

ДИАГНОСТИКА ВОДОРОДОМ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ СТАЛИ X18H10T

И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба, П. А. Хаймович,
А. Г. Галицкий

ННЦ "Харьковский физико-технический институт", г. Харьков, Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Представлены результаты исследования методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) поведения водорода в нержавеющей стали X18H10T, подвергнутой различного рода структурным воздействиям: имплантации ионами химически активных элементов N^+ и O^+ , низкотемпературной квазигидроэкструзии. Установлена зависимость характера спектра выделения тестирующей дозы водорода, как от рода, так и степени структуроизменяющего воздействия. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования термодесорбционной спектрометрии для "водородной диагностики" структурного состояния материалов и, на данном этапе развития метода, качественной оценки результата воздействия на их структуру.

Введение

Метод термодесорбционной спектрометрии традиционно используется для определения температурных интервалов и температуры максимума десорбции, в нашем случае, водорода из металлов. Обработка полученных спектров термоактивированного выделения водорода позволяет вычислить термодинамические параметры десорбции (энергию активации десорбции, порядок реакции). В работах [1–3] установлена корреляция между пиками в спектрах термодесорбции дейтерия из Ti, Pd и Zr, соответственно, и фазовыми превращениями в системе металл-водород, что значительно увеличивает возможности метода термодесорбционной спектрометрии в изучении структурных состояний материалов. Водородная диагностика структурного состояния стали X18H10T, предварительно имплантированной ионами гелия, показала ступенчатый характер смещения верхнего предела температурного диапазона удержания тестирующей дозы дейтерия в зависимости от концентрации внедренного гелия [4], что свидетельствует об образовании последовательных квантовых состояний системы металл–гелий.

С целью расширения возможностей водородной диагностики в настоящей работе проведены исследования влияния различного рода воздействий на структуру нержавеющей стали X18H10T, а именно, имплантацией ионов химически активных элементов и низкотемпературной квазигидроэкструзией.

Экспериментальная процедура

Для исследований использовались образцы стали X18H10T, прошедшей гомогенизирующий отжиг путем нагрева до 1320 К и выдержки при этой температуре в течение 1 ч.

Облучение и термодесорбционные исследования проводились на многоцелевой ускорительной установке "СКИФ" [5]. Введение химически активных элементов в образцы стали X18H10T осуществлялось имплантацией ионов N_2^+ или O_2^+ с энергией 28 кэВ при $T \sim 300$ К в интервале доз $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – $2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. После достижения заданной имплантационной дозы образец охлаждался до температуры ~ 140 К, и затем ионной имплантацией вводился дейтерий (D_2^+) энергией 14–24 кэВ плотностью тока ~ 5 мкА/см². После введения тестирующей дозы изотопа водорода образцы нагревались до температуры ~ 1700 К со средней скоростью 5–8 К/с. В процессе нагрева осуществлялась регистрация десорбции дейтерия.

Результаты и обсуждение

Важным аспектом проведения "водородной диагностики" является выбор тестирующей имплантационной дозы водорода, не влияющей на структурное состояние материала. Превышение тестирующей дозы приводит к характерным изменениям в виде спектра термодесорбции водорода, которые проявляются в появлении дополнительных пиков десорбции, наличие которых свидетельствует о влиянии водорода на структуру материала. Эксперименты по изучению влияния водорода на структуру нержавеющей стали X18H10T были призваны выполнить эту задачу. На рис. 1 приведены наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия из нержавеющей стали X18H10T, позволяющие проследить эволюцию спектра с ростом дозы облучения.

