

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СТАЛИ X18H10T, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ДЕЙТЕРИЯ. ЧАСТЬ 2. ОБЛУЧЕНИЕ ПРИ 100 К

А. Н. Морозов¹, В. И. Журба¹, И. М. Неклюдов¹, А. В. Мац¹,
А. Д. Рудь², Н. А. Черняк¹, В. А. Проголаева¹

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина

²Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
morozov@kpt.kharkov.ua

Изучены спектры термодесорбции дейтерия из образцов аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, предварительно имплантированных ионами дейтерия в интервале доз $3 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18} \text{D/cm}^2$ при температуре 100 К. Кинетика развития структурных превращений в имплантационном слое стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации имплантированного дейтерия. При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T дейтерием с помощью ионной имплантации происходят структурно-фазовые изменения в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. Предельно достижимая концентрация дейтерия в стали составляет $C = 1$ (ат.Д/ат.мет. = 1/1). Увеличение концентрации дейтерия до $C \leq 0,5$ приводит к формированию молекул дейтерия в кристаллической структуре, в дополнение к твердому раствору дейтерия в стали. При достижении концентрации дейтерия $C \approx 0,5$ присутствие молекул дейтерия вызывает процесс сдвигового мартенситного структурного превращения в стали. При этом формируются характерные для мартенситных превращений полосы, кристаллическая структура ОЦК и ферромагнитная фаза. Помимо этого при концентрациях $C \geq 0,5$ в стали образуются две гидридные фазы, температура распада которых 240 К и 275 К. Гидридные фазы формируются в образовавшейся в результате мартенситного структурного превращения ОЦК структуре стали.

1. Введение

Изучение закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами в широком диапазоне температур и давлений, по-прежнему, является актуальной задачей физического материаловедения как с научной, так и прикладной точек зрения [1–9]. Накопление водорода в конструкционных и функциональных материалах является чрезвычайно опасным явлением, которое ведет к водородной деградации материалов и возможным непредвиденным разрушениям оборудования [10–14]. Деградация материалов усиливается вследствие взаимодействия водорода со всем спектром дефектов кристаллической структуры твердого тела: примесями внедрения и замещения, вакансия-

ми и их комплексами, дислокациями и их скоплениями, границами субзерен и зерен, фазовыми составляющими и т. д. [11, 15, 16].

Температурные, механические, радиационные и имплантационные влияния вызывают в металлах, сплавах и сталях дополнительные перманентные структурные изменения: индуцированные фазовые превращения, увеличение плотности дислокаций и вакансий, образование пор. Все это усиливает накопление водорода и ведет к потере пластичности, а в дальнейшем к разрушению [11, 12, 17–22].

Аустенитная коррозионно-стойкая сталь используется для изготовления внутрикорпусных устройств ядерных реакторов деления. Широкое использование аустенитных коррозионно-стойких сталей как конструкционных материалов элементов реакторов деления требует детальных знаний об их поведении в условиях радиационного влияния, накопления газовых примесей и, прежде всего, изотопов водорода [12–14, 23, 24]. К сожалению, несмотря на необходимость и важность систематических исследования поведения изотопов водорода в сталях, этим исследованиям уделено недостаточно внимания.

Одним из наиболее информативных методов исследования поведения водорода в материалах является метод термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Наряду с определением температурных диапазонов удержания и выделения внедренного водорода, определением термоактивационных параметров и установлением количественных характеристик эмиссии-реэмиссии водорода, метод ТДС показал хорошую корреляцию спектров термоактивированного выделения водорода с фазовыми превращениями в системах металл-водород, что и было успешно реализовано в изучении кинетики образования и распада гидридных фаз в системах Pd-D [25], Ti-D [26], Zr-D [27].

В серии статей представлены результаты исследования структурных изменений, индуцированных ионно-имплантированным дейтерием, в зависимости от дозы имплантированного дейтерия при разных температурах облучения аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T. В настоящем сообщении представлена вторая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температуре 100 К (II). Такая температура обеспечивает низкую диффузионную подвижность дейтерия и, следовательно, высокую концентрацию дейтерия в имплантационном слое. Первая часть исследования, выполненная на образцах, имплантированных дейтерием при температуре 295 К (I) была представлена, на конференции IHISM-2012 [28]. В последующих статьях будут представлены результаты исследования структурных изменений в стали X18H10T, имплантированной ионами дейтерия в диапазоне температур 380–900 К (III) и 240 К (IV).

2. Экспериментальная процедура

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследовалась кинетика развития спектра десорбции дейтерия из образцов аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T в зависимости от дозы имплантированного дейтерия. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Облучение образцов и получение спектров термодесорбции

были выполнены на экспериментальной установке «СКИФ», детально описанной в работе [29].

Предварительная имплантация образцов производилась ионами дейтерия с энергией 12 кэВ/D (D_2^+ энергии 24 кэВ) плотностью тока 5 мкА/см² в интервале доз $3 \times 10^{15} - 5 \times 10^{18}$ D/см² при температуре образца $T_{\text{обл.}} \sim 100$ К. Низкая температура выбрана для ограничения диффузионной подвижности дейтерия в образцах и изучения его поведения в широком диапазоне концентраций, создаваемых в имплантационном слое.

Образцы аустенитной коррозионностойкой стали X18H10T (табл. 1) размером $10 \times 5 \times 0,3$ мм³ крепились на нагревателях из этой же стали размером $40 \times 5 \times 0,3$ мм³. Площадь облучения $S = 0,3$ см². Перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу (в течение 1 мин) при температуре 1350 К с целью обезгаживания объектов и очистки их поверхности от загрязнений. После облучения в той же измерительной камере имплантированные до заранее заданной дозы образцы нагревались со скоростью $\sim 3,5$ К/с до температуры ~ 1700 К с одновременной регистрацией спектра десорбции ионов D_2^+ (4 а.е.м.). Десорбция происходит в составе молекул. Парциальное давление дейтерия в аналитической камере измерялось монополярным масс-спектрометром АПДМ-1 (Санкт-Петербург) в динамическом режиме.

Нагрев образцов включался непосредственно после выключения ионного пучка. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20, прикрепленной к образцу. Суммарное количество дейтерия, выделившегося из образца, определяли по площади, лежащей под кривой газовой выделения.

