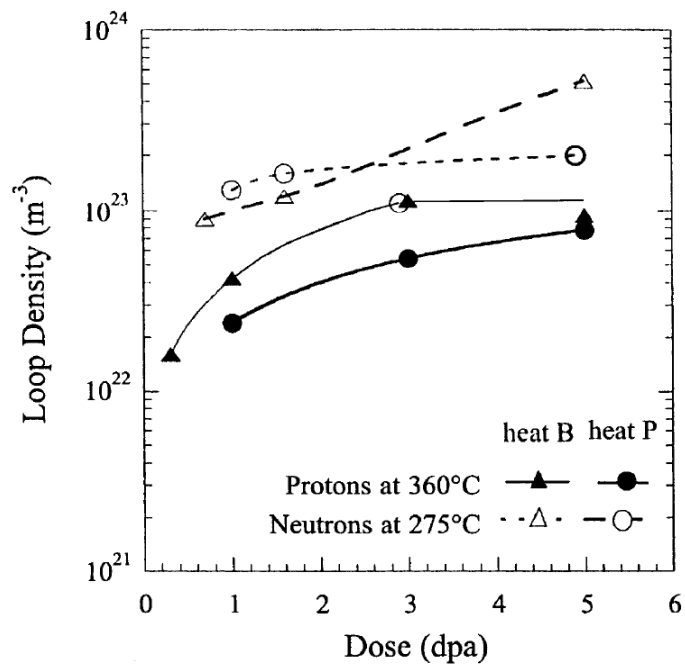


Рис. 5.15. Дозова залежність щільності дефектних петель в сталі 304 (B) і 316 (P), опромінених протонами при 630 К і нейтронами при 548 К [193].

Таким чином, радіаційне зміцнення сталі SS316 є функцією дози опромінення, досягає насичення при створенні пошкоджень зміщення близько 1 зна і обумовлено консервативною природою петель Франка.

5.4. Вплив гелію на зміцнення сталі 316

У певних радіаційних умовах, наприклад, при експлуатації джерела нейтронів (SNS) на основі спалейшн-реакцій, тобто в результаті «випаровування» нейтронів з ядер важких елементів під дією високоенергетичних протонів має місце висока швидкість утворення атомів гелію і водню.

У даній роботі досліджено зміцнення сталі SS316 після опромінення при $T_{\text{кімн}}$ іонами гелію з енергією 30 і 1400 кеВ.

Експериментально виміряні профілі нанотвердості і залежність квадрата нанотвердості від зворотної глибини наноіндентування для зразків, опромінених при $T_{\text{кімн}}$ іонами гелію з енергією 30 кеВ до дози $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$, наведені на рис. 5.16 і 5.17, відповідно.

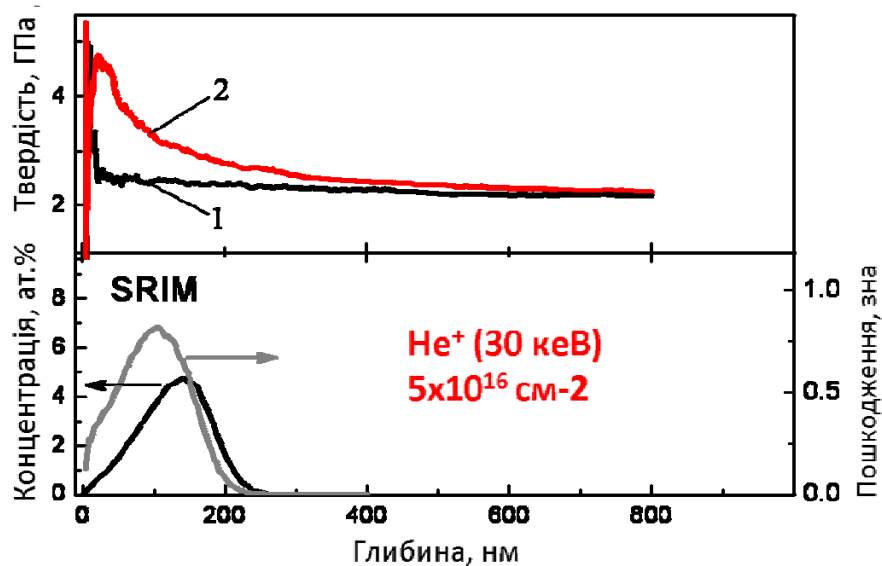


Рис. 5.16. Твердість сталі SS316 вихідної (1) і опроміненої 30 кєВ He^+ (2) (верх), і розрахункові профілі дефектів і концентрацій (низ).

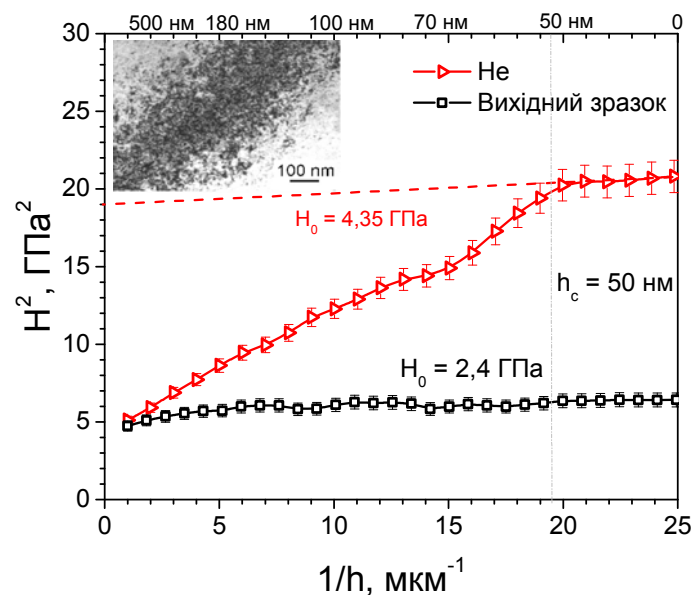


Рис. 5.17. Залежність квадрату твердості від зворотної глибини для зразків зі сталі SS316, опромінених іонами гелію при $T_{\text{кімн}}$.

Як показано у підрозділі 5.1 твердість вихідного зразка становить $\sim 2,4$ ГПа і слабо залежить від глибини індентування. При опроміненні 30 кєВним гелієм спостерігається зростання твердості майже в два рази (рис. 5.16). Значення H_0 , визначене при обробці експериментальних кривих по моделі Нікса-Гао-Касада становить 4,35 ГПа (рис. 5.17).

При опроміненні сталі SS316 іонами гелію з енергією 30 кєВ в шарі 0–200 нм створюється пошкоджувальність на рівні 0,8 зна і одночасно

впроваджується близько 4,5 ат.% гелію. Мікроструктура, яка при цьому розвивається, складається з дислокаційних петель і газових бульбашок рис. 5.18.

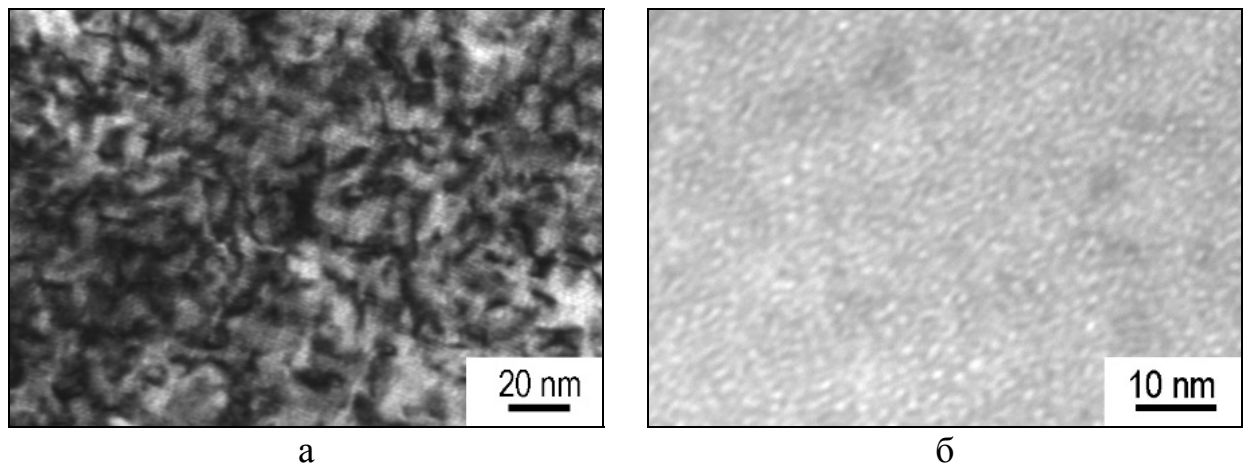


Рис. 5.18. Мікроструктура сталі SS316 після опромінення зразків 30 кэВ іонами гелію (доза $5 \cdot 10^{16} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$) при кімнатній температурі: петлі дислокацій (а) і гелієві бульбашки (б). Знімки отримані за різних умов фокусування.

В [194] досліджені радіаційно-індуковані зміни мікроструктури комерційної аустенітної нержавіючої сталі SS316 опроміненої при 700 К іонами гелію зі спектром енергій від 490 до 50 кеВ для створення рівномірного радіаційного пошкодження на рівні 5 зна з концентрацією гелію в максимумі розподілу $\sim 3,5$ ат. %. Спостерігалось утворення високої щільності міжвузольних петель Франка та гелієвих бульбашок. Припускаючи захоплення вакансій в гелієвих бульбашках і утворення за рахунок цього високої щільності вільноігруючих міжвузольних атомів, автори стверджують, що опромінення 316 сталі гелієм сприяє розвитку великої щільності петель Франка нанометрового розміру.

