

## УДЕРЖАНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В СПЛАВЕ ХАСТЕЛЛОЙ-N, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ИМПЛАНТИРОВАННОМ ИОНАМИ ГЕЛИЯ

И. М. Неклюдов, А. Н. Морозов, В. Г. Кулиш, В. И. Журба,  
С. Д. Лавриненко, А. Г. Галицкий<sup>1</sup>

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков

<sup>1</sup>Харьковский Национальный педагогический университет  
им. Г. С. Сковороды, г. Харьков  
morozov@kipt.kharkov.ua

*Методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) исследованы температурные диапазоны удержания изотопов водорода в сплаве типа Хастеллой-N, предварительно имплантированного ионами гелия. Установлено, что для сплава типа Хастеллой-N, предварительно облученного ионами гелия в интервале значений  $1 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>, с ростом имплантационной дозы последовательно появляются дополнительные ловушки удержания водорода. Ступенчатый характер процесса свидетельствует о наличии в исследованном диапазоне доз двух различных энергетических состояний системы металл-гелий.*

### Введение

Наличие водорода в конструкционных материалах приводит к ухудшению их эксплуатационных характеристик. Ситуация существенно ухудшается при одновременном присутствии в материалах атомов гелия и водорода. Поэтому вполне закономерным выглядит повышенное внимание исследователей к изучению совместного влияния водорода и гелия на охрупчивание, эрозию поверхности и т. д. [1–8]. В настоящей работе представлены результаты исследований влияния предварительного внедрения гелия на температурные диапазоны удержания имплантированных изотопов водорода (протия и дейтерия) в сплавах типа Хастеллой-N, основной функцией которых является эффективная работа при высоких температурах и давлениях в условиях контакта с едкими веществами, например, в котлах атомных и химических реакторов [9–11].

### Экспериментальная процедура

В работе исследовались образцы сплава типа Хастеллой-N, состав которого приведен в табл. 1.

Таблица

## Химический состав сплава типа Хастеллой-N

Марка сплава	Химический состав, вес. %						
	Ni	Mo	Cr	Fe	Ti	Al	Другие элементы
Хастеллой-N [3]	Основа	11...13	6...8	≤ 0,1	≤ 2,0		≤ 0,1

С целью обезгаживания объектов и очистки их поверхности от загрязнений перед облучением образцы подвергались кратковременному отжигу (в течение 1 мин) при температуре  $\sim 1350$  К и давлении  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  Па непосредственно в измерительной камере. Облучение образцов, в зависимости от условий эксперимента, осуществлялось либо раздельно, одним из пучков одноименных ионов  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{D}_2^+$  и  $\text{He}^+$ , либо комплексно: пучком ионов  $\text{He}^+$  с последующей имплантацией ионов  $\text{H}_2^+$  или  $\text{D}_2^+$ . Гелий имплантировался в образцы при температурах  $\sim 300$  и  $\sim 900$  К с энергией  $\sim 25$  кэВ в интервале доз  $1 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$   $\text{He}/\text{см}^2$ . Облученные ионами гелия образцы охлаждались до температуры  $\sim 140$  К, после чего внедрялись ионы  $\text{H}_2^+$  или  $\text{D}_2^+$ . Имплантированные образцы подвергались нагреву со скоростью  $\sim 5$  К/с до температуры  $\sim 1700$  К с одновременной регистрацией спектра десорбции соответствующей газовой компоненты. Внедрение изотопов водорода производилось имплантацией ионов энергией  $\sim 25$  кэВ, плотностью тока  $\sim 5$   $\text{мкА}/\text{см}^2$  в интервале доз  $2,5 \cdot 10^{15}$ – $2 \cdot 10^{17}$   $\text{ат}/\text{см}^2$  при температуре мишени  $\sim 140$  К.

## Результаты и обсуждения

### *Облучение ионами изотопов водорода*

Наиболее характерные спектры термодесорбции дейтерия из образцов сплава, позволяющие проследить эволюцию спектра с ростом дозы облучения, приведены на рис. 1.