Исследование структуры проводилось с помощью электронной микроскопии на просвет при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы стали утонялись до толщины 50–60 мкм химической полировкой, затем производилась имплантация ионов дейтерия до заданной дозы. После этого из полученной фольги вырезались диски диаметром $\varnothing 3$ мм (диаметр определялся держателем образца для микроскопа) и производилось окончательное утонение в этом же растворе.

Таблица 1

Химический состав стали X18H10T в вес. %

	C	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	P	S	Fe
X18H10T	~0,1	17,1– 18,5	9,6– 10,2	0,45– 0,56	1,0– 1,2	0,4–0,43	0,03	0,01	Ост.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре HZG-4 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (β -фильтр).

Проведены измерения магнитных характеристик стали X18H10T и железа в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра, при этом образец в форме пластины располагался в аксиальном (перпендикулярном к его плоскости) поле. Методика эксперимента и использованное оборудование подробно представлены в работе [30].

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Кинетика развития спектра термодесорции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия

Наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия, для различных доз имплантированного дейтерия приведены на рис. 1. Видно, что для низких имплантационных доз (см. рис. 1) спектр термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия представляет единственный пик с максимумом при $T_m \sim 405$ К, который мы назвали пиком *a*. Наличие единственного пика в спектре термодесорбции дейтерия при низких его концентрациях позволяет сделать вывод, что он характеризует образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали. Температура его максимума не зависит от дозы внедренного дейтерия (см. рис. 2). Концентрация дейтерия, находящегося в имплантационном слое, для дозы 1.8×10^{16} D/cm² соответствует величине ~ 2 ат.%D.

Второй, более высокотемпературный пик (пик *b*, температура максимума $T_m = 500$ К), при низких концентрациях дейтерия практически сливается с низкотемпературным пиком. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается ростом интенсивности этого пика и появлением небольшой по интенсивности протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 500–800 К (пик *c*). Наличие протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия свидетельствует о том, что помимо фракций с дискретными значениями энергии активации термодесорбции присутствует газовый поток, энергия активации которого плавно меняется в широких температурных интервалах. Эту протяженную по температурной шкале область десорбции дейтерия мы идентифицируем как аморфное фазовое состояние твердого тела, наличие которого является необходимым при осуществлении структурных изменений.

Превышение дозы имплантированного дейтерия 1.8×10^{17} D/cm² сопровождается постепенным уменьшением температуры максимума пика *b* и при дозе 6.4×10^{17} D/cm² ее величина соответствует 430 К. При этом в процессе увеличения имплантационной дозы происходит существенное изменение геометрического вида этого пика спектра термодесорбции. Он приобретает характерный специфический вид: с резким, почти вертикальным, фронтом и медленно спадающим высокотемпературным участком.

Основной причиной наблюдаемого уменьшения температуры максимума пика *b* может служить как образование напряжений в результате роста концентрации внедренного дейтерия, так и наличие аморфной компоненты в структуре стали (пик *c*).

Эта температурная область появляется практически одновременно со вторым пиком в спектре термодесорбции дейтерия, имеет максимальную интенсивность (количество десорбированного дейтерия в пике *c*) при дозе 6.4×10^{17} D/cm² и уменьшение интенсивности при дальнейшем увеличении дозы имплантированного дейтерия.

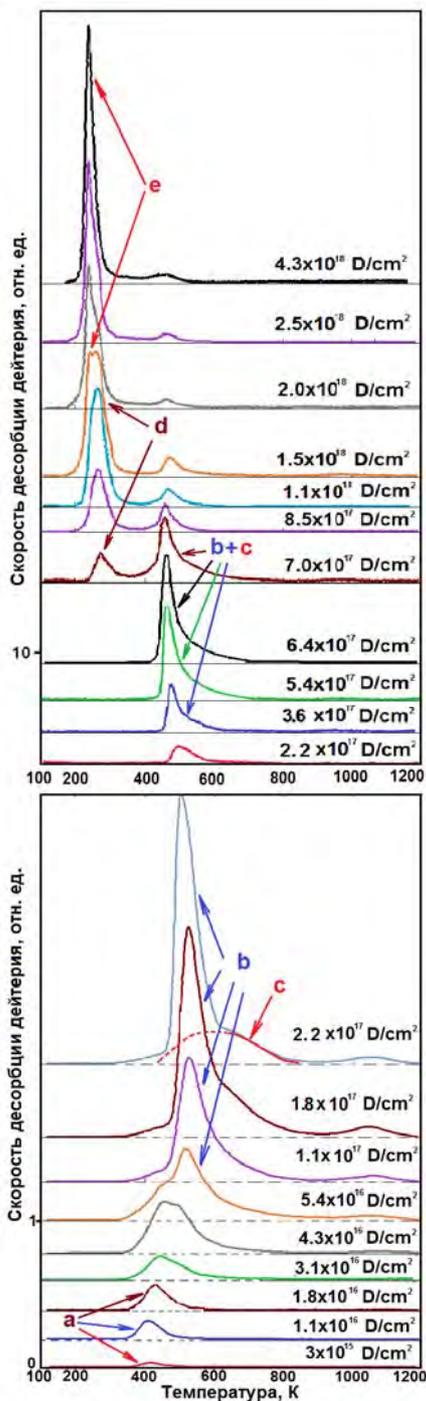


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали, имплантированных различными дозами ионов дейтерия при $T_{\text{обл}} = 100$ К

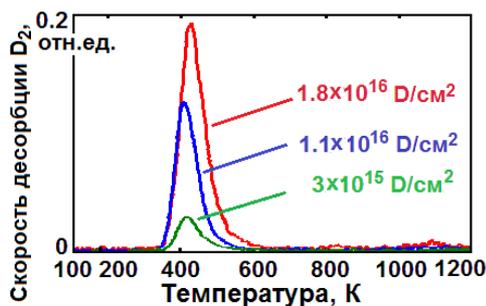


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18H10T, имплантированных низкими дозами ионов дейтерия (пик *a*): 3×10^{15} D/cm²; $1,1 \times 10^{16}$ D/cm²; $1,8 \times 10^{16}$ D/cm²

При дозах выше $6,5 \times 10^{17}$ D/cm² происходит качественное изменение спектра термодесорбции дейтерия, проявляющееся в появлении низкотемпературной области десорбции дейтерия, свидетельствующее о появлении нового фазового состояния, которое можно рассматривать как образование гидроида. Вывод об образовании гидроида сделан на основе данных, полученных нами при изучении спектров термодесорбции дейтерия из Pd [25] и Ti [26]. В этих работах показано, что образование гидроидов отображается в спектре термодесорбции дейтерия появлением более низкотемпературных пиков.