Таким чином, зміцнення сталі SS316 може бути обумовлено, як петлями Франка, так і гелієвими бульбашками. З метою визначення впливу на зміцнення петель дислокацій і бульбашок як стопорів для руху дислокацій, було проведено опромінення SS316 сталі іонами гелію з енергією 1,4 МеВ при кімнатній температурі. При енергії іонів гелію 1,4 МеВ спостерігається досить гарний поділ області розподілу тільки дефектів зміщення і області

розподілу дефектів і імплантованих атомів гелію (рис. 5.19). Доза опромінення була обрана $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, що забезпечувало на глибинах до 1,3 мкм середній рівень пошкоджуваності $\sim 0,7$ зна і практично нульову концентрацію гелію.

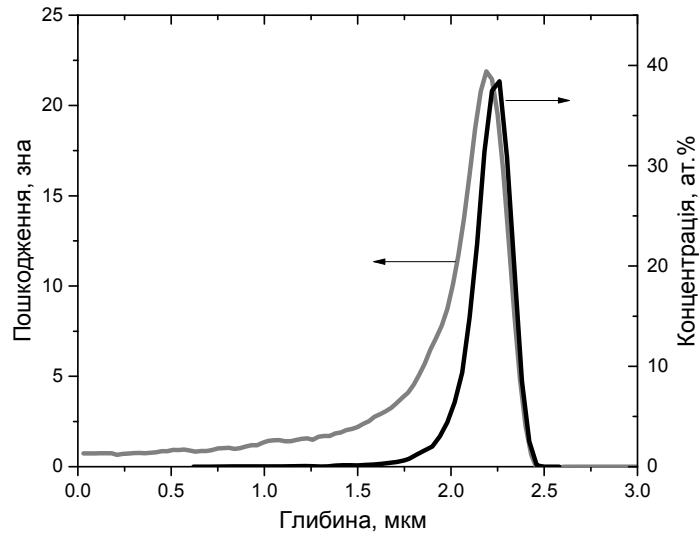


Рис. 5.19. Розрахункові профілі пробігів і дефектів 1,4 MeV іонів гелію імплантованих до дози $8 \cdot 10^{17} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$.

Експериментально виміряні профілі нанотвердості і залежність квадрата нанотвердості від зворотної глибини наноіндентування для зразків, опроміненіх при $T_{\text{кімн}}$ іонами гелію з енергією 1.4 MeV до дози $8 \cdot 10^{17} \text{ He}^+ \cdot \text{см}^{-2}$, наведені на рис. 5.20 і 5.21, відповідно.

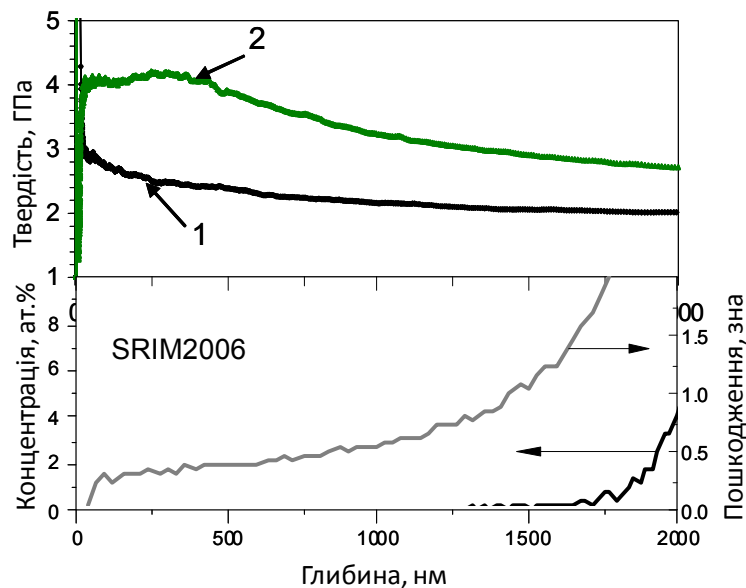


Рис. 5.20. Твердість сталі SS316 вихідної (1) і опроміненої 1,4 MeV He^+ (2) (верх) і розрахункові профілі дефектів і концентрацій (низ).

Обробка експериментальних даних в разі опромінення 1,4 MeV іонами He^+ проведена для області глибин вдавнення індентора 250-420 нм, оскільки радіус напівсферичної зони його впливу на матеріал при цьому знаходиться в межах зони імплантації. При великих глибинах вдавнення індентора зона впливу виходить за межі зони імплантації, тобто починає проявлятися ефект м'якої підкладки (SSE), і коефіцієнт зміцнення зменшується.

Виміряне значення твердості на глибині ~ 400 нм відповідає реальному значенню твердості на глибині ~ 2000 нм, якщо вважати співвідношення глибини прояву ефекту м'якої підкладки і глибини, на якій розташована межа між областю впровадження гелію і неушкодженим матеріалом (близько 2,35 мкм, см. рис. 5.19), рівним 1/5. На глибині 2000 нм розрахунковий рівень пошкоджень становить ~ 10 зна, а концентрація гелію дорівнює ~ 4 ат. %.

Значення H_0 , отримане при обробці експериментальних кривих по моделі Нікса-Гао-Касада становить 4,3 ГПа (рис. 5.21). Вплив гелію якщо і виявляється, то як невелика добавка від величини зміцнення, обумовленого зміщуючими пошкодженнями із середнім рівнем 0,7 зна.

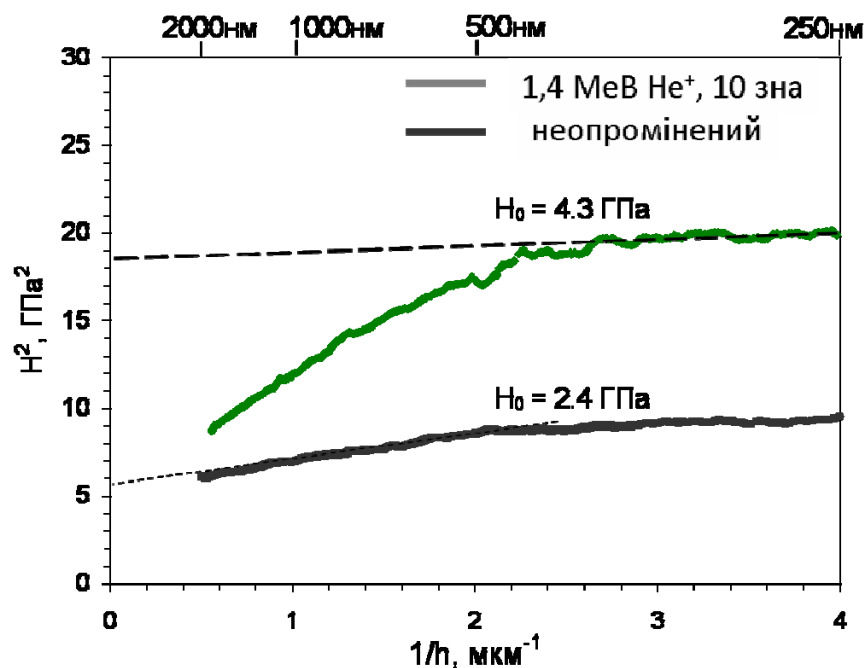


Рис. 5.21. Залежність квадрату твердості від зворотної глибини для зразків зі сталі SS316, опромінених іонами 1,4 MeV гелію при $T_{\text{кімн}}$.

В [188] досліджено вплив на нержавіючу сталь типу 316LN опромінення при 500 К іонами Fe, He і H з енергіями 3,5, 0,36 і 0,18 MeV, відповідно. Передбачалося, що на відміну від зміцнення обумовленого опромінення іонами Fe, зміцнення в зразках опромінених гелієм, може бути викликано двома центрами піннінга: кластерами дефектів і гелієвими бульбашками. Порівняння зміцнення, індукованого опромінення іонами заліза до доз від 0,001 до 15 зна, і зміцнення від опромінення 360 keV He до тих же доз пошкоджень, але, при одночасному впровадженні концентрацій гелію від 2 до 200 000 артм для кожної відповідної дози, показало, що при високих концентраціях зміцнення від гелію значно перевищує зміцнення сталі типу 316LN після опромінення іонами заліза. Зміцнення виходить на насичення при 10-20 ат.% He. Цієї концентрації захопленого газу достатньо, щоб на поверхні утворювалися блістери, і частина їх кришок відшаровувалася. Цей ефект міг вносити невизначеність у трактування отриманих результатів.

Бульбашки гелію можуть впливати на зміцнення двома способами. Перший - бульбашки є прямим бар'єром для руху дислокацій. Інший - це піннінг (закріплення) дефектних петель Франка, які, на думку авторів [188], виявляються в такому стані більш високим бар'єром для руху дислокацій, в порівнянні з просто дефектними петлями Франка, які розвиваються при опроміненні іонами заліза і досить швидко перетворюються в довершені петлі при збільшенні дози опромінення.

Ефект гелію стає помітний при його концентраціях вище 1 ат.%. В [195] використовували комп'ютерне моделювання для встановлення взаємодії дислокацій ковзання з неоднорідностями (пустоти і дислокаційні петлі), щоб зрозуміти збільшення міцності внаслідок опромінення поверхні високоенергетичними частинками. Було виявлено, що різні види неоднорідностей (дефектів) можуть по-різному впливати на закріплення дислокацій.

В роботі [184] висвітлено спосіб визначення джерел зміцнення в металевих сплавах та сталях в залежності від способу опромінювання: окремим іонним потоком або сумісним потоком іонів двох сортів. Визначено,

що основний внесок у зміцнення сталі вносять дислокаційні петлі, незалежно від сорту іонів. В роботі [194], методами трансмісійної електронної мікроскопії, наноіндентування та рентгенівськими, проводились дослідження з визначення мікроструктурної еволюції та зміни механічних властивостей масивних та поперечного перерізу зразків холоднокатаної сталі 316, опроміненої іонами Xe^{26+} з енергією 7 MeV.

Встановлено, що причиною зміцнення опроміненої сталі є дислокаційні петлі, утворені при опроміненні, при тому, їхня щільність є практично однаковою при різних дозах опромінення (0,62 та 3,7 зна). Виявлено, що при опроміненні змінюється тільки середній розмір петель.

