

Министерство образования и науки Российской Федерации

Томский политехнический университет

Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.И., Тюрин

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 548.571; 548.4; 539.219.3; 538.931-405

Ч 49

Черданцев Ю.П.

Ч 49 Методы исследования систем металл-водород: учебное пособие / Ю.П. Черданцев, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 286 с.

Пособие предназначено для обеспечения инновационной образовательной программы опережающей подготовки элитных специалистов по направлению «Водородная энергетика, возобновляемые источники энергии и энергосбережение». Пособие включает описание атомных и ядерно-физических методов, использованных авторами для анализа систем металл-водород, и новые методы, предложенные и разработанные авторами, с целью повышения эффективности исследования состава и структуры материалов. Значительное внимание уделяется результатам исследований радиационного воздействия на металл - водородные системы. Приведены результаты комплексного исследования металл - водородных систем (с применением нескольких методов анализа), результаты исследований деформации поверхности металлов при имплантации и электролитическом насыщении водородом. Представлены модели, описывающие поведение водорода и дефектов при облучении металлов рентгеновскими квантами, ионными и электронными пучками.

Печатается по решению Редакционно-издательского Совета Томского политехнического университета

Рецензенты

заведующий лабораторией ИФПМ СО РАН,
профессор, д.ф.-м. наук

А.В. Панин

с. н. с. ИФПМ СО РАН, к.ф.-м. н.

Ю.М. Коротеев

© Томский политехнический университет, 2008

© Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И.,
2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ. МИГРАЦИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ	8
1.1. Общие вопросы взаимодействия водорода с металлами	8
1.1.1. Проникновение и состояние водорода в металле	8
1.1.2. Взаимодействие водорода со сталью	9
1.1.3. Взаимодействие водорода с титаном. Гидриды	10
1.1.4. Способы насыщения металлов водородом	11
1.1.5. Влияние дефектов структуры при наводороживании	13
1.2. Физические основы процессов радиационно-стимулированной диффузии Н в металлах и сплавах	17
1.2.1. Физические основы диффузии Н в металлах	17
1.2.2. Исследование диффузии путем измерения водородопроница-емости. Особенности проникновения Н через мембраны в условиях ионной бомбардировки	21
1.2.3. Ускорение диффузии при облучении (радиационно-стимулирова-нная диффузия)	25
1.2.4. Диффузия и упорядочение. Упорядочение структуры металлов при облучении	37
1.2.5. Влияние возбуждения электронной подсистемы на дефектную структуру металлов и сплавов	41
1.3. Влияние ионного пучка на миграцию водорода в металлах	53
1.4. Радиационно-стимулированная миграция, диффузия и выход водорода из металлов, с учетом аккумулирующих свойств внутренней водородной подсистемы	63
1.5. Заключение	66
1.6. Контрольные вопросы	66
1.7. Литература к главе 1	67
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОГО И АТОМНОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД	74
2.1. Использование ядерно-физических методов для анализа систем металл–водород. Краткая характеристика существующих ядерно-физических методов анализа водорода	74
2.1.1. Использование метода ядер отдачи для анализа системы металл-водород	77
2.1.1.1. Физические основы и аналитические характеристики	77