Из приведенных спектров термодесорбции дейтерия видно, что при дозе облучения 7×10^{17} D/cm² в спектре наблюдается помимо ранее наблюдаемых пиков *b* и *c* только один сильно размытый пик с центром тяжести 275 К, который обусловлен образованием гидроида (пик *d*).

По мере увеличения дозы этот пик растет по амплитуде и в спектре появляется второй пик с максимумом при температуре 240 К (пик *e*). При дозе $1,5 \times 10^{18}$ D/cm² амплитуды этих низкотемпературных пиков практически становятся одинаковыми (рис. 1). Дальней-

шее увеличение дозы имплантированного дейтерия приводит к интенсивному росту интенсивности самого низкотемпературного пика спектра термодесорбции дейтерия и он становится преобладающим.

При этом интенсивность пиков *b* и *d* уменьшается. Наличие в спектрах термодесорбции дейтерия отчетливо выраженных пиков *d* и *e* позволяет сделать важный вывод о том, что в системе сталь-дейтерий, существует две гидридные фазы, распадающиеся при температурах 240 К и 275 К. Из рис. 1 также видно, что, самая низкотемпературная гидридная фаза (пик *e*) образуется как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики *d*, *b* и *c*).

Отметим, что образование низкотемпературных областей десорбции дейтерия сопровождается появлением протяженной по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 270–430 К, что служит дополнительным подтверждением о том, что аморфное фазовое состояние твердого тела является необходимым при осуществлении структурных изменений.

3.2. Количество дейтерия в различных фазовых состояниях системы дейтерий-сталь

Используя спектры термодесорбции дейтерия из образцов стали X18H10T, облученных различными дозами, построена зависимость общего количества дейтерия $C(F)$, десорбированного из образца, от дозы облучения F . Эта зависимость представлена на рис. 3. На этом же рисунке приведены зависимости количества дейтерия, десорбирующегося из трех наиболее интенсивных пиков, наблюдавшихся в спектрах термодесорбции.

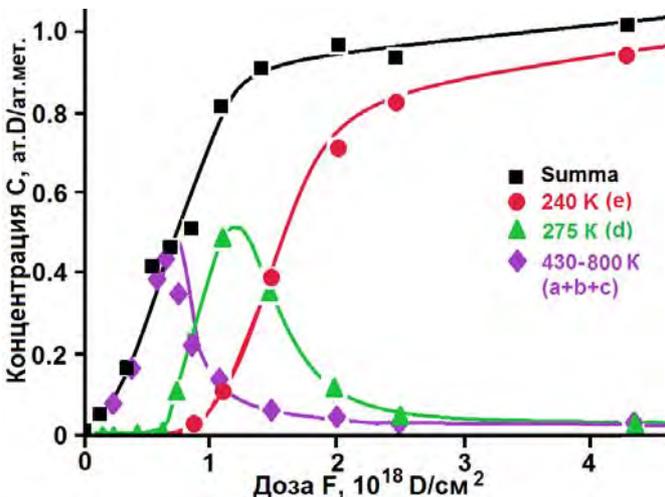


Рис. 3. Зависимость содержания дейтерия в каждом отдельном пике спектра и интегрального количества десорбированного дейтерия от дозы облучения стали X18H10T при температуре имплантации 100 К: ■ – интегральное количество десорбированного дейтерия; количество дейтерия в пиках с температурами максимумов: ◆ – 430-800 К (пики *a* + *b* + *c*); ▲ – 275 К (пик *d*); ● – 240 К (пик *e*)

Линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется лишь до дозы $F = 1,3 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$. Затем наблюдается резкое отклонение от линейности и тенденция к выходу на насыщение при дозе $1,5 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$, но истинное насыщение не достигается. В этом случае избыточный дейтерий преимущественно десорбируется из стали и лишь малая часть дейтерия достигает поверхности раздела дейтерид стали – сталь, обеспечивая рост дейтерида вглубь образца и возрастание количества захваченного дейтерия.

Оценки концентрации имплантированного дейтерия выполнены с учетом количества атомов металла в имплантационном слое и количества имплантированного дейтерия. При этом считалось, что имплантированный дейтерий имеет низкую диффузионную подвижность в стали, охлажденной до температуры 100 К, и практически весь находится в имплантационном слое. Результаты такой оценки показали, что насыщение стали X18H10T дейтерием достигается при концентрации дейтерия C (ат. D/ат. мет) $\sim 1,0$. При построении кривой $C(F)$, учитывалось, что коэффициент отражения от поверхности стали для ионов D^+ с энергией 12 кэВ на дейтрон составляет около 10 % [31].

На начальном этапе роста имплантационной дозы происходит образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали (пик a с температурой максимума 405 К с концентрацией $C = 0,02$ ат. D/ат. мет = 2 ат. % дейтерия) и двух областей десорбции дейтерия в диапазоне температур 430–800 К (см. рис. 1, пики b и c), суммарная концентрация которых достигает величины $C = 0,5$ ат. D/ат. мет.

Превышение концентрации дейтерия в стали $C \geq 0,5$ ат. D/ат. мет. приводит к появлению низкотемпературной области десорбции дейтерия. Вначале образуется гидридная фаза, распадающаяся при температуре 275 К (пик d на рис. 1) и затем, с небольшой задержкой по дозе, вторая гидридная фаза с температурой распада 240 К (пик e). Рост количества дейтерия в гидридной фазе, распадающейся при температуре 275 К (пик d на рис. 1), продолжается до достижения концентрации $C = 0,5$ ат. D/ат. мет. При этом происходит уменьшение интенсивности ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики b и c).

Образование наиболее низкотемпературной гидридной фазы, распадающейся при температуре 240 К (пик e на рис. 1), происходит как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет ранее образованных более высокотемпературных фаз (пики d , b и c). Максимальная концентрация дейтерия в низкотемпературной фазе стали достигается при $C = 0,9$, что приближается к стехиометрии ат. D/ат. мет. = 1/1.