Таким чином, отримані в разі високоенергетичного опромінення дані свідчать, що зміцнення обумовлене переважно розвитком дислокаційної структури. З іншого боку, в разі опромінення 30 кеВним гелієм, твердість при одночасному розвитку петель дислокацій і гелієвих бульбашок становить 4,35 ГПа в порівнянні з 3,6 - 4,0 ГПа для тільки зміщуючих пошкоджень при дозі 0,7 зна (див. рис. 5.17).

5.5. Роль бульбашок у зміцненні сталі SS316

З метою визначення ролі газових бульбашок в зміцненні, були виконані експерименти, в яких порівнювали вплив на зміцнення дислокаційної і бульбашкової структури, що створюється при опроміненні зразків сталі SS316 іонами аргону до середньої дози 40 зна при кімнатній температурі і 900 К. Залежності квадрата твердості від зворотньої глибини індентування для зразків сталі SS316, опромінених іонами аргону з енергією 1,4 MeV до середньої дози 40 зна при температурах 300 К наведено на рис. 5.23, а при 900 К – на рис. 5.24.

Мікроструктура сталі для зазначених режимів опромінення наведена у вставках. Структура при $T_{\text{кімн}}$ представляє переплетення дислокацій і окремих петель, а при 900 К утворюються бульбашки з середнім діаметром 20 нм і щільністю $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

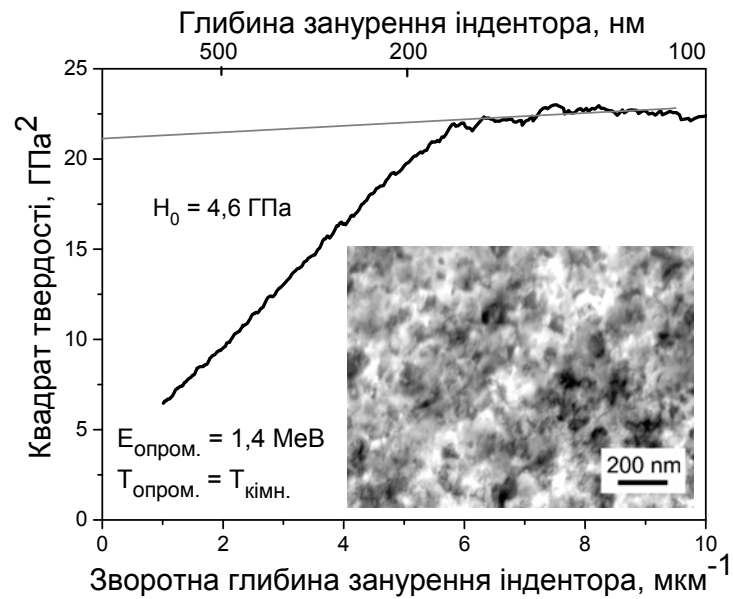


Рис. 5.23. Залежності квадрата твердості від зворотної глибини для зразків сталі SS316, опроміненої іонами аргону до середньої дози 40 зна з енергією 1,4 МеВ при кімнатній температурі. У вставці - структура сталі після опромінення.

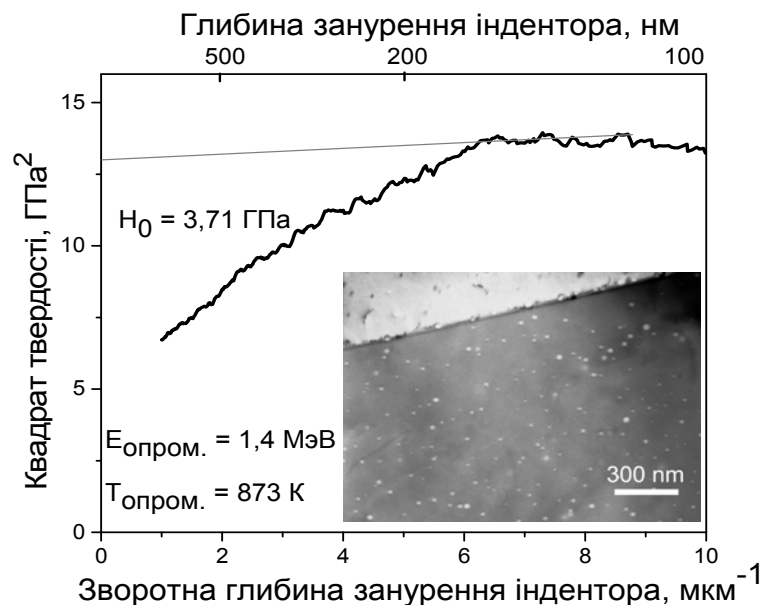


Рис. 5.24. Залежності квадрата твердості від зворотної глибини для зразків сталі SS316, опроміненої іонами аргону до середньої дози 40 зна з енергією 1,4 МеВ при 900 К. У вставці - структура сталі після опромінення.

Порівняння даних показує, що при підвищенні температури опромінення до 900 К радіаційно-індуковане зміцнення виявляється в 1,3 рази меншим у порівнянні з $T_{\text{кімн}}$ (3,71 і 4,6 ГПа, відповідно). Цей факт свідчить про більш слабкий внесок бульбашок в зміцнення сталі. Можна припустити, що

бульбашки інертного газу є стопорами руху дислокацій, коли вони мають розмір в кілька нанометрів.

5.6. Вплив дейтерію на зміцнення сталі 316

У даній роботі була визначена нанотвердість сталі SS316 після опромінення при $T_{\text{кімн}}$ іонами дейтерію з енергією 30 кеВ (15кеВ / D). Експериментально виміряні профілі нанотвердості і залежність квадрата нанотвердості від зворотної глибини наноіндентування для зразків, опроміненіх при $T_{\text{кімн}}$ іонами дейтерію до дози $3 \cdot 10^{17} \text{ D}^+ \cdot \text{см}^{-2}$, наведені на рис. 5.25 і 5.26, відповідно.

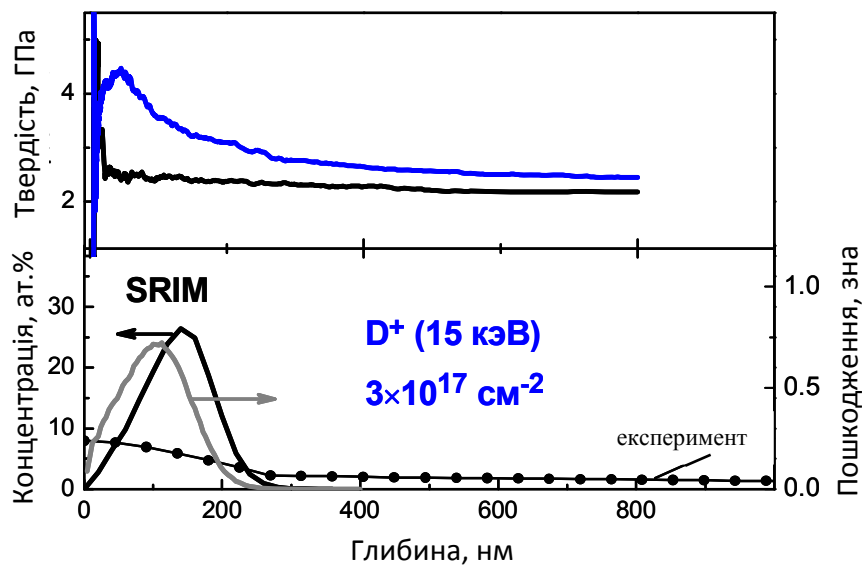


Рис. 5.25. Твердість сталі SS316 вихідної (черна) і опроміненої 15 кеВ D^+ (синя) (а), розрахункові профілі дефектів і розрахункові і експериментально виміряні профілі концентрацій (б).

Енергії і дози опромінення гелієм і дейтерієм вибиралися таким чином, щоб забезпечити однаковий рівень пошкоджень на глибині 0...200 нм. Розрахований рівень пошкоджень He і D становив $\sim 0,75$ зна. При цьому максимальний розрахунковий профіль концентрації дейтерію майже в 6 разів перевищує максимальну концентрацію гелію - 25,3 і 4,22 ат.% відповідно. Слід зазначити, що концентрація в експериментально виміряному профілі дейтерію в області глибин 0-200 нм становить 8 ат.% і всього в два рази більше, в порівнянні з гелієм (див. рис. 5.16 і 5.25).

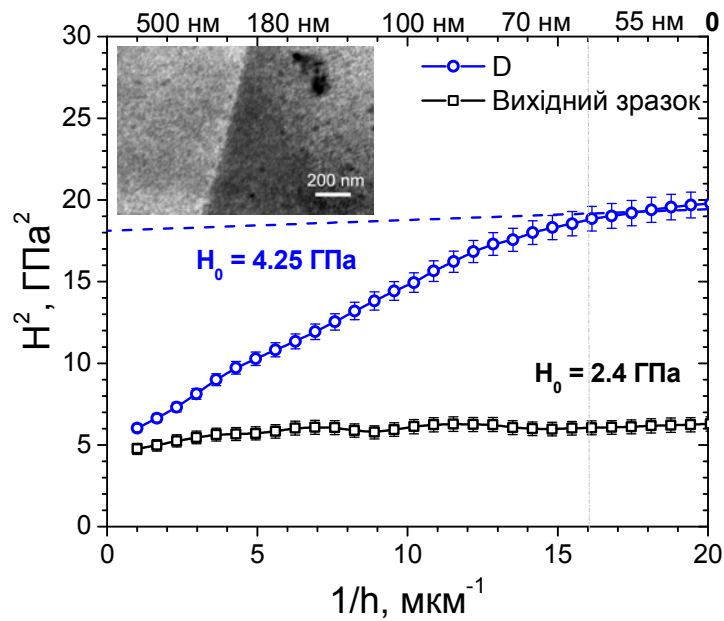


Рис. 5.26. Залежність квадрату твердості від зворотної глибини для зразків зі сталі SS316, опромінених іонами дейтерію при $T_{\text{кімн}}$

Порівняння даних роботи [189], в якій досліджено вплив на зміцнення нержавіючої сталі типу 316LN опромінення іонами 3,5 MeV Fe^+ , гелію і водню з результатами, наведеними на рис. 5.10, показало якісний збіг в межах розкиду значень і експериментальної помилки (рис. 5.27).