2.1.1.2. Экспериментальный исследовательский комплекс для изучения динамики поведения водорода методом ЯО и РОР	80
2.1.2. Применение резерфордовского обратного рассеяния для исследования системы металл – водород	84
2.1.2.1. Физические основы метода	84
2.1.2.2. Использование метода РОР для анализа легких примесей	86
2.2. Атомные методы анализа водорода	89
2.2.1. Использование метода ВИМС	89
2.2.1.1. Физические основы и особенности анализа изотопов водорода в металлах методом ВИМС.....	89
2.2.1.2. Экспериментальное оборудование и методика измерений.....	93
2.2.2. Метод термостимулированной десорбции	95
2.2.2.1. Физические основы метода	95
2.2.2.2. Особенности исследования систем металл-водород методом ТСД	98
2.2.2.3. Экспериментальное оборудование	100
2.2.3. Методика измерения накопления водорода в металлах в процессе электролитического насыщения	101
2.3. Методы анализа дефектов структуры материала.....	104
2.3.1. Метод позитронной аннигиляции	104
2.3.1.1. Особенности анализа систем металл-водород методом позитронной аннигиляции	104
2.3.1.2. Физические основы методов позитронной спектроскопии	109
2.3.1.3. Экспериментальное оборудование	114
2.3.2. Применение методов электронной, оптической и термоволновой микроскопии для исследования поверхности систем металл-водород	117
2.3.3. Метод акустической эмиссии.....	120
2.3.3.1. Физическая природа и характеристики сигналов АЭ	120
2.3.3.2. Техника измерения сигналов акустической эмиссии при пластической деформации (статические измерения).....	124
2.3.3.3. Техника измерений сигналов акустической эмиссии при электролитическом насыщении металлов водородом	129
2.3.4. Измерение скорости распространения звуковых волн в системах металл-водород	133
2.3.4.1. Закономерности распространения ультразвуковых волн в металлах Equation Chapter 4 Section 1	134

2.3.4.2. Техника эксперимента	145
2.3.5. Исследование электросопротивления систем металл-водород	147
2.3.5.1. Физические основы исследования электросопротивления.	148
2.3.5.2. Зависимость электрического сопротивления от кристаллографического направления.	148
2.3.5.3. Зависимость электрического сопротивления металлов от температуры	149
2.3.5.4. Влияние структурных изменений на электрическое сопротивление	149
2.3.5.5. Влияние дефектов решетки на электрическое сопротивление металлов	151
2.3.5.6. Приборы и оборудование	158
2.3.6. Исследование магнитных характеристик металлов при наводороживании	159
2.3.6.1. Физические основы исследований магнитных свойств вещества	160
2.3.6.2. Влияние водорода на магнитные свойства металлов.....	161
2.3.6.3. Экспериментальная установка для исследования магнитных свойств металлов.....	164
2.4. Математическое обеспечение методов исследования водорода и дефектов в металлах	167
2.4.1. Извлечение информации из энергетических спектров ЯО	167
2.4.1.1. Описание энергетического спектра ЯО водорода	167
2.4.1.2. Моделирование энергетических спектров ЯО	168
2.4.1.3. Относительный способ определения концентрации водорода	170
2.4.2. Описание программы, использованной для моделирования ЭС РОР и ЯО (SIMNRA)	171
2.4.3. Моделирование профилей распределения имплантированных ионов Н и Не.....	176
2.5. Заключение	180
2.6. Контрольные вопросы к главе 2	181
2.7. Литература к главе 2	183
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД	196
3.1. Разработка ядерно-физических методов анализа водорода.....	196
3.1.1. Измерение сечений упругого рассеяния водорода на легких и средних ядрах методом ядер отдачи.....	196
3.1.2. Использование резонанса 1,735 МэВ в упругом рассеянии ${}^1\text{H}({}^{12}\text{C},\text{p}){}^{12}\text{C}$ для анализа водорода	202

3.1.3. Использование резонанса 2,1 МэВ в упругом $^2\text{H}(\alpha, d)^4\text{He}$ рассеянии для анализа дейтерия	205
3.2. Разработка методики исследования миграции водорода в металлах под действием ионизирующего излучения	211
3.3. Разработка способа устранения погрешностей измерений, вызванных изменением содержания водорода.....	214
3.4. Способ снижения разброса данных при измерении дозовых зависимостей, вызванного изменением плотности тока анализирующего пучка.....	215
3.5. Разработка методики измерения объема выделенного из металла водорода при радиационном воздействии.....	217
3.6. Заключение	219
3.7. Контрольные вопросы к главе 3	220
3.8. Литература к главе 3	220