3.3. О природе удержания дейтерия в стали X18H10T

Из анализа кинетики развития спектра термодесорбции дейтерия в зависимости от дозы имплантированного дейтерия следует, что после образования фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали X18H10T, происходит формирование более высокотемпературного фазового состояния, что не характерно для гидридообразующих металлов. Отметим, что для гидридообразующих металлов характерно образование гидридов с более низкой темпера-

турой распада в сравнении с температурой распада фазового состояния твердого раствора дейтерия в металле [25, 26], что в спектрах термодесорбции дейтерия проявляется появлением более низкотемпературных пиков. Этот результат свидетельствует о различной природе удержания дейтерия в аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T и металлах, образующих гидриды. Из этих данных следует важный вывод, что аустенитная коррозионно-стойкая сталь X18H10T, имеющая ГЦК структуру, не образует гидридов.

Вполне логичным следует предположение, что фазовое состояние с температурой максимума 500 К (пик **b**, рис. 1) отражает кинетику заполнения кристаллической решетки аустенитной коррозионно-стойкой стали без образования химического соединения (гидрида). Из данных о количестве десорбированного дейтерия (см. рис. 2) из стали в этом фазовом состоянии следует значение концентрации дейтерия, которое соответствует величине $C = 0,5 \text{ ат. D/ат. мет} = 1/2$.

На основе этих данных можно представить схему расположения атомов дейтерия в кристаллической решетке ГЦК стали: два атома дейтерия располагаются по диагонали в двух из восьми тетраэдрических позиций, создавая сильное искажение вдоль оси (111) ГЦК решетки (см. рис. 4). При заполнении практически всех элементарных ячеек имплантационного слоя стали дейтерием и достижении концентрации $C \geq 0,5 \text{ ат. D/ат. мет} = 1/2$, происходит сдвиговое мартенситное структурное превращение и релаксация напряженного состояния, созданного внедренным дейтерием.

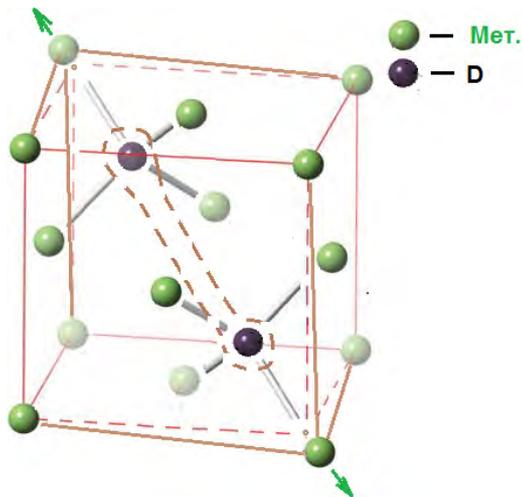


Рис. 4. Кристаллическая структура аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, заполненная дейтерием до концентрации $C = 0,5 \text{ ат. D/ат. мет}$.

Подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \geq 0,5 \text{ ат. D/ат. мет}$ служат электронно микроскопические исследования образцов (см. рис. 5).

Исходные образцы имеют характерный для аустенитной коррозионно-стойкой стали вид с крупными кристаллитами, чистыми зернами и разбросан-

ными по образцу случайно распределенными включениями (рис. 5а). Как видно из рис. 5б, в поверхностном слое стали облученной ионами дейтерия присутствуют характерные для мартенситных превращений аустенит, иглы α -мартенсита и ϵ -прослойки, наличие которых свидетельствует о прошедших сдвиговых полиморфных превращениях, которые реализуются через промежуточную ϵ -ГПУ фазу: $\gamma \Rightarrow \epsilon \Rightarrow \alpha$.

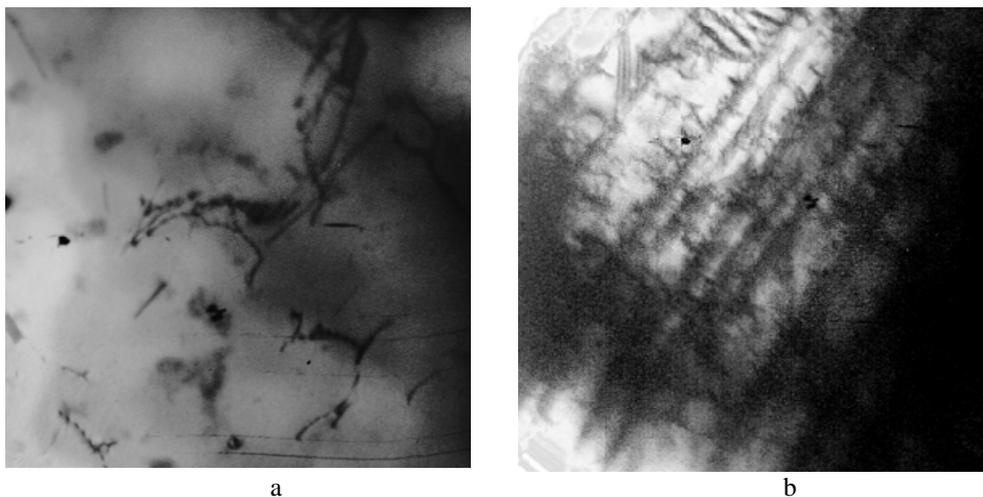


Рис. 5. Структура стали X18Ni10T (а) исходная и (б) после облучения ионами дейтерия дозой $8,2 \times 10^{17} \text{D/cm}^2$; увеличение 90 000

Рентренокструктурные исследования аналогичных образцов (см. рис. 6) служат подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \geq 0,5 \text{ ат.Д/ат.Мет}$: обнаружено появление ОЦК структуры на фоне интенсивных линий ГЦК структуры стали X18Ni10T. Низкая интенсивность ОЦК фазы обусловлена тем, что имплантационный слой, в котором произошли фазовые изменения ($\sim 150 \text{ нм}$) имеет значительно меньшую толщину исследованного образца ($0,25 \text{ мм}$).