Вплоть до дозы  $\sim 2 \cdot 10^{16}$   $\text{D}/\text{см}^2$  в спектре присутствует только один простой пик с температурой максимума, которая с ростом количества внедренного дейтерия незначительно смещается в направлении понижения температуры. Эвтектическая природа газовыделения в этом пике свидетельствует об отсутствии упорядоченного нахождения дейтерия в объеме сплава, что подтверждается дальнейшим развитием спектра с превышением указанной имплантационной дозы. С ростом дозы структура спектра усложняется. Происходит уширение спектра как в направлении возрастания, так и понижения температуры. При дозе  $\sim 2 \cdot 10^{17}$   $\text{D}/\text{см}^2$  в спектре наблюдаются два дополнительных пика с температурами максимумов  $\sim 320$  и  $\sim 420$  К, одновременное по дозе

появление которых свидетельствует о генетической связи их происхождения. Учитывая, что основным компонентом сплавов типа Хастеллой-N является гидридообразующий никель и при этом температура максимумов пиков выделения дейтерия не соответствует температуре развала гидридов титана, входящего также в состав сплава, вполне логично связать выделение дейтерия при температуре  $\sim 320$  К с развалом гидрида никеля (упорядоченное состояние) и, соответственно, более высокотемпературный пик с максимумом при температуре  $\sim 420$  К отражает дефектность структуры обусловленную образованием-развалом того же гидрида никеля.

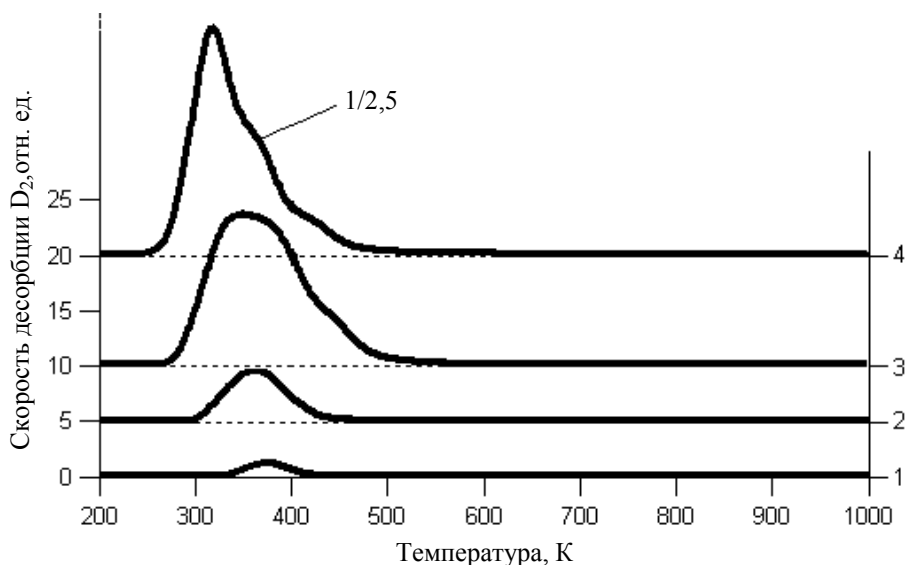


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в сплав типа Хастеллой-N при  $T_{\text{обл}} \sim 140$  К, полученные для доз облучения: 1 –  $\sim 2,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ; 2 –  $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 3 –  $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ; 4 –  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

На рис. 2 приведен характерный спектр выделения водорода из образца, облученного ионами водорода  $\text{H}_2^+$  дозой  $2 \cdot 10^{16} \text{ Н/см}^2$ . Сравнение спектров, приведенных на рис. 1 и 2 выявляет отличия термодесорбции водорода и дейтерия, свидетельствующие о наличии изотопического эффекта: пик термодесорбции дейтерия смещен на  $\sim 25$  К выше по температурной шкале. Наряду с этим, в спектрах термодесорбции водорода наблюдается высокотемпературная компонента газовой выделения, обусловленная десорбцией водорода содержащих газов с элементов конструкций измерительной камеры, что проявляется в спектрах, как увеличение парциального давления водорода при температуре образца выше  $\sim 1200$  К (см. рис. 2).