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИМИ И АТОМНЫМИ МЕТОДАМИ

4.1. Примеры использования метода ядер отдачи, ВИМС и ТСД для анализа водорода в пластически деформированном титане.....	223
4.1.1. Исследование профиля распределения водорода в титане методом ЯО.....	223
4.1.2. Исследование содержания дейтерия в титане методом ТСД	225
4.2. Корреляции между объемным (ТСД) и поверхностным (ВИМС) содержанием водорода после охлаждения титана жидким азотом	226
4.3. Применение ПА для исследования накопления водородных дефектов в титане. Влияние термообработки и радиационного воздействия на параметры ПА в титане.....	228
4.3.1. Экспериментальные результаты	229
4.3.2. Обсуждение результатов исследований.....	231
4.4. Исследование параметров ЭПА при внедрении Н в нержавеющую сталь	234
4.4.1. Влияние времени электролитического насыщения на время жизни позитронов в нержавеющей стали	234
4.4.2. Влияние деформации и электролитического насыщения водородом на параметры ЭПА в нержавеющей стали	235
4.5. Исследование корреляций между скоростью звука и временем жизни позитронов в металлах в зависимости от содержания водорода и величины пластической деформации.....	238

4.5.1. Исследование корреляции между скоростью звука и параметрами ЭПА для образцов с разным содержанием Н.....	238
4.5.2. Исследование корреляции скорости звука и параметров ПА при насыщении водородом деформированных образцов.....	241
4.6. Взаимное влияние примеси водорода, гелия и дефектов, образованных при имплантации гелия в конструкционных материалах реакторов.....	247
4.6.1. Состояние вопроса по исследованию взаимного влияния Н и Не в конструкционных материалах ТЯР	248
4.6.2. Исследование взаимного влияния примесей Н и Не в нержавеющей стали и титане	251
4.6.3. Влияние разрушения поверхности в результате водородно-гелиевого блистеринга на ЭС ЯО водорода и гелия.....	265
5.7. Поверхностные эффекты при электролитическом насыщении нержавеющей стали и титана. Влияние деформации поверхности на энергетические спектры ядер отдачи водорода	268
4.8. Применение оптической, растровой и термоволновой микроскопии для изучения деформации поверхности при электролитическом насыщении нержавеющей стали и титана водородом.....	269
4.8.1. Динамика накопления дефектов и трещинообразование при насыщении титана водородом.....	269
4.8.2. Динамика накопления дефектов и трещинообразование при насыщении водородом нержавеющей стали.....	274
4.8.3. Использование интерференционной микроскопии для изучения рельефа поверхности нержавеющей стали, насыщенной водородом.....	277
4.9. Заключение	280
4.10. Контрольные вопросы к главе 4	282
4.11. Литература к главе 4	284

ГЛАВА 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С МЕТАЛЛАМИ. МИГРАЦИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

1.1. Общие вопросы взаимодействия водорода с металлами

Исследование системы металл-водород имеет ряд специфических особенностей, связанных с характером взаимодействия атомов водорода с металлами. Эти особенности связаны с высокой подвижностью водорода в металлах и его высокой реакционной способностью – возможностью образовывания сложных комплексов, в которые входят вакансии, примесные атомы, а также собственные междоузельные атомы металла. Особенности проявляются в изменении содержания водорода, примесных атомов и дефектов при анализе систем металл-водород в процессе термического, радиационного, механического или электромагнитного воздействия. В настоящей главе приведен краткий обзор наиболее общих вопросов взаимодействия водорода с металлами. Более подробно эти вопросы будут изложены в соответствующих главах, связанных с конкретными методами анализа. Основу обзора составляют данные для титана и нержавеющей стали. Для подготовки материалов раздела, посвященного вопросам взаимодействия водорода с металлами, использованы широко известные работы, дополненные новыми данными экспериментальных исследований, проведенных авторами пособия.

1.1.1. Проникновение и состояние водорода в металле

Водород в металлах может находиться в различных состояниях: в форме гидридов; в растворенном состоянии; захватываться дефектами; входить в состав гидроксида $Me(OH)_n$ или воды, адсорбированной поверхностью. В обычных условиях металлы покрыты полимолекулярным слоем воды, адсорбированной из воздуха. При подготовке проб к анализу путем откачки при 20 °С полностью удалить эту воду не удастся. Поэтому она остается в микротрещинах, где сила сцепления воды с металлом за счет Ван-дер-Ваальсовой силы особенно велика. В пробах с развитой поверхностью содержание водорода возрастает на 1–3 порядка по сравнению с компактным образцом, несмотря на то, что некоторые металлы практически не образуют гидроксиды (цирконий, титан и др.).