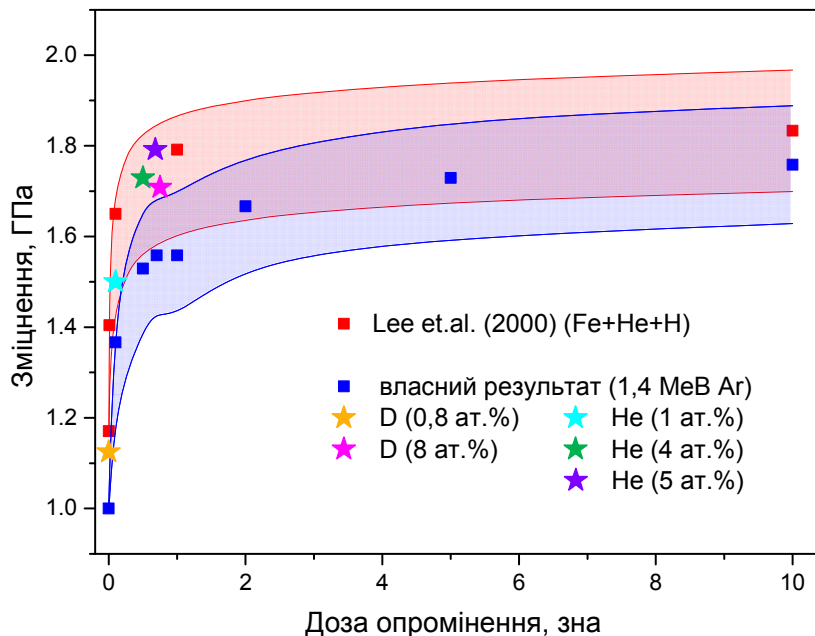


Рис. 5.27. Порівняння дозових залежностей зміцнення сталі SS316 після опромінення іонами 1,4 MeV Ar^+ (■) і іонами 3,5 MeV Fe^+ (■) [189], вплив гелію і водню (зірочки) на радіаційне зміцнення нержавіючої сталі SS316

В обох випадках виявлено, що зміцнення, викликане пошкодженнями, створюваними при опроміненні, виходить на квазінасичення при дозах близько 1 зна. При цьому спостерігається швидке наростання зміцнення вже при дозі 0,1 зна до значення, що становить половину від значення при насиченні. Порівняння показує, що при наявності радіаційних дефектів водень і гелій впливають на зміцнення сталі SS316 при їх концентраціях більше 1 ат. %.

Основна частина матеріалів цього розділу була опублікована в роботах [2, 3, 5] та була представлена на конференціях [10, 12, 14,15].

5.7. Висновки до розділу 5.

Методами наноіндентування і електронної мікроскопії досліджено зміцнення нержавіючої сталі SS316 і еволюція її мікроструктури після опромінення іонами аргону з енергією 1,4 MeV в інтервалі доз 0-40 зна при температурах 300 і 900 К, іонами гелію з енергіями 30 і 1400 кеВ і іонами дейтерію з енергією 15 кеВ / D.

З використанням емпіричних моделей, що враховують розмірний ефект і, так званий, ефект м'якої підкладки, визначені за даними наноіндентування значення об'ємної твердості сталі SS316 після іонного опромінення. Встановлено, що радіаційне зміцнення сталі SS316 є функцією дози опромінення, досягає насичення при флюенса близько 1 зна і становить 2.0 ± 0.3 ГПа.

Встановлено кореляцію між еволюцією мікроструктури і зміною твердості опроміненого шару сталі. Показано, що закріплення дислокацій, що приводить до зміцнення сталі SS316, більш ефективно в порівнянні з газовими бульбашками відбувається на дислокаційних петлях міжвузольні типу діаметром до 15 нм.

Визначено вектор Бюргерса і природа дислокаційних петель. Показано, що основним чинником зміцнення сталі SS316 при опроміненні є

формування дислокаційних петель Франка міжвузольні типу. Ефект зміцнення обумовлений консервативною природою петель Франка, що стримують рух дислокацій.

Гелій і водень підсилюють зміцнення на 20-30% при їх концентраціях більше 1 ат.%. Два ці фактори - петлі Франка та гелій/дейтерій обумовлюють приріст межі міцності і плинності в 1.8 рази.

Грунтуючись на даних, отриманих в даній роботі, і даних з потрійним і нейтронним опроміненням, наведеним в літературі, можна вважати, що значна втрата пластичності аустенітних сталей серії 300 буде очікуватися поблизу дози 10 зна, при якій спостерігається насичення щільності петель дислокацій, а накопичення He / H стає значним.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішена важлива наукова задача встановлення фізичних закономірностей захоплення та накопичення водню в аустенітній неіржавіючій сталі SS316 і впливу на ці процеси радіаційних дефектів та імплантованого гелію, а також визначення механізмів зміцнення сталі при радіаційному впливі.

Систематичне дослідження взаємодії водню і його ізотопу - дейтерію зі сталлю типу SS316 в широкому інтервалі температур і доз імплантації з використанням комплексу експериментальних методик, що надають можливість чисельно контролювати кінетику накопичення, розподіл в об'ємі і термоактивовану десорбцію іонно-імплантованих атомів газу, дозволило встановити наступне:

1. Поведінка водню, його масоперенос і накопичення визначаються комплексним впливом радіаційно-індукованої структури, станом поверхні, наявністю гелію.

2. При опроміненні характерними для термоядерних пристроїв низькоенергетичними (~ 10 кеВ) іонами ізотопів водню до доз 0,1 – 1 зна в сталі SS316 формуються дефекти типу "black dots" - чорних крапок (0,2 зна) і дислокаційних петель (0,5–2 зна)). Показано, що більшість дефектів є петлями Франка і мають вектор Бюргерса типу $a/3\langle 111 \rangle$. Вперше встановлено, що кореляція між еволюцією петель дислокацій при відпалі, яка починається при 1000 К, і температурними інтервалами термодесорбції, яка закінчується при 600 К, відсутня.

3. За допомогою чисельного моделювання процесів імплантації, дифузії, взаємодії з пастками і рекомбінації, та визначення термодинамічних параметрів захоплення ізотопів водню, показано, що найбільш ефективними пастками газу при дозах опромінення 0,1 – 1 зна, які утримують атоми дейтерію до $0,1 - 0,2 T_{пл}$ ($T_{пл}$ - температура плавлення), є дефекти вакансійного типу. Значення енергій зв'язку дейтерію з цими пастками

залежать від ступеня заселеності дефекту атомами дейтерію і складають 0,28 - 0,39 eV.

4. Залежно від режиму опромінення (температура, щільність потоку, сорт і енергія іонів) при флюенсах 1 – 25 зна в сталі SS316 в різних просторових і концентраційних співвідношеннях формуються дефекти типу розвиненої дислокаційної структури, вакансійних пор або газонаповнених бульбашок. Вперше встановлена кореляція між структурою, що розвивається при опроміненні, та рівнем накопичення дейтерію, і показано, що максимальний вплив на захоплення дейтерію з його утриманням до 0,35 T_{пл} мають бульбашки інертного газу.

5. Встановлено, що радіаційне зміцнення сталі SS316 є функцією дози опромінення і досягає квазінасичення при флюенсах близько 1 зна. Ефект зміцнення обумовлений консервативною природою петель Франка, що стримують рух дислокацій.

6. Вперше показано, що закріплення дислокацій, що призводить до зміцнення сталі, більш ефективно на дислокаційних петлях діаметром до 15 нм, в порівнянні з газовими бульбашками. Гелій і водень при імплантації їх до концентрацій більше 1 ат.% підсилюють зміцнення, обумовлене дислокаційною компонентою, на 20-30%. Два ці фактори - петлі Франка та гелій/водень підвищують межі міцності і плинності в 1,8 рази.

Сукупність одержаних результатів про фізичну природу захоплення водню, механізми зміцнення аустенітної сталі SS316, а також вплив на ці процеси радіаційних дефектів і імплантованого гелію становлять безпосередній інтерес не тільки для оцінки накопичення ізотопів водню і розвитку низькотемпературного окрихчення, але також є сходиною для створення фундаментальних основ взаємозв'язку механічних властивостей і радіаційно-індукованої мікроструктури матеріалів, що розвивається при різних радіаційних впливах.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити вдячність науковому керівнику доктору фізико-математичних наук Толстолицькій Галині Дмитрівні за сприяння, велику увагу, цінні поради та рекомендації при підготовці дисертації.

Автор вдячний директору ІФТТМТ професору Воєводіну В.М. за корисну дискусію і критичні зауваження за матеріалами наданої дисертації.

Автор висловлює щире подяку колективу лабораторії 14-50 за моральну підтримку при виконанні дисертаційної роботи, допомогу в проведенні експериментів.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Сунгуров Б.С., Толстолицкая Г.Д., Карпов С.А., Копанец И.Е., Ружицкий В.В., Никитин А.В., Толмачева Г.Н. Взаимодействие дейтерия с аустенитной нержавеющей сталью SS316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2015. №2(96). С. 29-34.
2. Толмачёва Г.Н., Толстолицкая Г.Д., Карпов С.А., Сунгуров Б.С., Василенко Р.Л. Применение метода наноидентирования для исследования радиационной повреждаемости стали 316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2015. №5(99). С. 168-173.
3. Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Rostova G.Y., Sungurov B.S., Tolmacheva G.N. The effect of irradiation with inert gas and hydrogen ions on nanohardness of SS316 stainless steel // Вісник ХНУ 2015. Фізика. №1137. Вип.. 23. С.66-70.
4. Karpov S.A., Kopanets I.E., Sungurov B.S., Tolstolutskaya G.D., Kalchenko A.S. Microstructure evolution and deuterium retention in SS316 steel irradiated with heavy ions, helium and hydrogen // East Eur. J. Phys 2015. Vol.2. No.4. P. 72-79.
5. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Rostova A.Yu., Tolmacheva G. N., Kopanets I. E. Hardening of SS316 Stainless Steel Caused by the Irradiation with Argon Ions // Materials Science, November 2016. Volume 52, Issue 3. P. 377–384.
6. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Ruzhytskiy V.V. Microstructure evolution and deuterium trapping in low-energy cascades after irradiation of SS316 stainless steel // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2017. №2(108). С. 36-40.
7. Sungurov B.S., Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N. Characterization of dislocation type defects formed at low-energy

deuterium irradiation of SS316 stainless steel // Вопросы атомной науки и техники 2018. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. №2(104). С. 168-173.

8. Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Никитин А.В., Карпов С.А., Ружицкий В.В., Сунгуров Б.С. Накопление ионно-имплантированного дейтерия в сталях при повышенных температурах облучения // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, сентябрь, 2012). С.87-88.

9. Г.Д. Толстолуцкая, В.Н. Воеводин, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, С.А. Карпов, А.В. Никитин, Б.С. Сунгуров. Механизмы удержания дейтерия в конструкционных сталях в условиях радиационного воздействия // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, сентябрь, 2012). С.85-87.

10. Tolstolutskaaya G.D., Karpov S.A., Sungurov B.S., Rostova G.Y., Tolmachova G.N. The effect of gas ions irradiation on microstructure evolution and radiation-induced hardening of SS316 stainless steel // Intern. Conference The Nuclear Materials (NuMat2016), Le Corum, Montpellier, France, 7–10 November 2016. Proceeding of conference. Montpellier, France, 2016. Abstract # 0275.

11. Б.С. Сунгуров, С.А. Карпов, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий. Эволюция микроструктуры и удержание дейтерия в стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII международная Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (16 – 18 ноября 2016 г.). С.15.

12. G.D. Tolstolutskaaya, S.A. Karpov, G.Y. Rostova, B.S. Sungurov, G.N. Tolmachova. Влияние облучения ионами гелия и водорода на нанотвердость стали SS316 // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна. С. 122.

13. С.А. Карпов, И.Е. Копанец, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолицкая. Закономерности радиационной повреждаемости стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна С. 119.

14. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолицкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец. Влияние дефектной микроструктуры на механические свойства и накопление водорода в стали SS316 // Материалы 12-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» 19-22 сент. 2017 г. Минск, Изд. центр БГУ 2017. С. 181-184.

15. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолицкая, С.А. Карпов, Г.Н. Толмачева, И.Е. Копанец. Роль дефектов микроструктуры и газовых примесей в радиационном упрочнении стали SS316 // XIII международная Научно-техническая конференция Молодых ученых и специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (18 – 21 октября 2017 г.). С. 66.

16. Воеводин В.Н., Неклюдов И.М. Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов. К.: Наукова думка. 2006. –374 с.

17. Зеленский В.Ф. Неклюдов И.М., Черняева Т.П. Радиационные дефекты и набухание металлов. К.: Наукова думка. 1988. –296 с.

18. Юхимчук А.А. Актуальные задачи тематики «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез 2009. № 3. С. 49-55.

19. Lässer R., Baluc N., Boutard J.-L. et al. Structural Materials for DEMO: Development, Testing and Modelling. Report on 24th SOFT, 11—15 September, 2006. Warsaw, Poland.

20. Кулабухова Н.А. Исследование процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – АлтГТУ. 2014. г. Барнаул. С. 23.

21. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник для машиностроительных вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение. 1980. – 493 с.
22. Приданцев М.В., Талов Н.П., Левин Ф.Л. Высокопрочные аустенитные стали. М.: Металлургия. 1969. – 248 с.
23. Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия. 1982. – 400 с.
24. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали / М.: Металлургия. 1976. – 798 с.
25. Schaeffler M. Constitution diagram for stainless steel weld metal // Metal Progress. 1949. № 56. P. 680-681.
26. Малинов Л.С., Коноп В.И., Соколов К.Н. Связь между параметрами распада аустенита при деформации и механическими свойствами хромомарганцевых нестабильных сталей // Изв. АН СССР. Металлы. 1977. № 6. С. 110–114.
27. Вахонина К.Д. Влияние деформационных обработок на структуру, механические и служебные свойства метастабильных аустенитных сталей на Fe-Cr-Ni-основе. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – УрФУ, Екатеринбург. 2016. – 26с.
28. Rhodes C., Thompson A. The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels // Met. Trans. 1977. Vol. 8. P. 1901-1906.
29. Carter TJ, Cornish LA. Hydrogen in metals. Eng. Fail. Anal. 2001. №8(2). P. 113-121.
30. Взаимодействие водорода с металлами // Под. ред. Захарова А.П. М.: Наука. 1987. С. 296.
31. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов / М.: Металлургия. 1985. С. 216.
32. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. Volume 2: Mechanisms, modelling and future developments// Edited by Richard P. Gangloff and Brian P. Somerday. Woodhead Publishing Limited. 2012. P. 500.

33. Oriani R.A. Hydrogen embrittlement of steel // *Mat. Sci.* 1978. Vol.8. P. 327-357.
34. Беркман И.Н. Феноменологическое описание диффузии в дефектных среда // *Взаимодействие водорода с металлами*. Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука. 1987. С. 296.
35. Goltsov V.A. Fundamentals of hydrogen treatment of materials // *Progress in hydrogen treatment of materials*. V.A. Goltsov (Ed.), Donetsk. 2001. P. 541.
36. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов / М.: Наука. 1985. С. 232.
37. Галактионова Н.А. Водород в металлах / М.: Metallurgizdat. 1958. С. 157.
38. Барьяхтар В.Г., Буравлев Ю.М., Милославский А.Г., Кушнир М.П.. Водород в диффузионных процессах химико-термической обработки металлов и сплавов // *Наукова думка*. 1999. С. 256.
39. Карпенко Г.В., Литвин А.К., Ткачев В.И., Сашко А.И. К вопросу о механизме водородной хрупкости // *Физико-химическая механика материалов*. 1973. Т. 9. № 4. С. 6-12.
40. Карпов В.Ю., Толстенко А.В. Эффект аномальной спонтанной деформации металлов в присутствии водорода // *Металлургия и коксохимия*, Киев. 1987. № 2. С. 105-107.
41. Мороз Л.С., Чечулин Б.Б. Водородная хрупкость металлов / М.: Metallurgiya. 1967. – С. 256.
42. Панин В.Е., Гриняев Ю.В., Данилов В.И. Структурные уровни пластической деформации и разрушения// *Наука*, Новосибирск. 1990. С. 255.
43. Troiano A.R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals // *Trans. Amer. Soc. for Metals*. 1960. Vol. L-II. P. 54-80.
44. Cornet M., Talbot S. Present ideals about mechanisms of hydrogen embrittlement of iron and ferrous alloys // *Met. Sci.* 1978. № 6. P. 335-339.
45. Писарев А.А. Взаимодействие водорода с дефектами в металлах// *Атомная энергия*. 1987. Т. 62. Вып. 2. С. 109–118.

46. Писарев А.А., Огородникова О.В. Расчет термодесорбционных спектров в двухстадийной модели газовыделения ионно-внедренного водорода // Изв. академии наук. Сер. Физическая. 1994. Т. 58. № 3. С. 151–157.
47. Шашкова Л.В. Фрактально-синергетические аспекты локальной микроповреждаемости и разрушения диффузионно-активированной водородом стали. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. 2014. Москва. С. 336.
48. Водород в металлах. Под ред. Алефельда Г., Фелькля Ф. / М.: Мир. 1981. Т. 1. 476 с.
49. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // УФН. 2003. Т. 173. № 10. С. 1107-1129.
50. Максимов Е.Г., Панкратов О.А. Водород в металлах // УФН. 1975. Т. 118. Вып. 3. С. 385-412.
51. Birnbaum H.K. Internal friction and ultrasonic attenuation in solids // Proc. 6-th Int. Conf. «Hydrogen in BCC metals», Tokyo. 1977. P. 73-79.
52. Corham-Barger E. Quantum mechanical theory of hydrogen diffusion // Phys. Rev Lett. 1976. V. 37. P. 146-150.
53. Thompson A.W., Bernstein I.M. (Ed.) Effect of hydrogen on behavior of metals / ASME (American Society of Mechanical Engineers). 1976. №. 1. 710 p.
54. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Фазовые превращения водорода в металлах / М.: ИАЭ, 1978. – 80 с.
55. Seeger A. On the location of positive muons and solute hydrogen atoms in alpha iron // Phys. Lett. 1976. V. 58A. № 2. P. 137-138.
56. Minot C., Demangeat C. Hydrogen in iron, vanadium and FeV: heat of formation, lattice location and hydrogen-metal bond // J. Less Common metals. 1987. V. 130. P. 285-291.
57. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов / М.: Metallurgia. 1982. 232 с.

58. Солнцев Ю.П., Замятин М.М., Ежов А.А. Оценка склонности к хрупкому разрушению конструкционных сталей, предназначенных для работы в изделиях больших сечений // Физико-химическая механика материалов. 1980. С. 46-48.

59. Farrell G., Donnelly S.E. Thermal desorption and bombardment-induced release of deuterium implanted into stainless steels at low energy // J. Nucl. Mater. 1978. V. 76/77. P. 322-327.

60. Wilson K.L., Baskes M.I. Deuterium trapping in irradiated 316 stainless steel // J. Nucl. Mater. 1978. V. 76/77. P. 291-297.

61. Myers S.M. Trapping and Surface Recombination of Deuterium in Fusion Reactor Metals // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. V. 30, №2. P. 1175-1178.

62. A.E. Pontau, M.I. Baskes, K.L. Wilson et al. Deuterium retention in helium-damaged stainless steel: Detrapping energy // J. Nucl. Mater. 1982. V. 111/112. – P. 651-653.