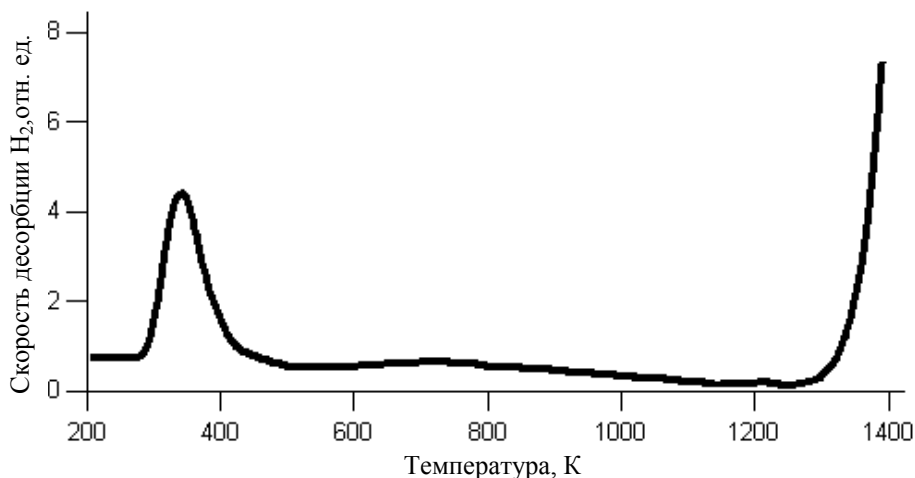


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода, имплантированного в сплав типа Хастеллой-N при  $T_{\text{обл}} \sim 140$  К, полученный для дозы облучения  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  Н/см<sup>2</sup>

Учитывая наличие разницы атомных весов He (4 а. е. м.) и H<sub>2</sub> (2 а. е. м.) при наличии двух масс-спектрометров предпочтительней использовать именно эту комбинацию для изучения взаимного влияния на удержание гелия и водорода в материалах. На рис. 3 приведен результат такого эксперимента. Из рисунка видно, что десорбция гелия происходит при температурах выше 1000 К (кривая а).

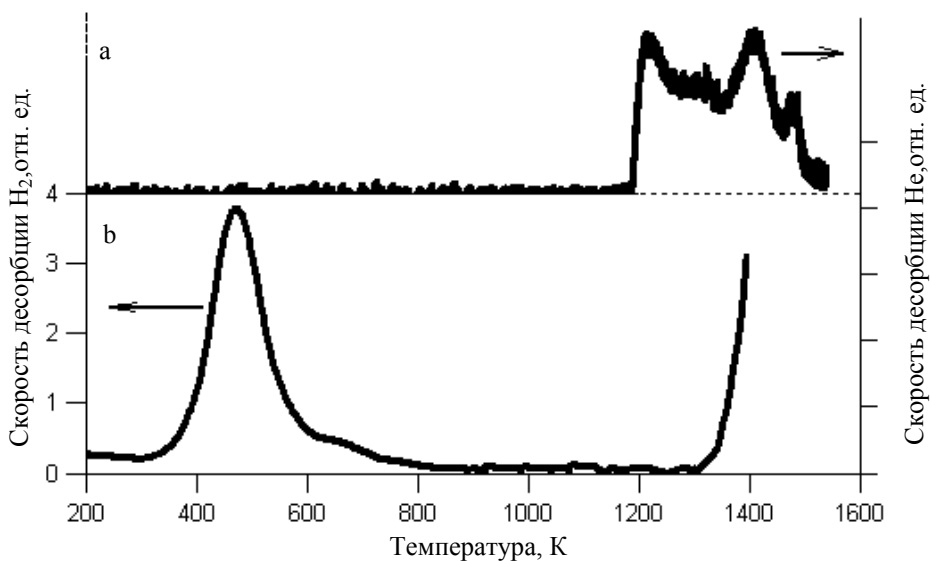


Рис. 3. Спектры термодесорбции гелия (доза  $\sim 1 \cdot 10^{17}$  Н/см<sup>2</sup>) и водорода (доза  $\sim 2 \cdot 10^{16}$  Н/см<sup>2</sup>) из образцов сплава типа Хастеллой-N, последовательно имплантированных ионами гелия и водорода