Были получены данные, указывающие, что водород во всех металлах, в том числе и в титане, ионизируется и диффундирует в виде протонов. Под влиянием даже сравнительно слабого постоянного электриче-

ского поля атомы водорода перемещаются в расплавленном металле в сторону катода. Поскольку размеры протонов в сотни тысяч раз меньше размеров атомов, то неудивительно, что диффузия водорода в металлах протекает чрезвычайно быстро. Следует отметить, что в процессах диффузии водорода в металлах основную роль играет объемная диффузия. Коэффициент диффузии водорода в монокристалле практически такой же величины, как и при диффузии в мелкокристаллическом образце.

Как только водород попадает в металлическое тело, он ионизируется под влиянием потенциального поля металла. Ионизация водорода может иметь различный характер и в предельных случаях заканчивается образованием или отрицательно заряженного иона H^- , или положительно заряженного иона – протона. В первом случае образуется химическое соединение с ионным типом связи, обладающее специфической решеткой и не обнаруживающее металлических свойств (LiH , KH и т. д.). Во втором предельном случае атом водорода ионизируется до протона, который входит в решетку металла, не нарушая ее. При этом тип решетки и металлические свойства конденсированного тела сохраняются. Твердые растворы водорода в этом случае имеют настолько своеобразное строение, что, по мнению ряда исследователей, термин «твердый раствор» в общепринятом смысле вообще неприменим к системам металл–водород.

1.1.2. Взаимодействие водорода со сталью

Водород способен растворяться в твердой стали и диффундировать в ее решетке только в виде протонов. Гидриды железа до сих пор не обнаружены и, очевидно, можно считать, что они не возникают при наводороживании стали. Поглощенный сталью водород может находиться в двух состояниях: ионизированном (протоны) – растворен в решетке и в молекулярном – заключен в коллекторах. В распределении водорода, поглощенного сталью, важную роль играют дефекты её структуры, к которым относятся дефекты поликристаллического тела – микроскопические пустоты, щели; трещины, неметаллические включения, межзеренное вещество, – а также ультрамикроскопические дефекты кристаллической решетки стали – вакансии, их скопления (коагуляции) и дислокации. Все указанные дефекты, если они замкнутые, играют роль коллекторов, в которых может собираться поглощенный сталью водород. Проникнув в решетку металла, протоны распространяются в ней и достигают поверхности раздела между решеткой металла и коллектором, а затем проникают внутрь коллектора и молизируются в нем. Считается, что водород диффундирует в сталь транскристаллически по всей решетке; избирательность диффузии по дефектам решетки, а также по границам зерен обычно не учитывается в отличие от их роли

при насыщении стали водородом. Противоположный наводороживанию процесс – дегазация стали – зависит от диффузии и поглощения сталью водорода. При этом легко дегазируется водород, находящийся в решетке металла в виде протонов; водород, сегрегированный в виде молекул в замкнутых дефектах внутри твердого металла, являющихся коллекторами для него, почти не дегазируется. Растворимость водорода в стали очень низкая и по разным данным колеблется от 300 до 400 ppm.

1.1.3. Взаимодействие водорода с титаном. Гидриды

Конечными продуктами взаимодействия водорода с титаном являются продукты переменного химического состава, представляющие собой так называемые фазы бертоллидного типа. Полагают, что гидриды титана обусловлены взаимодействием частично ионизированных атомов водорода с атомами металла. Ионизированные атомы водорода образуют протонный газ, который, по-видимому, находится в динамическом равновесии с неионизированными атомами водорода.

Неионизированные атомы водорода образуют с титаном твердые растворы внедрения. Кристаллическая решетка α -титана имеет два типа пустот, в которых могут размещаться внедренные атомы: тетрагональные пустоты с радиусом $0,34 \text{ \AA}$ и октаэдрические пустоты с радиусом $0,62 \text{ \AA}$.