Дополнительным подтверждением реализации процесса сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \geq 0,5 \text{ ат.Д/ат.Мет}$ служат измерения магнитных характеристик стали. Для сравнительных измерений из аустенитной коррозионностойкой стали X18Ni10T и армо-железа были изготовлены образцы одинаковых размеров, отличающиеся не более, чем на 1 %. Измерения осуществляли в замкнутой магнитной цепи по схеме пермеаметра, при этом образец в форме пластины располагался в аксиальном (перпендикулярном к его плоскости) поле. На рис. 7 приведены кривые намагничивания $M(H)$ исследуемых образцов. В исходных образцах стали X18Ni10T, прошедших аустенизирующий отжиг, отсутствует гистерезисная зависимость характерная для ферромагнетиков. Исследование образцов стали, имплантированных ионами дейтерия дозой $1 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ при температуре 100 K , показало появление гистерезисной зави-

симости характерной для ферромагнетика (см. рис. 7, кривая **a**). Для оценки концентрации возникающей в результате имплантации дейтерия ферромагнитной фазы было проведено исследование с намагниченности армко-железа (см. рис. 7, кривая **b**). Сравнительный анализ позволил сделать вывод, что величина ферромагнитной фазы образовавшейся в стали X18H10T при имплантации дейтерия не превышает 2–3 % от объема образца (с учетом погрешности эксперимента). Низкая интенсивность регистрируемой ферромагнитной фазы обусловлена тем, что имплантационный слой, в котором произошли структурные фазовые изменения ГЦК-структуры (в которой отсутствует ферромагнитная фаза) в ОЦК-структуру (имеющую гистерезисную зависимость, характерную для ферромагнетиков), имеет значительно меньшую толщину в сравнении с толщиной исследованного образца.

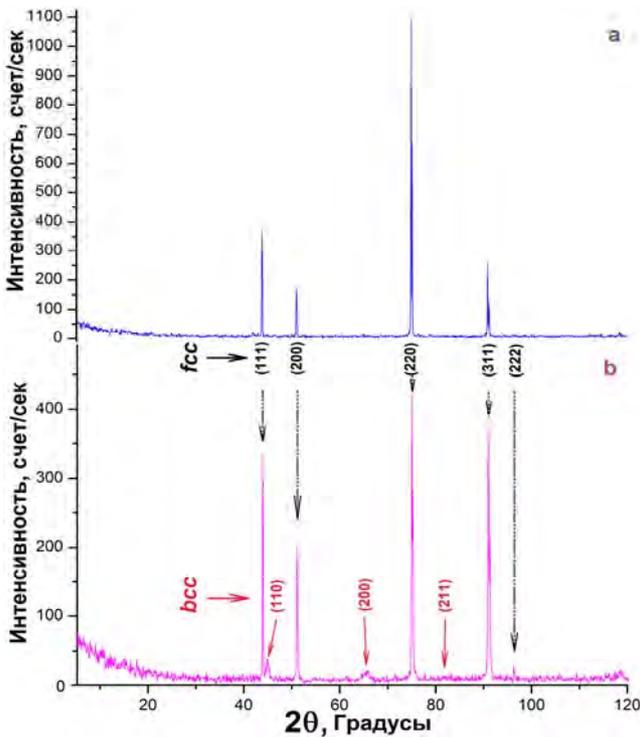


Рис. 6. Дифрактограммы стали X18H10T (a) - исходной и (b) – облученной ионами дейтерия дозой $8,2 \times 10^{17} \text{D}/\text{см}^2$

Тем не менее, оценки показали, что величина ферромагнитной фазы, образовавшейся в стали X18H10T при имплантации дейтерия, превышает толщину имплантационного слоя почти на порядок. Следовательно, процесс сдвигового мартенситного структурного превращения при достижении концентрации дейтерия $C \geq 0,5 \text{ ат. D/ат. Met}$ реализуется на толщину, превышающую величину имплантационного слоя.

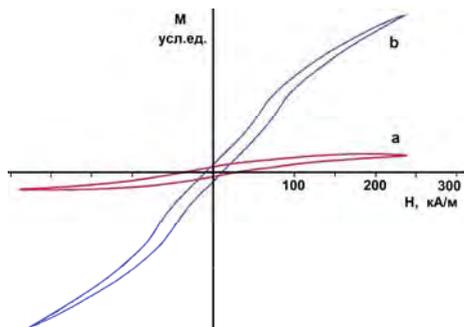


Рис. 7. Кривые намагничивания $M(H)$ образцов: (а) – стали X18H10T имплантированной ионами дейтерия дозой $1 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ при температуре 100 К; (б) – армко железа

Наблюдается корреляция в том, что формирование ОЦК структуры в стали X18H10T совпадает с появлением низкотемпературных пиков. Эти данные, позволяют сделать вывод, что гидриды в стали X18H10T образуются только после того, как в стали образовались включения ОЦК структуры и, как следствие, из этого следует, что кристаллическая структура металлической подрешетки гидрида стали имеет ОЦК структуру.

Исходя из представления, что атомы дейтерия в ОЦК кристаллической решетке стали находятся в заряженном состоянии, в октаэдрических междуузлиях и на одинаковом расстоянии друг от друга, можно представить размещение атомов дейтерия в гидридной фазе стали с концентрацией дейтерия $C = 1/2 \text{ ат. D/ат. мет.} = 0,5$ (см. рис. 8а, пик *d* на рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации имплантированного дейтерия сопровождается формированием более низкотемпературной гидридной фазы в этой же кристаллической решетке, где сформировалась гидридная структура с концентрацией дейтерия $C = 0,5$. Эта фаза образуется как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет ранее образованной более высокотемпературной гидридной фазы (пик *d*). При этом локальная концентрация дейтерия в кристаллической структуре стали достигает величины $C = 1 \text{ ат. D/ат. мет.}$ (см. рис. 8б, пик *e* на рис. 1). Распад этой самой низкотемпературной гидридной фазы в спектре термодесорбции дейтерия регистрируется в виде одного пика. Отметим, что в системе Pd-D также образуется две устойчивые гидридные подрешетки в палладии [25].