63. Wilson K.L., Baskes M.I. Thermal desorption of deuterium-implanted stainless steel // J. Nucl. Mater. 1978. V. 74. P. 179-184.

64. Bohdanský J., Wilson K.L., Pontau A.E. Combined depth profiling and thermal desorption of implanted deuterium in 304LN stainless steel // J. Nucl. Mater. 1980. V. 93/94. Part 2. P. 594-600.

65. Yoshida N., Ashizuka N., Fujiwara T. Radiation damage and deuterium trapping in deuterium ion irradiated austenitic stainless steel // J. Nucl. Mater. 1988. V. 155/157, Part 1. P. 775-780.

66. Thomas G.J., Wilson K.L. Microstructure of low energy deuterium implanted stainless steel // J. Nucl. Mater. 1978. V. 76/77. P. 332-336.

67. Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. Microstructural evolution in molybdenum during hydrogen ion implantation with energies comparable to the boundary plasma // J. Nucl. Mater. 1994. V. 212-215. P. 1426-1430.

68. Sakamoto R., Muroga T., Yoshida N. Microstructural evolution induced by low energy hydrogen ion irradiation in tungsten // J. Nucl. Mater. 1995. V. 220-222. P. 819-822.

69. Yoshida N., Yasukawa M., Muroga T. Evolution of microstructure in nickel by low-energy deuterium ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 205. P. 385-393.
70. Fukui M., Sakamoto R., Araki K., Fujiwara T., Muroga T., Yoshida N. In situ observation of low energy hydrogen ion irradiation damage in copper // *J. Nucl. Mater.* 1995. V. 220-222. P. 810-814.
71. Yoshida N., Sakamoto R. Damage accumulation under low energy hydrogen ion irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1997. V.251. P. 284-290.
72. <http://www.srim.org/>. Version – SRIM-2006.02.
73. Максимов Е.Г., Панкратов О.А. Водород в металлах // *Успехи физических наук.* 1999. Т.116. №3. С. 385-410.
74. Erents K., Mc Cracken G.M. Trapping and re-emission of fast deuterium ions from nickel // *Journal of Physics D: Applied Physics.* - 1969. - Vol. 2. P. 1397-1405.
75. Писарев А.А., Цыплаков В.Н. Параметры захвата ионов дейтерия в молибдене // *Атомная энергия.* 1984. Т. 57. № 2. С. 104-108.
76. Venezuela J., Liu Q., Zhang M., Zhou Q., Atrens A. A review of hydrogen embrittlement of martensitic advanced high-strength steels // *Corros. Rev.* 2014. №34. P.153-186.
77. Norskov J.K., Besenbacher F., Bottiger J. Interaction of Hydrogen with Defects in Metals: Interplay between Theory and Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 49. P. 1420-1423.
78. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S.M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel // *Journal of Applied Physics.* 1982. Vol. 53. P. 3536-3546.
79. Гольцов В.А. Способ упрочнения гидридообразующих металлов и сплавов // *Физика твердого тела.* 1985. №15. С. 23-28.
80. Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E. Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe // *Journal of Applied Physics.* 1979. Vol. 50. P. 5710-5719.
81. Danielou R., Fontenille J., Ligeon E. Channeling studies of deuterium: Defect interactions in vanadium // *Journal of Applied Physics.* 1984. Vol. 55. P. 871-876.

82. Myers S.M., Nordlander P., Besenbacher F. Theoretical examination of the trapping of ion-implanted hydrogen in metals // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. №2. P. 854-863.
83. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of Dislocations* // McGraw-Hill, New York 1968. 600 c.
84. Tien J., Thompson A.W., Bernstein I.M., Richards R.J. Hydrogen transport by dislocations // *Metall Trans A* 1976. P. 821-829.
85. Louthan Jr.M.R. Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst // *J. Fail Anal and Preven* 2008. P. 289-307.
86. Laurent JP, Lapasset G, Aucoeur M, Lacombe P. The Use of High Resolution Autogadiography in Studying Hydrogen Embrittlement. In: Bernstein IM, Thompson AW, editors. *Hydrogen in Metals*. American Society for Metals, Metals Park, OH 1974. P. 559-574.
87. Yamaguchi M, Ebihara K, Itakura M, Kadoyoshi T, Suzudo T, Kaburaki H. First-Principles Study on the Grain Boundary Embrittlement of Metals by Solute Segregation: Part II. Metal (Fe, Al, Cu)-Hydrogen (H) Systems. *Metall Mater Trans A* 2011. V. 42(2). P. 330-339.
88. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Metall Trans A*. 1980. V. 11. P. 861 - 890.
89. Choo WY, Lee JY. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron. *Metall Trans* 1982. V. 13A. P. 135-140.
90. Fukushima H, Birnbaum HK. Surface and grain boundary segregation of deuterium in nickel. *Acta Metall* 1984. V. 32(6). P. 851-859.
91. Gibala R., Kumnick A.J. Hydrogen trapping in iron and steel. In: Hehemann RF, Gibala R., editors. *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*. A Troiano Festschrift ASM, Ohio 1985. P. 61-77.
92. Szost B.A., Rivera-Diaz-del-Castillo P. Unveiling the nature of hydrogen embrittlement in bearing steels employing a new technique. *Scripta Mater* 2013. V. 68(7). P. 467-470.

93. Spencer G.L., Duquette D.J. The role of vanadium carbide traps in reducing the hydrogen embrittlement susceptibility of high strength alloy steels // Tech. Report ARCCB-TR-98016 1998. P. 1-27. Retrieved July 11, 2014 from <http://oai.dtic.mil/>.
94. Hagihara Y., Shobu T., Hisamori N., Suzuki H., Takai K., Hirai K. Delayed Fracture Using CSRT and Hydrogen Trapping Characteristics of V-bearing High-strength Steel // ISIJ Int 2012. V. 52(2). P. 298-306.
95. Pressouyre G.M. A classification of hydrogen traps in steel // Metall Trans A 1979. V.10(10). P. 1571-1573.
96. Lee S.M., Lee J.Y. The effect of the interface character of TiC particles on hydrogen trapping in steel // Acta Metall 1987. V. 35. P. 2695-2700.
97. Wei F.G., Tsuzaki K. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel // Metall Mater Trans A 2006. V. 37(2). P. 331-353.
98. Hickel T., Nazarov R., McEniry E.J., Leyson G., Grabowski B., Neugebauer J. Ab Initio Based Understanding of the Segregation and Diffusion Mechanisms of Hydrogen in Steels // JOM 2014. V.66(8). P. 1399-1405.
99. Takahashi J., Kawakami K., Kobayashi Y., Tarui T. The first direct observation of hydrogen trapping sites in TiC precipitation-hardening steel through atom probe tomography // Scripta Mater 2010. V. 63(3). P. 261-264.
100. Takahashi J., Kawakami K., Tarui T. Direct observation of hydrogen-trapping sites in vanadium carbide precipitation steel by atom probe tomography // Scripta Mater 2012. V. 67(2). P. 213-216.
101. Tolstolutskaya G.D., Ruzhytskiy V.V., Kopanetz I.E., Karpov S.A., Bryk V.V., Voyevodin V.N., Garner F.A.. Displacement and helium-induced enhancement of hydrogen and deuterium retention in ion-irradiated 18Cr10NiTi stainless steel // J. Nucl. Mater. 2006. V. 356. P. 136-142.
102. Hayward E., Deo C., Energetics of small hydrogenevacancy clusters in bcc iron // J. Phys. Condens. Mat. 2011. V. 23. P. 425-402.
103. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in MeH alloys and some of its consequences: a review // J. Alloy. Compd. 2003. V. 356-357. P. 263-269.

104. Sugimoto H., Fukai Y. Hydrogen-induced superabundant vacancy formation in bcc Fe: Monte Carlo simulation // *Acta Mater.* 2014. V. 67. P. 418-429.
105. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, Y. Katayama, R. Iizuka, T. Sato, M. Matsuo, S.I. Orimo, K. Aoki. Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron // *Nat. Comm.* 2014. V.5. P. 50-63.
106. Brimbal D., Miro, de Castro V., Poissonnet S., Trocellier P., Serruys Y., Beck L. Application of Raman spectroscopy to the study of hydrogen in an ion irradiated oxide-dispersion strengthened Fe-12Cr steel // *J. Nucl. Mater* 2014. V. 447(1-3). P. 179-182.
107. Koch S.G., Lavrov E.V., Weber J. Towards understanding the hydrogen molecule in ZnO // *Phys. Rev.* 2014. V. 90. P. 205-212.
108. Van de Walle C.G., Goss J.P. Energetics and vibrational frequencies of interstitial H₂ molecules in semiconductors // *Mat. Sci. Eng. B* 1999. V. 58(1-2) P. 17-23.
109. Hayward E., Hayward R., Chu-Chun Fu. Predicting distinct regimes of hydrogen behavior at nano-cavities in metals // *J. Nucl. Mater.* 2016. V.476. P. 36-44.
110. Бендиков В.И., Карпов С.А., Ружицкий В.В. Численное моделирование термодесорбционных спектров водорода, имплантированного в металлы // Харьков ННЦ ХФТИ 2003. С. 16. (Препринт / Нац. науч. центр "Харьк. физ.-техн. ин-т"; ХФТИ 2003).
111. Толстолуцкая Г.Д., Неклюдов И.М., Ружицкий В.В., Копанец И.Е., Бендиков В.И., Карпов С.А. Особенности распределения в нержавеющей стали X18H10T и 15X2НМФА ионно-имплантированного дейтерия // *Вестник БГУ* 2001. №1. С. 50-54.
112. Карпов С.А., Ружицкий В.В., Неклюдов И.М., Бендиков В.И., Толстолуцкая Г.Д. Параметры захвата и термоактивированного выхода дейтерия, ионно-имплантированного в сталь X18H10T // *Металлофизика и новейшие технологии* 2004. №12. С. 1661-1670.

113. Карпов С.А., Копанец И.Е., Неклюдов И.М., Ружицкий В.В., Толстолицкая Г.Д. Исследование захвата дейтерия в нержавеющей стали 06X18H10, 08X18H10T и 12X18H10T // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» 2005. №3(86). С. 176-178.