Поскольку радиус атомов водорода равен $0,41 \text{ \AA}$, то они могут размещаться лишь в октаэдрических пустотах. Большая свобода колебаний атомов водорода в таких пустотах повышает энергию системы. По этой причине растворимость водорода в α -фазе мала. Уже при сравнительно низких концентрациях водорода твердые растворы водорода в α -титане становятся термодинамически неустойчивыми.

1. В объемно-центрированной решетке β – модификации титана пустоты с радиусом $0,44 \text{ \AA}$ почти точно соответствуют атомному радиусу водорода. Поэтому водород хорошо растворяется в β – фазе титана, стабилизируя ее. Ряд исследователей, например, McQuillan A.D. в статье Proc. Roy. Soc. 1950. 204A(1078), полагают, что β -фазу при высоком содержании водорода можно также считать твердым раствором на основе гидрида TiH, состав которого отвечает 2,06 % (вес.) H. γ -фаза – это гидрид титана, представляющий собой фазу внедрения переменного состава.

Поглощение водорода титаном сопровождается увеличением объема из-за меньшей плотности гидрида титана. Плотность титана при гидрировании линейно уменьшается от $4,506$ до $4,27 \text{ г/см}^3$ при увеличении содержания водорода от 0 до 40 % (атомн.). Плотность гидрида титана состава TiH_{1.63} составляет $3,912 \text{ г/см}^3$, т. е. примерно на 13 % меньше плотности титана. Плотность гидрида состава TiH_{1.75} меньше плотности

титана на 15,5 %. Растворимость водорода в кристаллической решетке титана составляет 0,002 вес. % (~ 40000 ppm).

1.1.4. Способы насыщения металлов водородом

Самым старым и изученным является метод Сиверста, при котором насыщение металла водородом идет из газовой фазы при нагреве. Другим хорошо известным способом является электролитическое насыщение металлов водородом (катодное насыщение). В последнее время все чаще используется метод ионной имплантации водорода, поскольку он позволяет производить внедрение водорода независимо от свойств поверхности металла и растворимости на необходимую глубину. Вопросы ионной имплантации водорода достаточно подробно описаны в обзорах Мартыненко Ю.В. «Взаимодействие плазмы с поверхностями» и «Взаимодействие атомных частиц с твердым телом». Особенности ионной имплантации H и He в металлы, а также вопросы, касающиеся радиационного блистеринга поверхности, рассмотрены в соответствующих главах диссертации. Известен также способ внедрения водорода из высокотемпературной плазмы газового разряда, однако его мы в данной работе специально не обсуждали.

Насыщение из газовой фазы при нагревании

Титан. При нагреве титана в атмосфере водорода он поглощает водород до установления равновесной концентрации, которая зависит от давления водорода в атмосфере. Показано, что равновесное распределение водорода между газовой фазой и металлом достигается при

$$[Hx]_{Ti} = K \sqrt{P_{H_2}}, \quad (1.1)$$

где $[Hx]_{Ti}$ – концентрация водорода в твердом растворе; P_{H_2} – давление водорода в газовой фазе; K – коэффициент распределения водорода.

Скорость поглощения водорода становится значительной при температуре выше 300°C и быстро увеличивается при дальнейшем повышении температуры. При этих температурах на поверхности титана образуется гидрид титана, после образования которого поглощение водорода происходит с постоянной скоростью. Скорость поглощения титаном водорода резко уменьшается (но не устраняется совершенно), если на поверхности имеется окисная пленка.

Сталь. При комнатной температуре и атмосферном давлении наводороживание из газовой среды практически не происходит. Повышение температуры вплоть до точки плавления при атмосферном давлении сравнительно мало повышает растворимость водорода: при одно-

временном повышении обоих этих факторов концентрация водорода, внедренного в сталь из газовой фазы, может стать весьма высокой. Растворимость водорода в железе при атмосферном давлении и 500°C равна 0,6 см³/100 г, что составляет $5,3 \times 10^{-5}$ % (вес.) или 0,0003 % (атомн.); с повышением температуры она непрерывно повышается; при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения растворимость скачкообразно увеличивается с 3,0 до 4,7 см³/100 г.