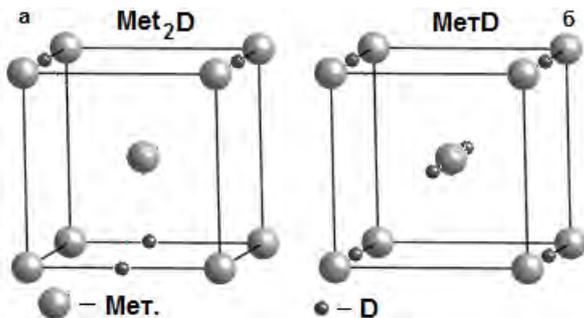


Рис. 8. Кристаллическая структура аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T, заполненная дейтерием до концентраций (а) – $C = 0,5 \text{ ат. D/ат. мет.}$

(б) – $C = 1 \text{ ат. D/ат. мет.}$

Для выяснения природы образующихся в результате внедрения дейтерия фазовых превращений в аустенитной коррозионно-стойкой нержавеющей стали X18H10T, рассмотрим некоторые особенности структуры, состава и свойств стали. Аустенитная коррозионно-стойкая сталь X18H10T представляет собой сплав на основе железа, кристаллическая структура которого ГЦК. Никель – единственная компонента сплава, которая имеет ГЦК структуру во всем температурном интервале, что позволяют сделать вывод, что наличие никелевой компоненты вносит преобладающий вклад в обеспечение ГЦК структуры стали в широком температурном интервале. Отметим, что железо при температурах ниже 1200 К предпочитает находиться в ОЦК структуре, согласно фазовой диаграмме. На основе этих данных можно сделать два вывода, во-первых, что железо, как основная компонента аустенитной нержавеющей стали X18H10T, имеет стремление выстраивать свои атомы в ОЦК структуру при температурах ниже 1200 К и находится в сплаве в метастабильном состоянии, во-вторых, различные воздействия на аустенитную коррозионно-стойкую сталь X18H10T, могут стимулировать структурные превращения, обеспечивая более стабильное ее состояние. Эти данные свидетельствуют, что аустенитная коррозионно-стойкая сталь X18H10T имеет предрасположенность к мартенситным структурным превращениям, сегрегации компонент.

Важный вывод, следующий из полученных экспериментальных данных, состоит в том, что *появление низкотемпературной области десорбции дейтерия из стали связано с образованием α -фазы, т. е. формированием ОЦК структуры*, характерной для низкотемпературной фазы железа, основной химической компоненты аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T.

Второй вывод состоит в том, что образование гидридных фаз происходит только после появления ОЦК структуры. Из этого следует, что, во-первых, в ГЦК структуре стали X18H10T гидриды не образуются и, во-вторых, металлическая подрешетка гидридных фаз стали X18H10T – ОЦК.

Отметим, что в настоящей работе образование выделений ОЦК структуры в аустенитной коррозионно-стойкой стали X18H10T зафиксировано методами просвечивающей микроскопии, рентгеноструктурным и измерением магнитных свойств (см. рис. 5–7). Эти данные служат дополнительным подтверждением того, что пики в спектрах термодесорбции дейтерия имеют корреляцию с фазовыми превращениями в металлах.

3.4. Энергии активации термодесорбции

Для расчета энергии активации термодесорбции дейтерия из стали были выбраны три характерных пика спектра (см. рис. 9):

1) пик в спектре термодесорбции дейтерия при низких его концентрациях (пик *a*);

2) второй пик в спектре термодесорбции с предельной концентрацией дейтерия в стали ат.Мет/ат. D = 2 (пик *b*);

3) пик, характеризующий распад низкотемпературной гидридной фазы (пик *e*) с предельной концентрацией дейтерия в стали ат.Мет/ат. D = 1.

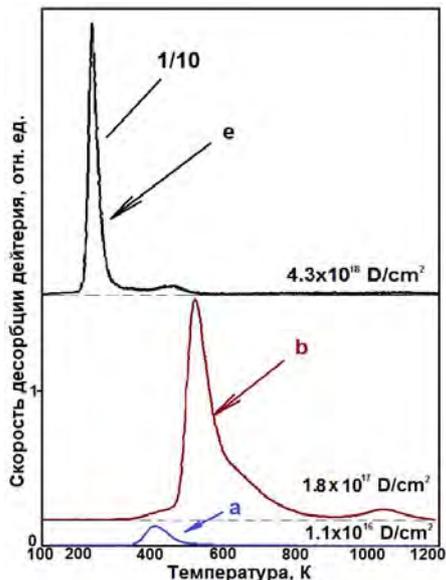


Рис. 9. Спектры ТДС термодесорбции дейтерия из образцов стали, выбранные для расчета энергии активации термодесорбции дейтерия из стали

Энергии активации термодесорбции для пиков с температурами максимумов 405, 500 и 240 К (пики *a*, *b* и *e* на рис. 1 и 9) были получены с использованием известного уравнения кинетики десорбции [32,33]:

$$dn_i/dt = -K_i n_i^\gamma(t) e^{-E_i/kT}, \quad (1)$$

где dn_i/dt – скорость десорбции, которая в каждый момент времени соответствует ординате огибающей *i*-го пика термодесорбции; $n_i(t)$ – число частиц, остающихся в образце к данному моменту десорбции; K_i – константа скорости десорбции для *i*-го пика; γ – порядок реакции; E_i – энергия активации десорбции; k – постоянная Больцмана; T – текущее значение температуры.

Преобразование уравнения (1) с учетом $T = T_0 + \alpha t$ (где α – скорость нагрева образца) и последующего логарифмирования приводит к соотношению

$$\ln \left[-\frac{dn_i}{dT} / n_i^\gamma \right] = -\frac{E_i}{k} \frac{1}{T} + \ln K_i / \alpha. \quad (2)$$

Подставив значения dn_i/dT и $n_i(T)$ из экспериментально измеренных спектров термодесорбции для стали X18H10T, были получены политермы Аррениуса, при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ и $\gamma = 2$.

На рис. 10 приведены экспериментальные и рассчитанные по предложенной модели спектры термодесорбции дейтерия из стали X18H10T для пика *a* при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ (рис. 10,а) и $\gamma = 2$ (рис. 10,б) и соответствующие им политермы Аррениуса (рис. 10,с и 10,д). Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$, что свидетельствует о втором порядке реакции, т.е. о квадратичной зависимости скорости десорбции от n . При этом, значение энергии активации равно 0,75 эВ с температурой максимума 405 К.