114. Ружицкий В.В., Толстолицкая Г.Д., Карпов С.О., Копанец И.Е., Малик Г.М. Накоплення водню і його вплив на мікроструктуру і механічні властивості сталі X18H10T // Фізико-хімічна механіка матеріалів 2007. №5. С. 117-121.

115. Карпов С.А., Ружицкий В.В., Толстолицкая Г.Д. Влияние пассивирующей пленки на удержание ионно-имплантированного дейтерия в нержавеющей стали типа 18-8 // Альтернативная энергетика и экология 2007. №6. С. 44-49.

116. Fofanov D. Materials in atom power // Deutsche Edelstahlwerke GmbH. 2018. <https://www.dew-stahl.com>.

117. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой / М.: Физматлит 2007. 301 с.

118. Паршина А.М., Неклюдова И.М., Камышанченко Н.В. Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение / БГУ 1998. 378 с.

119. Толстолицкая Г.Д., Ружицкий В.В., Копанец И.Е., Воеводин В.Н., Никитин А.В., Карпов С.А., Макиенко А.А., Слюсаренко Т.М. Ускорительный комплекс для изучения поведения гелия и водорода в условиях генерации радиационных дефектов // ВАНТ 2010. №1. С. 135-140.

120. Карпов С.А., Копанец И.Е., Неклюдов И.М., Ружицкий В.В., Толстолицкая Г.Д. Сочетание метода ядерных реакций, термодесорбционной спектроскопии и двухпучкового облучения при исследовании поведения гелия и водорода в конструкционных материалах // Труды XIV Международного совещания «Радиационная физика твердого тела» г. Севастополь, 5-10 июля 2004 г. С. 592-596.

121. Scherzer V.M.U., Bay H.L., Behrisch R., Borgesen B., Roth J. Depth profiling of helium in Ni and Nb, comparison of different methods // Nucl. Instrum. Methods 1978. V. 157. P. 75–81.
122. Жуков А.И., Толстолуцкая Г.Д., Рыбалко В.Ф., Копанец И.Е., Верхоробин Л.Ф. 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.
123. Карпов С.А. Процессы термоактивированного переноса водорода в конструкционных сталях. – Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – ННЦ ХФТИ, Харьков 2008. С. 22.
124. McNabb A., Foster P.K. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // Trans. Met. Soc. AIME 1963. V.227. P. 618-627.
125. Baskes M.I. A calculation of the surface recombination rate constant for hydrogen isotopes on metals // J. Nucl. Mater. 1980. V. 92. P. 318-324.
126. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках (Обзор) // Физика твердого тела 2008. Том 50. Вып. 12. С. 2113-2143.
127. Головин Ю., Самодуров А., Шиндяпин В. Наноиндентирование – универсальный подход к характеристике механических свойств материалов в наномасштабе // Наноиндустрия 2009. С. 2-5.
128. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / М.: Машиностроение 2007. 496 с.
129. Дуб С.Н., Бражкин В.В., Новиков Н.В., Толмачева Г.Н., Литвин П.М., Литягина Л.М., Дюжева Т.И. Сравнительные исследования механических свойств монокристаллов стишовита и сапфира методом наноиндентирования // Сверхтвердые материалы 2010. № 6. С. 55-67.
130. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. 1992. V. 7-6. P. 1564-1583.

131. Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. № 1. P. 3-20.

132. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., Bryk V.V., Vasilenko R.L., Ovcharenko V.D., Reshetnyak E.N., Tolmachova G.N., V'yugov P.N. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air // *J. Nucl. Mater* 2015. V. 465. P. 400-406.

133. Pharr, G.M., Herbert E.G., Gao H. The indentation size effect: A critical examination of experimental observations and mechanistic interpretations // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2010. №. 40. P. 271-292.

134. Мильман Ю.В., Голубенко А.А., Дуб С.Н. Определение нанотвердости при фиксированном размере отпечатка твердости для устранения масштабного фактора // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* 2015. №2(96) С. 171-177.

135. Brown L.M. Transition from laminar to rotational motion in plasticity // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1997. V. 355. № 1731. P. 1979-1990.

136. Kasada R. A new approach to evaluate irradiation hardening of ion-irradiated ferritic alloys by nano-indentation techniques // *Fusion Engineering and Design* 2011. V. 86. P. 2658–2661.

137. Zhang H., Zhang C., Yang Y., Meng Y., Jang J., Kimura A. Irradiation hardening of ODS ferritic steels under helium implantation and heavy-ion irradiation // *Journal of Nuclear Materials* 2014. V. 455. P. 349–353.

138. McElhaney K.W., Vlassak J.J., Nix W.D. Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* 1998. V. 13. № 5. P. 1300-1306.

139. Brown L.M. Comment on “Nanohardness of high purity Cu single crystals” // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 2.

140. Nix W.D., Gao H.J. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity // *J. Mech. Phys. Solid* 1998. V. 46. P.411–425.

141. Fleck N.A., Hutchinson J.W. A phenomeno-logical theory for strain gradient effects in plasticity // *J. Mech. Phys. Solids* 1993. V. 41. P. 1825-1857.
142. Feng X., Huang Y., Hwang K-C. Size effects in nanoindentation// *Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices* // eds. F. Yang, J.C.M. Li. New York, Springer 2008. Chap. 2. P. 49-70.
143. Dayal P., Bhattacharyya D., Mook W.M. Effect of double ion implantation and irradiation by Ar and He ions on nano-indentation hardness of metallic alloys // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 438. P. 108-115.
144. Manika I., Maniks J. Effect of substrate hardness and film structure on indentation depth criteria for film hardness testing // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2008. V.41. №7. P. 100 – 110.
145. Неклюдов И.М., Толстолуцкая Г.Д. Гелий и водород в конструкционных материалах // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* 2003. № 3(83). С. 3-14.
146. Stoller R.E., Toloczko M.B., Was G.S., Certain A.G., Dwaraknath S., Garner F.A. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure // *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B* 2013. V. 310. P. 75-80.
147. ASTM E521-96. 2009. ASTM.
148. Thomas E.W., Petrov I.G., Braun M. Recombination and reemission of deuterium implanted in stainless steel // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. P. 6365-6371.
149. Voyevodin V.N., Karpov S.A., Kopanets I.E., Ruzhytskyi V.V., Tolstolutskaya G.D., Garner F.A. Influence of displacement damage on deuterium and helium retention in austenitic and ferritic-martensitic alloys considered for ADS service // *J. Nucl. Mater.* 2016. V.468. P. 274-280.
150. Atrens, N.F. Fiore, K. Miura. Dislocation damping and hydrogen pinning in austenitic stainless steels // *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48, №. 10. P. 4247-4251.
151. Myers S.M., Nordlander P., Besenbacher F. Theoretical examination of the trapping of ion implanted hydrogen in metals // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 2. P. 854-863.

152. Gao J., Du Y., Ohnuki S., Wan F. Evolution of dislocation loops in annealed iron pre-irradiated // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 481. P. 81-87.
153. Eyre B. Electron microscopy studies of point defect clusters in metals // *Metal Science* 1978. №. 14. P. 35—49.
154. Silcock J.M., Tunstall W.J. Partial dislocations associated with NbC precipitation in austenitic stainless steels // *Phil. Mag.* 1964. V. 10. P. 361-389.
155. Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций // Москва, Издательство «Мир» 1968. 428 с.
156. Zinkle S.J., Maziasz P.J., Stoller R.E. Dose dependence of the microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steel // *Journal of Nuclear Materials* 1993. V. 206. P. 266-286.
157. Bruemmer S.M., Simonen E.P., Scott P.M., Andresen P.L., Was G.S., Nelson J.L. Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals // *Journal of Nuclear Materials* 1999. V. 274. P. 299-314.
158. Maziasz P.J. Overview of microstructural evolution in neutron-irradiated austenitic stainless steels // *Journal of Nuclear Materials* 1993. V. 205. P. 118-145.
159. Kiritani M. Microstructure evolution during irradiation // *Journal of Nuclear Materials* 1994. V. 216. P. 220-264.
160. Edwards D.J., Simonen E.P., Bruemmer S.M. // *Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*, edited by S.M. Bruemmer, P. Ford, and G. Was. The Minerals, Metals and Materials Society, Pennsylvania 1999. P. 1007.
161. Bastien F. Effect of hydrogen on the deformation and fracture of iron and steel in simple tension // *American Society for Metals* 1951. P. 535-552.
162. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С.. Водород и несовершенства структуры металла / М.: Металлургия 1979. 221 с.
163. Керр К.. Теория диффузии водорода в металлах: сб. трудов «Водород в металлах» // под редакцией Г. Алефельда и И. Фелькля. М.: Мир 1981. Т. 1. С. 238-273.

164. Hirth J.P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // *Met. Trans.* 1980. V.11. № 6. P. 861-890.
165. Kikuta V., Sugimoto K., Ochiai S. Hydrogen - dislocation interaction and its parallelism with hydrogen embrittlement // *Trans. Iron and Steel. Inst. Jap.* 1975. V. 15. P. 87-94.
166. Барьяхтар В.Г., Зароченцев Е.В., Колесников В.В. Влияние водорода на модули всестороннего сжатия переходных 3d-металлов // *ФТТ* 1990. Т. 32. № 8. С. 2449-2455.
167. Tabata T. Direct Observation of the Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Iron // *Bull. Jap. Inst. Met.* 1985. V. 24. № 6. P. 458-493.
168. Ono K., Miyamoto M., Arakawa K., Matsumoto S., Kudo F. Effects of precipitated helium, deuterium or alloy elements on glissile motion of dislocation loops in Fe-9Cr-2W ferritic alloy // *J. Nucl. Mater.* 2014. V. 455. Issues 1-3. P. 162-166.
169. Ono K., Miyamoto M., Kudo F. Release of deuterium from irradiation damage in Fe-9Cr-2W ferritic alloy irradiated with deuterium ions // *Journal of Nuclear Materials* 2014. Vol. 452. Issues 1-3. P. 46-50.
170. Myers S.M., Richards P.M., Wampler W.R. Ion-beam studies of hydrogen-metal interaction // *J. Nucl. Mater.* 1989. V. 165. P. 9-64.
171. Garner F. A., Oliver B. M., Greenwood L. R. Generation and Retention of Helium and Hydrogen in Austenitic Steels Irradiated in a Variety of LWR and Test Reactor Spectral Environments // *Ninth International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, Tahoe* 2001. P. 54-72.
172. Гуляев А.П. *Металловедение*// М.: *Металлургия* 1986. 544 с.
173. Farrell G., Donnelly S.E. Thermal desorption and bombardment-induced release of deuterium implanted into stainless steels at low energy // *J. Nucl. Mater.* 1978. Vol. 76/77. P.322-327.
174. Bugeat J.P., Chami A.C., Ligeon E. A study of hydrogen implanted in aluminium // *Phys. Lett. A.* 1976. Vol. 58. № 2. P.127-130.