Насыщение металлов водородом при электролизе

Титан. Необходимым условием наводороживания титана в водных средах является, естественно, наличие процесса разряда ионов водорода. Наличие внешних или внутренних напряжений ускоряет наводороживание и может привести к появлению трещин и хрупкому разрушению металла.

Поглощение водорода при коррозии или катодной поляризации титана складывается из процесса разряда ионов водорода до атомов с последующей диффузией части атомов водорода внутрь металла. Благодаря малой растворимости водорода при комнатной температуре (0,002 вес. %) и низкому коэффициенту его диффузии ($D_{\alpha\text{Ti}} \approx 2 \cdot 10^{-11}$ см²/с) на поверхности титана в процессе коррозии или катодной поляризации возникает чисто гидридный слой – γ -фаза. Наличие гидридных слоев толщиной до 5...7 мкм, возникающих при длительном пребывании титана в кислотах, наблюдалось на титановых шлифах непосредственно в микроскоп. На кинетику поглощения титаном водорода существенно влияет также величина и форма микрозерна. Титан, имеющий структуру, состоящую из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглощает данное количество водорода, чем титан, имеющий равноосную структуру.

Сталь. Процесс наводороживания стали при ее катодной поляризации в электролите (электролитическое наводороживание) аналогичен высокотемпературному наводороживанию, так как на поляризуемом металле выделяются ионы водорода, действие которых аналогично действию водорода, диссоциированного при высокой температуре и ионизированного на поверхности металла. Путем подбора концентрации электролита и плотности тока можно добиться такой концентрации ионов водорода на катоде, которая в отношении эффекта наводороживания эквивалентна давлению в тысячи атмосфер при комнатной температуре или очень высокой температуре при нормальном давлении. Однако необходимо иметь в виду, что электрическое поле способствует более энергичному внедрению водорода в решетку металла.

Наличие молекулярного водорода в микропустотах не препятствует поступлению новых атомов водорода в коллектор, так как их концен-

трация в данном коллекторе продолжает оставаться весьма незначительной. Если диффузия не прекращается, указанный процесс приводит к созданию в коллекторах громадных давлений, так как молекулы водорода не могут диффундировать обратно в решетку (размеры молекул водорода больше размера протона на пять порядков). Описанное явление называют поэтому «эффектом ненасыщаемости ловушек». Естественно, общее содержание водорода в металле в этом случае во много раз превышает количество водорода, растворенного в решетке металла; оно определяется объемом микропустот, структурой металла, наличием и характером напряжений и деформаций материала и других факторов, которые будут более детально рассмотрены далее.

В микроскопическом масштабе распределение водорода также неравномерно. Наблюдается неравномерное распределение водорода внутри зерна стали; повышенная концентрация водорода на периферии зерна и в «межзеренном веществе» вызвана условиями кристаллизации стали и особенностями распределения субмикроскопических дефектов металла. Неравномерность распределения растворенного водорода (в микромасштабе) определяется распределением напряжений в металле. Особо большое значение приобретает это явление при нагружении детали и в процессе ее деформирования – при перераспределении напряжений и при развитии трещины. В субмикроскопическом масштабе также наблюдается неравномерное распределение растворенного водорода, он концентрируется вокруг элементарных дефектов решетки – дислокаций в виде облаков Коттрелла. Последние отличаются от атомарных облаков тем, что они состоят из протонов, которые могут молизоваться внутри дислокации. Эта особенность водорода играет определяющую роль в снижении пластичности стали, появлении водородной хрупкости и в других изменениях свойств стали, вызванных наводороживанием.

1.1.5. Влияние дефектов структуры при наводороживании

Деформация решетки металла и связанное с ней повышение энергетического уровня, а также развитие дислокации и вакансий оказывают большое влияние на процесс наводороживания стали. Кроме искажения решетки, которое всегда повышает способность абсорбировать водород, холодная деформация стали вызывает также изменение состояния внутренних микропустот стали (коллекторов). Это влияние может быть различным в зависимости от характера деформации и может привести к увеличению или же к уменьшению объема этих коллекторов, следовательно, к повышению или к снижению способности стали поглощать водород.