Экспериментальные точки для пика *b* хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$ (см. рис. 11). Значение энергии активации для пика с температурой максимума 500 К равно 1,5 эВ.

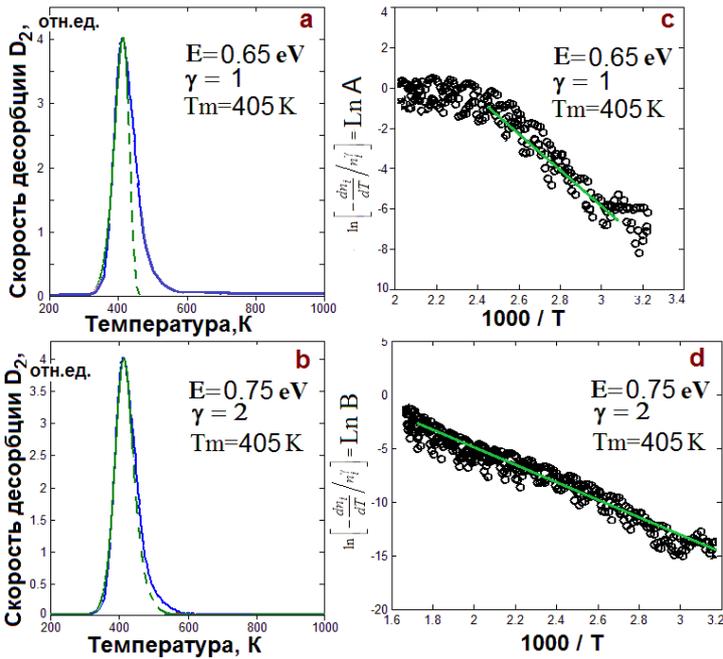


Рис. 10. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18N10T для пика **a** при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ (**a**) и $\gamma = 2$ (**b**) и соответствующие им политермы Аррениуса (**c** и **d**). Сплошными линиями представлены экспериментальные спектры, пунктиром – расчетные спектры

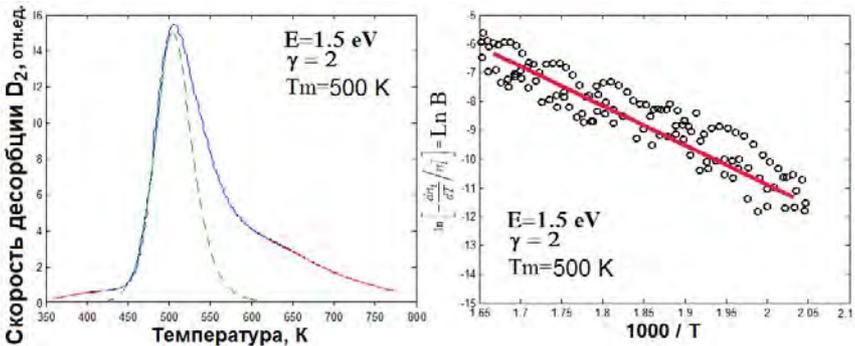


Рис. 11. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18N10T для пика **b** при значении показателя порядка реакции $\gamma = 2$ и соответствующая политерма Аррениуса. Сплошная линия соответствует экспериментальному спектру, а пунктирная – расчетному спектру

Для пика **e** с температурой максимума 240 К экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 1$ (см. рис. 12) в сравнении с расчетом, выполненным по второму порядку реакции. Наблюдаемое расширение высокотемпературного участка спектра обусловлено наличием слабоинтенсивного пика с температурой максимума 275 К (см. рис. 1). Первый поряд-

док реакции служит подтверждением о химическом взаимодействии дейтерия со сталью проявляющееся в образовании гидроида. Для гидридов палладия и титана также характерным является первый порядок реакции [25, 26].

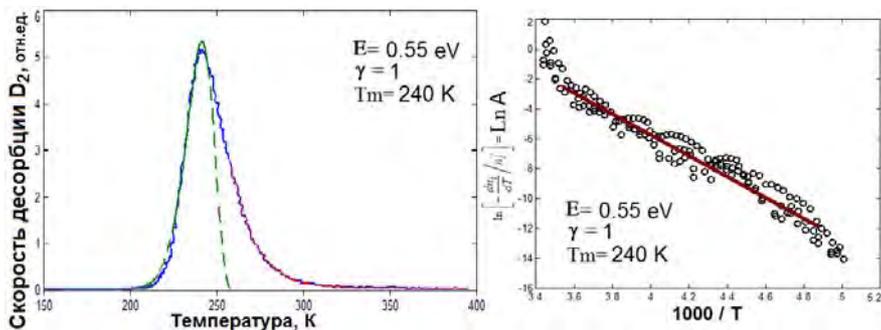


Рис. 12. Спектры термодесорбции дейтерия из стали X18N10T для пика e при значениях показателя порядка реакции $\gamma = 1$ и соответствующая политерма Аррениуса.

Сплошная линия соответствует экспериментальному спектру, а пунктирная – расчетному спектру

4. Выводы

При насыщении аустенитной коррозионно-стойкой стали X18N10T дейтерием с помощью ионной имплантации при температуре 100 К происходят структурно-фазовые изменения в зависимости от дозы имплантированного дейтерия.

Предельно достижимая концентрация дейтерия в стали составляет $C = 1$ ат.Д/ат.мет.

На начальном этапе роста имплантационной дозы дейтерия происходит образование фазового состояния твердого раствора дейтерия в стали с концентрацией ~ 2 ат.% D. Энергия активации для этого состояния равна 0,75 эВ, порядок реакции $\gamma = 2$.

Увеличение концентрации дейтерия до $C \leq 0,5$ приводит формированию молекул дейтерия в кристаллической структуре стали, которые располагаются по диагонали в двух из восьми тетраэдрических позиций, создавая сильное искажение вдоль оси (111) ГЦК решетки. При достижении концентрации дейтерия $C \approx 0,5$ присутствие молекул дейтерия вызывает процесс сдвигового мартенситного структурного превращения в стали. Значение энергии активации для пика b с температурой максимума 500 К равно 1,5 эВ и хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 2$.