Вклада гелия в спектр газовой выделения при температурах ниже этой температуры не обнаружено. Первое, что обращает на себя внимание, смещение пика термодесорбции водорода в область более высоких температур с одновременным появлением более высокотемпературного пика выше  $\sim 600$  К. Сравнение со спектром термодесорбции водорода из исходного образца (см. рис. 2) с наличием выделения водорода в этой же области не позволяет однозначно идентифицировать образование дополнительной ловушки, вызванной предварительной имплантацией гелия. Вышеизложенное свидетельствует о том, что наиболее корректно в исследованиях использовать дейтерий с проведением контрольных облучений водородом.

### **Увеличение температурного диапазона удержания изотопов водорода в сплаве типа Хастеллой-N в результате имплантации ионов гелия**

Исследование температурных диапазонов удержания водорода в образцах сплава Хастеллой-N, предварительно имплантированных ионами гелия выявило образование дополнительных высокотемпературных ловушек. При этом имплантируемый водород сначала заполняет самую высокотемпературную из имеющихся в наличии ловушек и, только после ее заполнения, с ростом дозы заполняет более низкотемпературные с тем же приоритетом заполнения более высокотемпературных из оставшихся незаполненных ловушек [8]. Таким образом, с ростом дозы внедренного водорода происходит последовательное заполнение все более низкотемпературных ловушек, что приводит к развитию спектра термодесорбции водорода в направлении понижения температуры. Другими словами водород обладает не просто декорирующей способностью, но и избирателен в выборе ловушки, т. е. выбором тестирующей имплантационной дозы водорода можно выявить отдельные энергетические состояния системы металл-гелий. При условии, что тестирующая доза имплантируемого водорода не влияет на структуру материала и, соответственно, имеет концентрацию фазового состояния твердого раствора.

Изменения состояний системы Хастеллой-N в зависимости от дозы имплантированного гелия проводилось тестирующей дозой дейтерия, установленной на основе вышеприведенных данных о поведении дейтерия в сплаве. Введение даже небольшой дозы гелия (см. рис. 4, кривые 1 и 2) сопровождается увеличением температурного диапазона удержания дейтерия, что проявляется в сдвиге пика термодесорбции дейтерия на  $\sim 40$  К в направлении возрастания температуры. При этом гелий десорбируется в виде одиночного пика с температурой максимума при температуре  $\sim 1500$  К. Увеличение дозы гелия вплоть до значения  $\sim 2,5 \cdot 10^{16}$  He/cm<sup>2</sup> практически не изменяет вида спектра термодесорбции как дейтерия, так и гелия (см. кривые 2, 3 и 4). Дальнейшее

увеличение дозы гелия сопровождается изменениями в спектре, которые проявляются в появлении более высокотемпературного пика десорбции дейтерия с температурой максимума 540 К. Кривая десорбции гелия качественно изменилась, наблюдаются два превалирующих пика термодесорбции искаженной формы, что может быть объяснено пузырьковым механизмом выделения гелия (см. кривые 6–8).