Эксперименты показали, что холоднодеформируемая сталь может поглотить в 100 раз больше водорода, чем отожженная (очевидно, при

увеличении объема коллекторов). В процессе деформации растяжением происходит еще более интенсивное наводороживание, характеризующееся огромными скоростями диффузии и тем, что оно сосредоточивается в зоне металла, прилегающей к линиям сдвигов.

В технически чистых металлах ловушками, ответственными за захват атомов H, являются точечные дефекты, их комплексы, дислокации, поверхности раздела и объемные дефекты. В экспериментах по ионной имплантации при малых дозах облучения можно ограничиться рассмотрением только точечных дефектов. Если данные о скорости их генерации обычно известны, то данные о доле выживающих точечных дефектов малонадежны. При увеличении дозы облучения часть первичных дефектов объединяется во вторичные дефекты (дислокационные петли, дислокации, поры). Значительный прогресс в идентификации дефектов, ответственных за захват водорода, достигнут благодаря теоретическим расчетам энергии взаимодействия водорода с дефектами.

Анализ взаимодействия атомов водорода с несовершенствами структуры металлов был выполнен в целой серии предшествующих обзоров. Так, Верт и Гельд с соавторами представили результаты экспериментов, выполненных традиционными методами. Карстаньен и Пикро детально исследовали местоположение атомов водорода в решетке и проанализировали энергетику взаимодействия с дефектами.

Увеличение эффективности захвата при наличии дефектов продемонстрировано в работах Мак Кракена в сравнительных экспериментах по измерению газовыделения дейтерия из молибдена в процессе облучения образца, отожженного в вакууме, и образца, содержащего дефекты.

Увеличение энергии связи водорода в металле при ионном внедрении за счет создания в нем новых центров захвата изучено в экспериментах по измерению скорости газовыделения водорода из облученных образцов и его содержания при отжиге.

Облучение высокоэнергетичными ионами He⁺ приводит к тому, что при последующем прогреве происходит отток дейтерия из зоны внедрения в глубь образца – в зону повреждений, созданную ионами гелия. Атомы дейтерия активно захватываются дефектами даже в условиях, когда первоначально те и другие пространственно разделены. Так, после облучения α-Fe высокоэнергетичными ионами He⁺ и последующего внедрения низкоэнергетичных ионов D⁺ значительная часть дейтерия обнаружена вдали от зоны внедрения ионов D⁺ в области торможения ионов He⁺ (рис. 1.1).

Точечные дефекты и их комплексы. Согласно теоретическим расчетам, наименьшей энергией связи характеризуется комплекс H – CMA. Значения энергии связи D – CMA, согласно экспериментальным данным, составляют 0,16 эВ для Pd, 0,21 эВ для Si и 0,24 эВ для Ni.

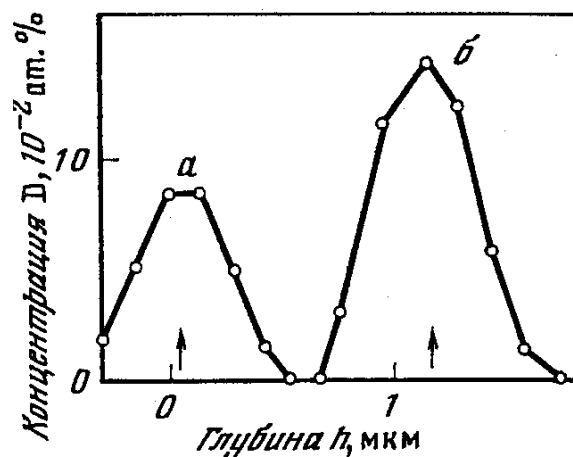


Рис. 1.1. Профиль концентрации дейтерия, внедренного в сталь SS304, после прогрева до 493 К при наличии двух зон повреждений от воздействия ионов ${}^4\text{He}^+$ (15 кэВ) (а) и ионов ${}^3\text{He}^+$ (750 кэВ) (б) (по данным работы Myers S.M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1983. Vol. NS-30. P. 1175–1178)

Вакансии и их комплексы – более эффективные ловушки для водорода. Энергии связи атомов D с вакансиями и температуры соответствующих стадий отжига дейтерия, полученные в экспериментах с использованием ядерных реакций, составляют по данным для $\alpha\text{-Fe}$ – 0,48 эВ (260 К) [43] Ni – 0,43 эВ (320 К), Cu – 0,41 эВ.