Помимо этого при концентрациях $C \geq 0,5$ в стали образуются две гидридные фазы температура распада которых 240 К и 275 К. Гидридные фазы формируются в образовавшейся в результате мартенситного структурного превращения ОЦК структуре стали. Для пика e с температурой максимума 240 К экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в случае $\gamma = 1$. Первый порядок реакции служит подтверждением о химическом взаимодействии дейтерия со сталью проявляющееся в образовании гидроида.

Полученные данные служат подтверждением того, что пики в спектрах термодесорбции дейтерия имеют корреляцию с фазовыми превращениями в металлах. Кинетика развития структурных превращений в имплантационном слое стали прослежена по спектрам термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации имплантированного дейтерия.

Список литературы

1. Hydrogen in Metals I, eds. Alefeld G. and Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978, 426 p.
2. Hydrogen in Metals II, eds. Alefeld G. and Völkl J. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. 1978, 387 p.
3. Hydrogen in Metals III. Properties and Applications, eds. Wipf H. Springer-Berlin, Heidelberg, New York. 1997, 348 p.
4. Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С. Водород и несовершенства структуры металла, М.: Metallургия. 1979, 221с.
5. Взаимодействие водорода с металлами. Агеев В. Н., Бекман И. Н., Гольцов В. А. и др. М.: Наука. 1987, 296 с.
6. Hydrogen in Metal Systems. II, eds. Lewis F.A. and Aladjem A. Trans Tech Publications. 2000, 518 p.
7. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage. Springer. 2009, 338 p.
8. Hydrogen as a Future Energy Carrier, eds. Zuttel A., Borgschulte A., Schlapbach L. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008, 483p.
9. Broom D. P. Hydrogen Storage Materials. The Characterisation of Their Storage. Properties. Springer-Verlag London Limited. 2011, 258 p.
10. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallургия, 1985, 216с.
11. Progress in Hydrogen Treatment of Materials, ed. Goltsov V. A. Donetsk. 2001, 544 p.
12. Borchers C., Michler T. and Pundt A. Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Stainless Steels. Advanced Engineering Materials, Vol. 10, No. 1–2, p. 11-23 (2008).
13. Touge M., Miki T. and Ikeya M. Effects of X-Ray Irradiation on Hydrogen-Induced Phase Transformations in Stainless Steel. Metallurgical Transactions A. Vol. 14A, p. 151 (1983).
14. Неклюдов И. М., Ожигов Л. С., Шилиев Б. А., Лаптев И. Н., Пархоменко А. А., Морозов А. Н., Брык В. В., Бородин О. В. Водород в нержавеющих сталях элементов внутрикорпусных конструкций реактора ВВЭР-1000. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. Материаловед, Вып. 1/83/, с. 47 (2003).
15. Myers S. M., Baskes M. I., Birnbaum H. K., Corbett J. W., DeLeo G. G., Estreicher S. K., Mailer E. E., Jena P., Johnson N. M., Kirchheim R., Pearton S. J., Stavola M. J. Hydrogen interactions with defects in crystalline solids, Reviews of Modern Physics, Vol.64, p. 559 (1992).

16. Gavriljuk V. G.. Austenite and martensite in nitrogen-, carbon- and hydrogen-containing iron alloys: Similarities and difference. Mater. Sci. Eng. A, Vol.438–440, p. 75 (2006).
17. Брык В. В., Неклюдов И. М. Закономерности эволюции дислокационной структуры в самоорганизующихся материалах. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед. Вып. 80, с. 9 (2001).
18. Руденко А. Г., Шилияев Б. А., Воеводин В. Н., Ожигов Л. С. Эволюция радиационного повреждения материалов конструкций реактора ВВЭР-1000. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед., Вып. 92, с.78 (2008).
19. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Журба В. И., Кулиш В. Г., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, Вып. 2, с.41 (2008).
20. Чернов И. П., Мартыненко Ю. В., Черданцев Ю. П. Взаимное влияние водорода и гелия в конструкционных материалах. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез, Вып. 2, с. 46 (2008).
21. Neklyudov I., Morozov O., Kulish V., Azhazha V., Lavrinenko S., Zhurba V. The Effects of Helium on Temperature Ranges of Hydrogen Isotopes Retention in Hastelloy-N Alloy. J. Nuclear Materials, Vol.417, p. 1158 (2011).
22. Neklyudov I. M., Morozov A. N., Kulish V. G., Zhurba V. I., Galytsky A. G., Piatenko E. V. The Influence of Interstitial Impurities on Temperature Ranges of Deuterium Retention in Austenitic Stainless Steel. J. Nuclear Materials, Vol. 386–388, p. 658 (2009).
23. Wilson K. L., Baskes M. I. Thermal desorption of deuterium implanted stainless steel. J. Nuclear Materials, Vol. 76&77, p. 291 (1978).
24. Pontau A. E., Baskes M. I., Wilson K. L., Haggmark L. G., Bohdansky J., Scherzer B.M.U., Borst J. Deuterium retention in helium-damaged stainless steel: Detrapping energy. J. Nuclear Materials, Vol. 111–112, p. 651 (1982).
25. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M. and Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems. Phys. Lett., Vol. 287 A, p. 175 (2001).
26. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Материаловедение, № 11, с. 45 (2005).
27. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Черняева Т. П., Борц Б. В. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония. Материаловедение, № 10, с. 51 (2002).
28. Кулиш В. Г., Морозов А. Н., Журба В. И., Мац А. В., Неклюдов И. М., Проголаева В. А. Структурные превращения в стали X18H10T, индуцированные имплантацией дейтерия. Часть 1. Облучение при 295 К. Сборник докладов Восьмой Международной школы молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM'12 Junior)», Нижний Новгород, 17–21 сентября 2012, Саров, с. 47 (2013).

29. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиац. повр. и радиац. материаловед., Вып. 4/51/, с. 84 (1989).

30. Лазарев Б. Г., Лазарева Л. С., Полтавец В. А., Черняк Н. А., Прядкин Б. К. Устройство для непрерывного контроля однородности ленточных сверхпроводящих проводов. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика, вып. 2(6), с. 31 (1986).

31. Möller W., Besenbacher F. and Bottiger J. Saturation and isotope mixing during low-temperature implantations of hydrogen into metals. Appl. Phys. A, Vol. 27, 19 (1982).

32. Redhead P. A. Thermal desorption of gases. Vacuum, Vol. 12, 203 (1962).

33. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир. 2000, 176 р.