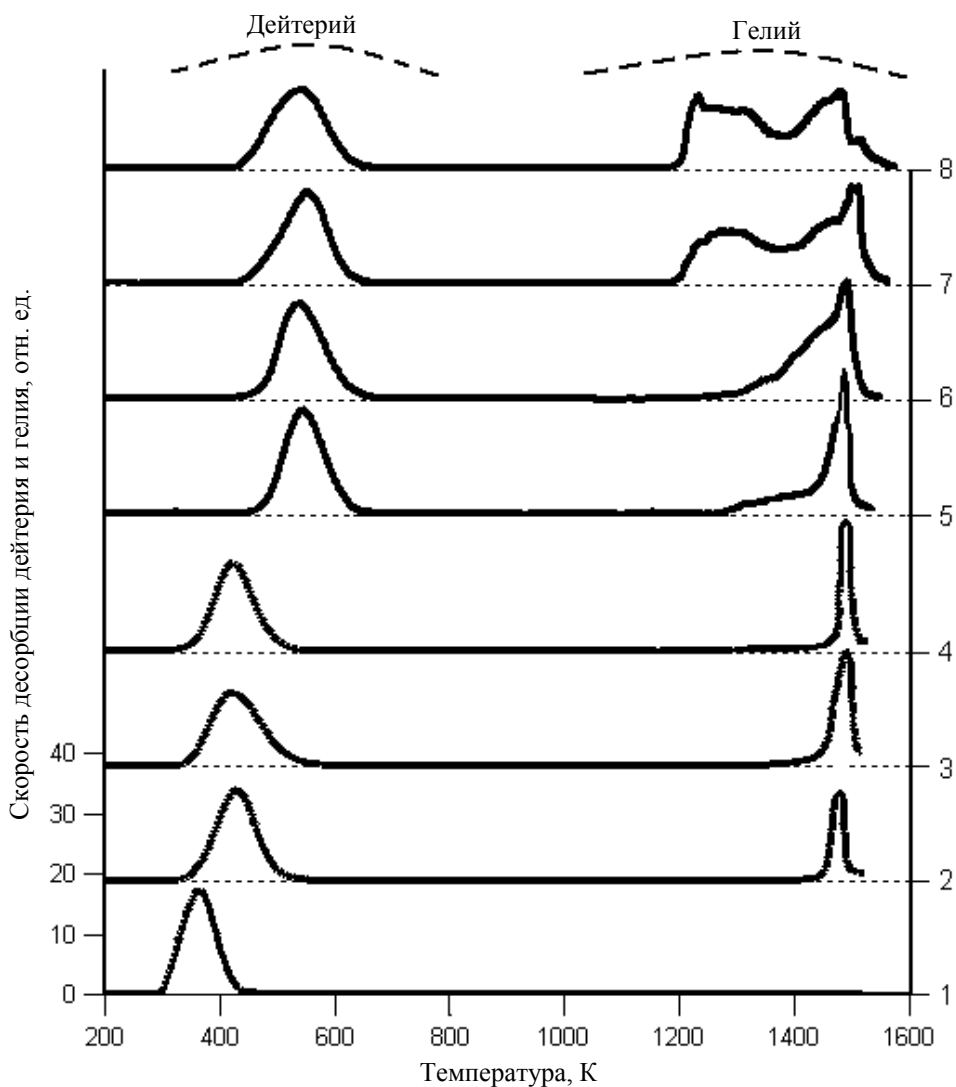


Рис. 4. Спектры термодесорбции дейтерия (доза  $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{D}/\text{cm}^2$ ) и гелия из образцов в зависимости от дозы имплантированного гелия: 1 – 0; 2 –  $\sim 1,2 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 3 –  $\sim 1,8 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 4 –  $\sim 2,5 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 5 –  $\sim 3,6 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 6 –  $\sim 5,5 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 7 –  $\sim 8,8 \cdot 10^{16} \text{He}/\text{cm}^2$ ; 8 –  $\sim 1,2 \cdot 10^{17} \text{He}/\text{cm}^2$