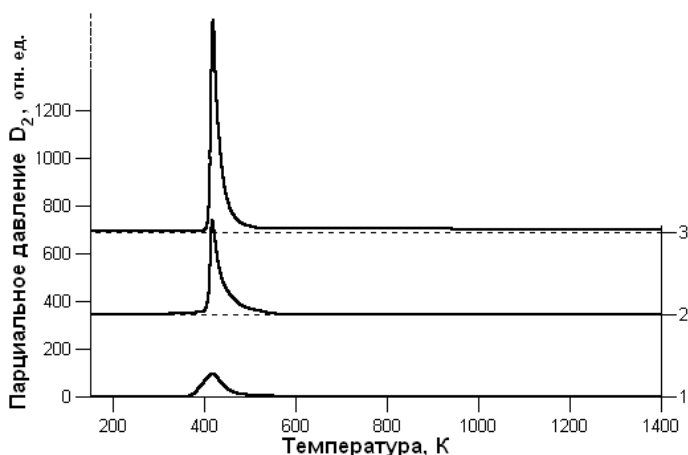


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T при $T_{\text{обл}} \sim 140$ К, полученные для доз облучения: 1 – $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 2 – $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 3 – $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

При имплантационной дозе дейтерия $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ спектр термодесорбции имеет простейшую структуру: единственный пик с максимумом при $T_M \sim 410 \text{ K}$ характеризует выделение данного количества дейтерия. С увеличением количества внедренного дейтерия максимум пика десорбции сохраняет свое положение на температурной шкале. При этом наблюдается рост его амплитуды пропорционально увеличению имплантационной дозы. Простейшая структура спектра термодесорбции дейтерия из стали X18H10T, прошедшей гомогенизирующий отжиг, в интервале доз $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^{-2}$ свидетельствует не только об однородности структуры нержавеющей стали X18H10T и, соответственно, о качественно проведенном гомогенизирующем отжиге, но и об отсутствии влияния имплантации водорода в этом диапазоне доз на структуру стали. Подобный вид спектра служит подтверждением выделения дейтерия из одного и того же фазового состояния, т.е. фазы твердого раствора дейтерия в нержавеющей стали X18H10T. Очевидно, что требованиям тестирующей дозы соответствуют значения в интервале $1 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ D/см}^{-2}$.

Характерной особенностью гомогенизированной стали X18H10T является склонность к инициируемому деформацией превращению исходного γ -аустенита с ГЦК-решеткой в α -мартенсит с ОЦК-решеткой, что определило случайный выбор в качестве одного из структуроизменяющих воздействий низкотемпературную деформацию. В свою очередь, наличие примеси внедрения приводит к структурным изменениям, обусловленным их химической активностью. Использование ионной имплантации для введения атомов внедрения с различной химической активностью, наряду с возможностью дозированного введения структурообразующей компоненты, совместно с масс-сепарацией исключает неконтролируемое введение побочных примесей.

На рис. 2 приведены наиболее характерные кривые термодесорбции тестирующей дозы дейтерия из образцов стали X18H10T, предварительно имплантированных ионами азота. Как видим, введение азотной примеси внедрения сопровождается существенными изменениями в спектре термодесорбции дейтерия, зависящими от дозы предварительно внедренного азота.

В отличие от исходного пика выделения тестирующей дозы дейтерия из необлученного образца (см. кривая 1) имплантация азота до доз $3,5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ (см. кривая 2) и $5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ (кривая 3) приводит к его размытию и уширению в направлении повышения температуры. На современном этапе развития материаловедения никель, в отношении исследования различных свойств, считается классической моделью нержавеющей сталей и, соответственно, наиболее документированным объектом. Проведенные ранее исследования [6, 7] структурных изменений никеля, облученного различными дозами ионов азота, показали, что в электронограммах никелевых пленок, облученных дозами $3 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ и $5 \cdot 10^{16} \text{ N/см}^2$ наблюдаются только кольца ГЦК решетки никеля, которые слегка размыты в результате дробления зерен металла при ионной бомбардировке. Никаких рефлексов других фаз не обнаружено. Как следствие, уширение пика в спектре термодесорбции тестирующей дозы дейтерия свидетельствует о радиационной природе структурных изменений стали X18H10T и связано с дроблением зерен металла при ионной бомбардировке.