175. Myers S.M. Trapping and Surface Recombination of Deuterium in Fusion Reactor Metals // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. Vol. 30. №2. P. 1175-1178.
176. Baskes M.I., Melius C.F., Wilson W.D. Hydrogen effects in metals. Ed. I.M. Bernstein / N.Y.: Met. Soc. AIME. 1981. P. 67-75.
177. Longhurst G.R., Holland D.F., Jones J.L., Merrill B.J. TMAP4 user's Manual // Idaho National Engineering Laboratory 1992. EGG-FSP-10315.
178. Birtcher R.C., Averbach R.S., Blewitt T.H. Saturation behavior of cascade damage production using fission fragment and ion irradiations // J. Nucl. Mater. 1978. V. 75. № 1. P. 167-176.
179. Ullmaier H. The influence of helium on the bulk properties of fusion reactor structural materials // Nuclear fusion 1984. Vol. 24. P.1039-1083.
180. Gadalla A.A., Jäger W., Ehrhart P. TEM investigation of the microstructural evolution during mev helium implantation in copper // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 137. P.73-76.
181. Tolstolutskaya G.D., Rushytskiy V.V., Kopanets I.E., Karpov S.A., Bryk V.V., Voyevodin V.N., Garner F.A. Displacement and helium-induced enhancement of hydrogen and deuterium retention in ion-irradiated 18Cr10NiTi stainless steel // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 356. P.136-142.
182. Borodin O.V., Bryk V.V., Kalchenko A.S., Melnichenko V.V., Voyevodin V.N., Garner F.A. Synergistic effects of helium and hydrogen on self-ion-induced swelling of austenitic 18Cr10NiTi stainless steel // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 442. P. 817-820.
183. Wang P., Li Y., Liu J., Zhang G., Ma R., Zhu P., Qiu C., Xu T. A study of helium trapping, bubble structures and helium migration in type 316L stainless steel under helium implantation // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 169. P.167-172.
184. Katoh Y., Ando M., and Kohyama A. Radiation and helium effects on microstructures nanoindentation properties and deformation behavior in ferrous alloys // J. Nucl. Mater. 2003. V. 323. P. 251–262.
185. <http://www.astm.org/Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications /A240.htm>

186. Liu X. Evaluation of radiation hardening in ion-irradiated Fe based alloys by nanoindentation // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 444. Issue 1-3. P. 1-6.
187. Huang H.F., Li D.H., Li J.J., Liu R.D., Lei G.H. Nanostructure variations and their effects on mechanical strength of Ni-17Mo-7Cr alloy under xenon ion irradiation // *Mater. Trans.* 2014. V. 55. P. 1243-1247.
188. Hunn J.D., Lee E.H., Byun T.S., Mansur L.K. Helium and hydrogen induced hardening in 316LN stainless steel // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 282. P. 131–136.
189. Lee E.H., Hunn J.D., Hashimoto N., Mansur L.K. Hardness and defect structures in EC316LN austenitic alloy irradiated under a simulated spallation neutron source environment using triple ion-beams // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 278. P. 266-272.
190. Kang S.K., Kim J.Y., Park C.P., Kim H.U., Kwon D. Conventional Vickers and true instrumented indentation hardness determined by instrumented indentation tests // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 337–343.
191. Takayama Y., Kasada R., Sakamoto Y. Nanoindentation hardness and its extrapolation to bulk-equivalent hardness of F82H steels after single- and dual-ion beam irradiation // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 442. P. 23-27.
192. G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto, K. Sun, A.M. Monterrosa, S.A. Maloy, O. Anderoglu, B.H. Sencer, M. Hackett. Emulation of reactor irradiation damage using ion beams // *Scr. Mater.* 88 (2014) P. 33–36.
193. Was G.S. Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle // *Journal of Nuclear Materials* 2002. V. 300. P. 198–216.
194. Lee E.H., Byun T.S., Hunn J.D., Farrell K., Mansur L.K. Origin of hardening and deformation mechanisms in irradiated 316 LN austenitic stainless steel // *Journal of Nuclear Materials* 2000. V. 296. P. 266-272.
195. Bacon D.J., Osetsky Y.N. The atomic-scale modeling of dislocation-obstacle interactions in irradiated metals // *JOM* 2007. V. 59. P. 40 – 45.

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДІСЕРТАЦІЇ

Список публікацій, у яких опубліковано основні результати дисертації:

1. Сунгуров Б.С., Толстолицкая Г.Д., Карпов С.А., Копанец И.Е., Ружицкий В.В., Никитин А.В., Толмачева Г.Н. Взаимодействие дейтерия с аустенитной нержавеющей сталью SS316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2015. №2(96), С. 29-34.
2. Толмачёва Г.Н., Толстолицкая Г.Д., Карпов С.А., Сунгуров Б.С., Василенко Р.Л. Применение метода наноидентирования для исследования радиационной повреждаемости стали 316 // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2015. №5(99), С. 168-173.
3. Tolstolutskaya G.D., Karpov S.A., Rostova G.Y., Sungurov B.S., Tolmachova G.N. The effect of irradiation with inert gas and hydrogen ions on nanohardness of SS316 stainless steel // 2015. Вісник ХНУ. Фізика. №1137. Вип. 23. С.66-70.
4. Karpov S.A., Kopanets I.E., Sungurov B.S., Tolstolutskaya G.D., Kalchenko A.S. Microstructure evolution and deuterium retention in SS316 steel irradiated with heavy ions, helium and hydrogen // East Eur. J. Phys. Vol.2. No.4 (2015) P.72-79.
5. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Rostova A.Yu., Tolmacheva G. N., Kopanets I. E. Hardening of SS316 Stainless Steel Caused by the Irradiation with Argon Ions // Materials Science, November 2016, Volume 52, Issue 3, P 377–384.
6. Karpov S.A., Tolstolutskaya G.D., Sungurov B.S., Ruzhytskiy V.V. Microstructure evolution and deuterium trapping in low-energy cascades after irradiation of SS316 stainless steel // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2017. №2(108), С. 36-40.

7. Sungurov B.S., Tolstolutsкая G.D., Karpov S.A., Ruzhytskiy V.V., Voyevodin V.N. Characterization of dislocation type defects formed at low-energy deuterium irradiation of SS316 stainless steel // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение 2018. №2(114), С. 8-12.

Список публікацій, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

8. Толстолуцкая Г.Д., Копанец И.Е., Никитин А.В., Карпов С.А., Ружицкий В.В., Сунгуров Б.С. Накопление ионно-имплантированного дейтерия в сталях при повышенных температурах облучения // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, сентябрь, 2012). С.87-88 (доповідач).

9. Г.Д. Толстолуцкая, В.Н. Воеводин, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий, С.А. Карпов, А.В. Никитин, Б.С. Сунгуров. Механизмы удержания дейтерия в конструкционных сталях в условиях радиационного воздействия // Труды XX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, сентябрь, 2012). С.85-87 (доповідач).

10. Tolstolutsкая G.D., Karpov S.A., Sungurov B.S., Rostova G.Y., Tolmachova G.N. The effect of gas ions irradiation on microstructure evolution and radiation-induced hardening of SS316 stainless steel // Intern. Conference The Nuclear Materials (NuMat2016), Le Corum, Montpellier, France, 7–10 November 2016. Proceeding of conference. Montpellier, France, 2016. Abstract # 0275 (участь в обговоренні).

11. Б.С. Сунгуров, С.А. Карпов, Г.Д. Толстолуцкая, И.Е. Копанец, В.В. Ружицкий. Эволюция микроструктуры и удержание дейтерия в стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII международная Научно-техническая конференция молодых ученых и

специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (16 – 18 ноября 2016 г.). С.15 (доповідач).

12. G.D. Tolstolutskaaya, S.A. Karпов, G.Y. Rostova, B.S. Sungurov, G.N. Tolmachova. Влияние облучения ионами гелия и водорода на нанотвердость стали SS316 // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна. С. 122 (доповідач).

13. С.А. Карпов, И.Е. Копанец, Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая. Закономерности радиационной повреждаемости стали SS316 при облучении тяжелыми ионами, гелием и водородом // XII Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах» (1-4 грудня 2015 року) ХНУ ім. В.Н. Каразіна С. 119 (доповідач).

14. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, В.В. Ружицкий, И.Е. Копанец. Влияние дефектной микроструктуры на механические свойства и накопление водорода в стали SS316 // Материалы 12-й Международ. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» 19-22 сент. 2017 г. Минск, Изд. центр БГУ 2017. С. 181-184 (участь в обговоренні).

15. Б.С. Сунгуров, Г.Д. Толстолуцкая, С.А. Карпов, Г.Н. Толмачева, И.Е. Копанец. Роль дефектов микроструктуры и газовых примесей в радиационном упрочнении стали SS316 // XIII международная Научно-техническая конференция Молодых ученых и специалистов «Проблемы современной ядерной энергетики» г. Харьков, Украина (18 – 21 октября 2017 г.). С. 66 (доповідач).