Приняв температуры максимумов выделения тестирующей дозы в качестве характеристики температурного диапазона выделения дейтерия построена его зависимость верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия от дозы внедренного гелия (см. рис. 5). Отчетливо проявляется ступенчатый характер смещения верхнего предела температурного диапазона удержания дейтерия при достижении определенных концентраций предварительно внедренного гелия. В диапазоне доз  $1 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{16}$   $\text{He}/\text{см}^2$  температурный диапазон удержания дейтерия увеличивается на  $\sim 40$  К, а в диапазоне доз гелия  $3,5 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$   $\text{He}/\text{см}^2$  – увеличивается дополнительно на  $\sim 120$  К. Следовательно, в диапазоне доз гелия  $1 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$   $\text{He}/\text{см}^2$  две ступеньки различных энергий связи дейтерия с ловушками: первая – в диапазоне доз гелия  $(1,2\text{--}3) \cdot 10^{16}$   $\text{He}/\text{см}^2$ , в этом случае температурный диапазон удержания дейтерия простирается до  $\sim 500$  К (температура максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет  $T_M \sim 420$  К), а вторая – в диапазоне доз гелия  $3,6 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$   $\text{He}/\text{см}^2$ , при этом температурный диапазон удержания дейтерия простирается до  $\sim 650$  К (температура максимума самого высокотемпературного пика в спектре термодесорбции дейтерия составляет  $T_M \sim 540$  К). Отметим, что для водорода температурный диапазон удержания будет смещен на  $\sim 25$  К в направлении понижения температуры, как это следует из изотопического эффекта, представленного выше.

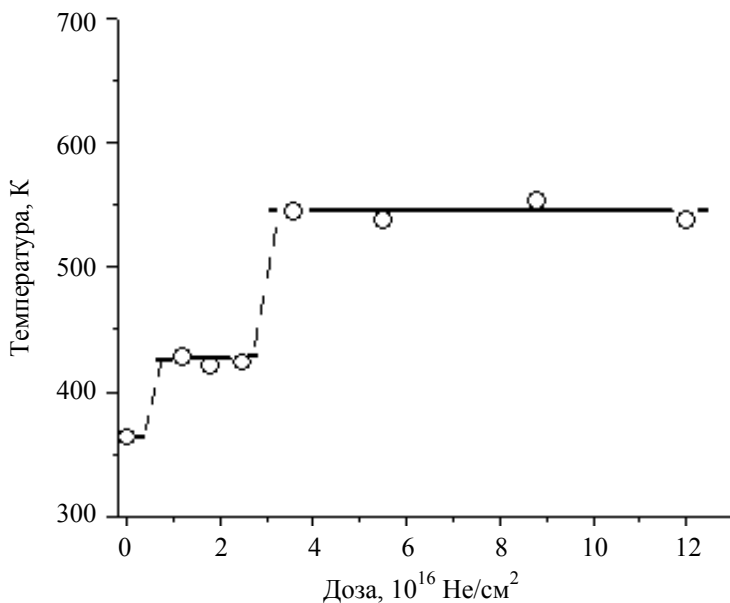


Рис. 5. Зависимость температуры максимумов выделения тестирующей дозы дейтерия ( $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$ ) от дозы внедренного гелия

Квантовые энергетические состояния выделения дейтерия (водорода), а соответственно и удержания, говорят о различной природе водородных ловушек в сплаве типа Хастеллой-N, созданных предварительной имплантацией гелия. Это дает возможность утверждать о наличии в исследованном диапазоне доз (концентраций) гелия двух различных энергетических состояний системы гелий-металл.

Ступенчатый характер смещения температуры максимума выделения тестирующей дозы дейтерия свидетельствует о существовании диапазонов концентраций внедренного гелия, в пределах которых происходит формирование в имплантационном профиле залегания определенного фазового состояния системы гелий-металл с соответствующей энергией связи, что подтверждается неизменным положением водородного пика на температурной шкале. Влияние различных фазовых состояний системы гелий-металл выражается в изменении энергии активации десорбции дейтерия, которая с ростом дозы изменяется также ступенчато. Энергии активации десорбции дейтерия для двух фазовых состояний, полученных для образцов сплава типа Хастеллой-N при облучении гелием до дозы  $1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  превышают энергию активации выделения дейтерия из необлученных образцов сплава. Соответственно, величины этих энергий следует отнести к значениям энергий диссоциации гелий-дейтериевых комплексов с различным содержанием атомов гелия.

Исходя из данных о дозах внедрения и профиле залегания проведены оценки концентрации внедренного гелия в профиле залегания. С ростом концентрации внедренного гелия вплоть до  $\sim 2$  ат. % в спектрах термодесорбции как дейтерия, так и гелия наблюдается одинокий хорошо разрешенный пик. Другими словами энергетическое состояние системы Хастеллой-гелий не изменяется с ростом концентрации гелия до  $\sim 2$  ат. %. Соответственно, предельная концентрация фазы твердого раствора гелия в сплаве Хастеллой-N равна  $\sim 2$  ат. %.