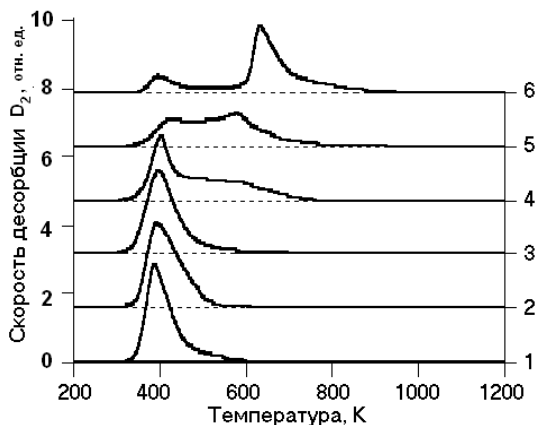


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия имплантированного в сталь X18N10T тестирующей дозы $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ D/cm² в зависимости от дозы предварительно внедренного азота: 1 – 0; 2 – $3,5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 3 – $5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 4 – $6,5 \cdot 10^{16}$ N/cm²; 5 – $1,1 \cdot 10^{17}$ N/cm²; 6 – $1,8 \cdot 10^{17}$ N/cm²

В той же работе [6, 7] установлено, что повышение дозы внедренного азота до значения $1,5 \cdot 10^{17}$ N/cm² стимулирует образование нитрида никеля из аморфизованной структуры сильно разупорядоченной матрицы никеля. При нагреве азотированных образцов до температуры 670 K ослабевает система дифракционных рефлексов фазы нитрида никеля Ni₃N. Дальнейшее повышение температуры до 780–830 K приводит к полному восстановлению исходной структуры никеля. Кривые 4 и 5, характеризующие термодесорбцию тестирующей дозы дейтерия из образцов стали X18N10T, предварительно имплантированных ионами азота до значений $\sim 6,5 \cdot 10^{16}$ N/cm² и $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ N/cm², демонстрируют высокую чувствительность водородной диагностики и дают представление о виде термодесорбционного спектра дейтерия из аморфизованной структуры. Спектр термодесорбции тестирующей дозы дейтерия из стали, предварительно облученной ионами азота дозой $\sim 1,8 \cdot 10^{17}$ N/cm² (кривая 6), качественно отличается от предыдущих и состоит из двух хорошо разделенных по температуре пиков, а также небольшой по скорости десорбции протяженной области выделения дейтерия между ними. Уровень концентраций внедренного азота и корреляция с температурным диапазоном развала нитрида никеля, свидетельствует об образовании в стали X18N10T стехиометрической структуры на основе азота. Неопровержимым подтверждением наличия упорядоченного структурного состояния системы металл-азот служит четко выраженный отдельно стоящий высокотемпературный пик с температурой максимума ~ 630 K. Таким образом, водородная диагностика выявила наличие в имплантационном профиле дейтерия двух составляющих: упорядоченной структуры на основе азота в профиле залегания азота и исходной ГЦК-структуры стали X18N10T вне этого профиля, что вызвано большей глубиной профиля залегания дейтерия.

Предварительное облучение образцов стали X18H10T ионами кислорода дозой $\sim 1,1 \cdot 10^{17}$ O/cm² проявилось, как и в случае азота, в незначительном высокотемпературном расширении пика термодесорбции тестирующей дозы дейтерия (кривая 2 на рис. 3), что с ростом количества внедренного кислорода трансформировалось в пологий затянутый участок спектра выделения дейтерия (кривая 3).

Схожесть эволюции спектра термодесорбции тестирующей дозы дейтерия, в случае азота и кислорода, выявляет общие закономерности кинетики внедрения химически активных элементов в сталь X18H10T. Следовательно, облучение ионами кислорода до дозы $\sim 2,3 \cdot 10^{17}$ O/cm² приводит к разупорядочению матрицы металла, с последующей аморфизацией структуры. С большой степенью вероятности можно утверждать, что дальнейший рост имплантационной дозы кислорода приведет к образованию упорядоченной структуры на основе кислорода.

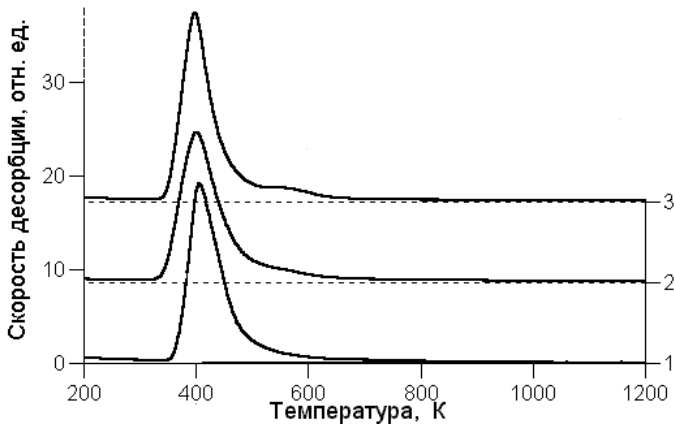


Рис. 3. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сталь X18H10T тестирующей дозы $\sim 1,5 \cdot 10^{16}$ D/cm², полученные для образцов, предварительно облученных разными дозами ионов кислорода: 1 – 0; 2 – $1,1 \cdot 10^{17}$ O/cm²; 3 – $2,3 \cdot 10^{17}$ O/cm²

Как отмечалось выше, характерной особенностью гомогенизированной стали X18H10T является вызванное деформацией превращение исходного γ -аустенита с ГЦК-решеткой в α -мартенсит с ОЦК-решеткой. При этом объемное содержание и морфология мартенситной фазы зависят как от степени деформации, так и от температуры деформации. Существенную роль понижения температуры деформирования в интенсификации мартенситного превращения подтверждают результаты металлографических исследований [9]. Магнитометрические и рентгеновские исследования фазового состава свидетельствуют, что деформация квазигидроэкструзией при комнатной температуре с $\delta = 25\text{--}45\%$ обуславливает переход в мартенсит $20\text{--}40\%$ исходной аустенитной фазы. В то же время в образцах, деформированных с такой же степенью при 77 К, концентрация мартенсита достигает 90% и более. При этом степень экструзии $\delta = 45\%$ приводит почти к полному превращению аустенита в мартенсит.

Несомненный интерес представляет водородная диагностика подобных квазигидроэкструдированных образцов с установленными в работе [9] изменениями структуры в зависимости от степени деформации. После гомогенизирующей обработки образцы имели достаточно однородную аустенитную структуру с размером зерна ~ 50 мкм. Водородная диагностика также свидетельствует об однородности структуры образца, что отражает присутствие единственного пика в спектре термодесорбции тестирующей дозы дейтерия (см. рис. 4, кривая 1).

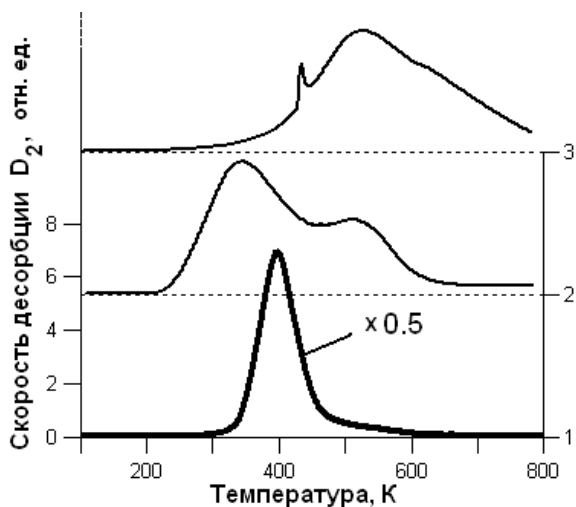


Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы стали X18N10T прошедшие экструзию при ~ 78 К со степенями обжатия $\delta \sim 16$ % (кривая 2) и ~ 44 % (кривая 3). Доза облучения для всех образцов $5 \cdot 10^{16}$ D/cm². Спектр исходного образца – кривая 1