Дальнейшее повышение концентрации гелия сопровождается изменениями в спектре, которые проявляются в появлении дополнительных пиков как гелия, так и дейтерия, что свидетельствует о фазовых изменениях в системе металл-гелий. Увеличение дозы гелия вплоть до значения  $\sim 1,2 \cdot 10^{17} \text{ He/cm}^2$ , соответствующее концентрации гелия  $\sim 15$  ат. % He практически не изменяет вида спектра термодесорбции тестирующей дозы дейтерия, что свидетельствует о наличии в системе Хастеллой-гелий устойчивого фазового состояния вплоть до концентрации гелия  $\sim 15$  ат. %. Учитывая, что гелий при температуре внедрения (температура облучения 300 К) находится в профиле залегания, фазовое состояние при этих концентрациях, соответствующее пику выделения дейтерия при 540 К, вызвано образованием гелиевых комплексов в решетке Хастеллой-N.

Полученные результаты исследований показали, что наличие гелия в сплаве типа Хастеллой-N приводит к возрастанию температуры удержания водорода вследствие образования гелий-водородных комплексов. Возникновение следу-



ющего фазового состояния гелия только после завершения застройки предыдущего свидетельствует о квантовой природе гелиевых комплексов в металлах.

В связи с тем, что планируются высокие рабочие температуры использования сплавов типа Хастеллой, нами проведены исследования образцов, предварительная имплантация гелия в которые осуществлялась при температуре  $\sim 900$  К. На рис. 6 для сравнения представлены спектры термодесорбции дейтерия и гелия из сплава типа Хастеллой-N при двух температурах одной и той же дозы имплантации гелия: а –  $\sim 900$  К; б –  $\sim 300$  К. Пик термодесорбции дейтерия сместился в направлении возрастания температуры на  $\sim 50$  К и стал более широким. Температурный диапазон десорбции гелия, имплантированного при  $T \sim 900$  К, практически не изменился, тем не менее видно, что произошло перераспределение интенсивности двух основных пиков десорбции. Следовательно, изотопы водорода десорбируются из сплавов типа Хастеллой-N при температурах ниже 900 К как при наличии гелия, так и при его отсутствии. При этом прослеживается тенденция увеличения диапазона удержания дейтерия в направлении возрастания температуры с ростом температуры предварительной имплантации гелия.

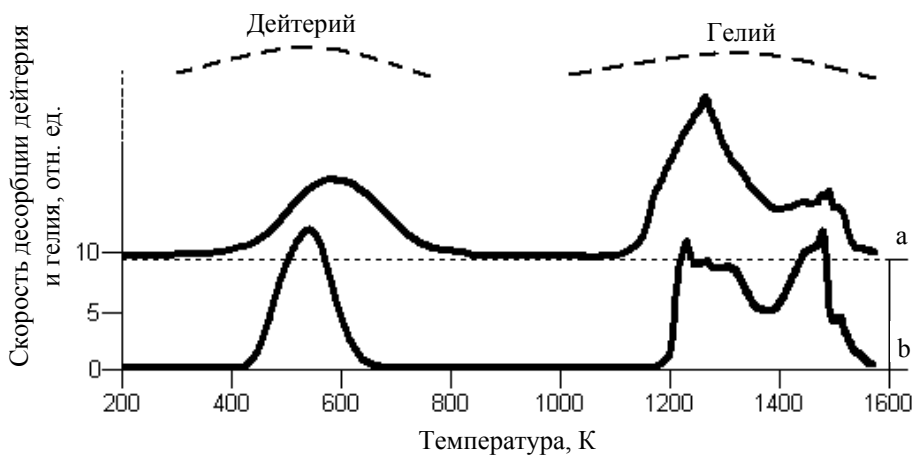


Рис. 6. Спектры термодесорбции дейтерия (доза  $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{D}/\text{cm}^2$ ) и гелия (доза  $\sim 1,2 \cdot 10^{17} \text{He}/\text{cm}^2$ ) из сплава типа Хастеллой-N в зависимости от температуры имплантации гелия: а –  $\sim 900$  К; б –  $\sim 300$  К