Низкотемпературное квазигидроэкструдирование стали X18N10T сопровождается фазовыми превращениями, протекающими по схеме $\gamma \Rightarrow \varepsilon \Rightarrow \alpha$, где γ -аустенит с ГЦК-решеткой, α -мартенсит с ОЦК-решеткой, ε -мартенсит, который является промежуточной фазой с ГПУ-решеткой. После деформации с $\delta = 16$ % в структуре стали наблюдаются пластины ε -мартенсита, чередующиеся с кристаллами α -фазы, а также некоторое количество остаточного аустенита. В термодесорбционном спектре тестирующей дозы дейтерия, имплантированного в образцы стали X18N10T, прошедших низкотемпературную экструзию со степенью обжатия $\delta = 16$ % (рис. 4, кривая 2), присутствуют два разнесенных по температуре пика десорбции, несовпадающие с пиком выделения дейтерия из аустенизированной стали (кривая 1), что подтверждает отсутствие либо незначительное количество остаточного γ -аустенита. Увеличение степени обжатия до $\delta = 33$ % приводит к практически полному превращению ε -фазы в α -мартенсит. Наглядным подтверждением присутствия только одной фазы при обжатия $\delta = 44$ %, в нашем случае, служит вид термодесорбционного спектра тестирующей дозы дейтерия с хорошо выраженным максимумом выделения при $T_m \sim 520$ К (рис. 4, кривая 3). Другими словами, водо-

родная диагностика с высокой степенью надежности показывает однофазность структурного состояния стали X18H10T, которое, согласно структурным исследованиям, соответствует α -мартенситу. Как следствие, пик десорбции дейтерия с температурой максимума ~ 350 К соответствует выделению из промежуточной фазы ϵ -мартенсита (рис. 4, кривая 2).

Выводы

Примечательным результатом проведенного исследования методом термодесорбционной спектроскопии поведения водорода в нержавеющей стали X18H10T, подвергнутой различного рода структурным воздействиям, несомненно, выступает "водородная диагностика" структурных состояний материалов. Корреляция спектра выделения тестирующей дозы водорода с изменениями структуры исследуемого материала расширяет возможности термодесорбционной спектроскопии до уровня структурной методики.

Список литературы

1. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD // *Материаловедение*. № 11, 2005. С. 45–56.
2. Rybalko V. F., Morozov A. N., Neklyudov I. M., Kulish V. G. Observation of new phases in Pd-D systems // *Phys. Lett.* 2001. 287A. P. 175–182.
3. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Борц Б. В., Черняева Т. П. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония // *Материаловедение*. № 10, 2002. С. 51–55.
4. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // *Вопросы атомной науки и техники, Сер. Термоядерный синтез*. 2008. Вып. 2. С. 41–46.
5. 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. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 1989. Вып. 4/51/. С. 84–89.
6. Neklyudov I. M., Morozov A. N. Formation and Decay Kinetics of Nickel Nitrides Resulting From Nitrogen Ion Implantation. The Nickel-Nitrogen Phase Diagram // *Physica B*. 2004. Vol. 350. P. 325–337.
7. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Структурные превращения в никеле при имплантации ионов N^+ и постимплантационных отжигах // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 2006. Вып. 1/15/. С. 3–14.
8. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Брык В. В., Журба В. И. О высокотемпературной компоненте газовыделения водорода из хромистой и аустенитной Cr-Ni сталей // *ФХОМ*. № 1, 2003. С. 29–32.

9. Брык В. В., Неклюдов И. М., Соколенко В. И., Стародубов Я. Д., Хаймович П. А. Низкотемпературная квазигидроэкструзия как способ упрочнения конструкционных материалов // Металлофиз. новейшие технол. № 4, 2005. Т. 27, С. 551–562.

HYDROGEN DIAGNOSTICS OF STRUCTURAL STATES IN STEEL 18Cr10NiTi

*I. M. Neklyudov, O. M. Morozov, V. G. Kulish, V. I. Zhurba, P. A. Khaimovich,
A. G. Galitskiy*

National Science Center "Kharkov Institute of Physics & Technology",
Kharkov, Ukraine

The results obtained in the studies suggest the conclusion that the thermal desorption spectroscopy technique can be related to the methods enabling the estimation of the structural state of materials. The present paper reports the results from studies (*hydrogen diagnostics*) of structural states of materials, using 18Cr10NiTi steel as an example, the structure of which has been subjected to various actions such as reactive-element ion (N^+ , O^+) implantation, cold extrusion deformation. The present results indicate that the use of thermodesorption spectrometry of hydrogen holds promise for estimating the structural condition of the metal and its changes under various actions.