## Выводы

Показано, что предварительная имплантация ионов гелия приводит к увеличению температурного диапазона удержания изотопов водорода в направлении возрастания температуры. Смещение верхнего предела температурного диа-

пазона удержания дейтерия имеет ступенчатый характер, обусловленный фазовыми состояниями системы Хастеллой-гелий. С ростом температуры предварительной имплантации гелия прослеживается тенденция увеличения температурного диапазона удержания водорода также в направлении роста температуры.

Предложенная диагностика водородом несомненно займет достойное место в ряду современных перспективных методик исследования, позволяющая получать количественные характеристики состояния систем гелий-металл.

### Список литературы

1. Myers S. M., Besenbacher F., Brittiger J. Deuterium in He-implanted Fe: trapping and the surface permeation barrier // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 39. P. 450–452.
2. Ogura M., Higuchi T., Yamaji N., Imai M., Itoh A. et al. Thermal behavior of hydrogen in helium-implanted high-purity SUS316L. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* 1998. Vol. B136–138. P. 483–487.
3. Nagata S., Tsuchiya B., Sugawara T., Ohtsu N., Shikama T. Helium and hydrogen trapping in W and Mo single-crystals irradiated by He ions // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 307–311. P. 1513–1516.
4. Iwakiri H., Morishita K., Yoshida N. Effects of helium bombardment on the deuterium behavior in tungsten // *J. Nucl. Mater.* 2002. Vol. 307–311. P. 135–138.
5. Nagata S., Tsuchiya B., Ohtsu N., Sugawara T. et al. Hydrogen and deuterium uptake in helium implanted layer of Mo and W // *J. Nucl. Mater.* 2003. Vol. 313–316. P. 279–283.
6. Henriksson K. O. E., Nordlund K., Krashennnikov A., Keinonen J. Difference in formation of hydrogen and helium clusters in tungsten // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 163113.
7. Lee H. T., Haasz A. A., Davis J. W., Macaulay-Newcombe R. J. Hydrogen and helium trapping in tungsten under single and sequential irradiations // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 360. P. 196–207.
8. 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.
9. Novikov V. M., Ignat'ev V. V., Fedulov V. I., Cherednikov V. N.. Molten-salt nuclear energy devices: prospects and problems (in Russian). Moscow: «Ehnergoizdat publ.». 1990. P. 192.
10. Ul'yanin E. A., Svistunova T. V., Levin F. L. High corrosion-resistance alloys (in Russian). Moscow: «Metallurgiya publ.». 1987. P. 88.

11. Azhazha V. M., Bakai A. S., Lavrinenko S. D., Bobrov Yu. P. et al. Alloys for molten-salt reactors. Вопросы атомной науки и техники. Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 2005. Вып. 4/87. С. 40–47.

## HYDROGEN DIAGNOSTICS OF PHASES STATES HELIUM-HASTELLOY

*I. M. Neklyudov, O. M. Morozov, V. G. Kulish, V. I. Zhurba,  
S. D. Lavrinenko, O. G. Galytsky<sup>1</sup>*

National Science Center «Kharkov Institute of Physics and Technology»,  
1 Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

<sup>1</sup>G. S. Skovoroda National Pedagogical University at Kharkov, Ukraine  
morozov@kipt.kharkov.ua

*Thermal desorption spectrometry was used to investigate the temperature range of hydrogen isotope retention in a Hastelloy-N type alloy that had previously been implanted with helium. Helium implanted in the dose range  $1 \cdot 10^{16}$ – $1,2 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup> provided additional traps for retention of hydrogen, with the hydrogen release temperature increasing as the implanted helium dose increased. The step character of the release and retention processes bears witness to the presence of two-phase states in the metal-helium system.*