Дислокации. С точки зрения взаимодействия с атомами H происхождение дислокации не имеет значения: важен лишь ее тип и степень отравленности примесями. Связь растворенных в металле атомов примеси (в том числе атомов водорода) с дислокацией обусловлена суперпозицией сил упругого, электростатического и химического взаимодействий. Существенную роль при этом имеет электронная структура металла. Экспериментальному изучению энергетики взаимодействия водорода с дислокациями посвящено немало работ, однако данные часто противоречат друг другу. На основании обработки имевшихся литературных данных было получено одинаковое значение энергии связи E^B атома H с дислокациями в сталях с ОЦК – решеткой, равное 0,28 эВ. Существенно меньшие значения энергий связи с краевыми дислокациями характерны для нержавеющей сталей и Ni, имеющих ГЦК – структуру. Согласно работе (Thomas B. Hydrogen Effects in Metals // Ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. – N.Y.: Met. Soc. AIME, 1981. P. 77–85), они лежат в интервале $0,09 \div 0,15$ эВ.

Подвижность водорода в металле зависит от плотности дислокаций и концентрации водорода. Так, в [50] отмечается, что при увеличении

степени холодной деформации Pd эффективный коэффициент диффузии уменьшается, а при увеличении содержания H – возрастает (при этом влияние дислокаций на подвижность водорода уменьшается). С увеличением количества водорода глубокие ловушки насыщаются, и их влияние исчезает на фоне взаимодействия с дислокациями, для которых E^B меньше, но плотность выше.

2. **Примесные атомы.** Взаимодействие атомов водорода с наиболее характерными примесями внедрения обсуждается в работах Гельда и Рябова. В публикации (Besenbacher F., Bettiger I., Laursen T. et al. // J. Nucl. Mater. 1980. Vol. 93/ 94. P. 617–621) исследовалось взаимодействие дейтерия с примесями в Ni. Оказалось, что характерная температура отжига, при которой происходит уменьшение содержания дейтерия, зависит от типа примеси и может быть как больше, так и меньше температуры отжига в чистом образце. Внедрение таких элементов, как Ni, Cu, Mg, Sb (в порядке уменьшения влияния), ускоряет выход внедренного дейтерия, тогда как внедрение Y, Ca, O, La, B, Li, Kг, Rb, Cs, Ne, He (в порядке усиления влияния) – замедляет. Ускоряющий эффект невелик и проявляется в уменьшении температуры отжига всего на 10 К, тогда как замедляющее влияние достигает 70 К.

Авторы работы считают, что в дефектном металле, содержащем примеси, возможен захват дейтерия не только вакансиями или их скоплениями, но и комплексами типа «примесь – вакансии». На возможность образования в Fe скоплений вакансий вокруг примесного атома указывается в работе (Reintsema S.R., Schurer P. et al./Rad. Eff. 1975. Vol. 24. P. 145–154).

Еще одним механизмом удержания дейтерия примесями считается химическое взаимодействие.

Микрополости и блистеры. В экспериментах с холоднодеформированными и пористыми, в частности электроосажденными, металлами надежно установлено, что водород эффективно захватывается и прочно удерживается в микрополостях. В облученных металлах микрополости создаются в результате объединения сверхравновесных радиационных вакансий, как во время облучения, так и при последующем отжиге. Большую роль в зарождении и формировании микрополостей играют примесные, и в первую очередь газовые, атомы.

С практической точки зрения интересно поведение водорода в распухающих металлах, и, в частности, предварительно имплантированных ионами гелия. Гелий фактически нерастворим в решетке металла, быстро диффундирует по междоузлиям и сильно связывается с вакансиями,

что приводит по мере увеличения дозы облучения ионами He^+ к образованию комплексов типа $\text{He}_n \text{V}_m$ и в конечном итоге гелиевых микропузырьков, захватывающих атомы Н.

Энергии связи атомов Н с дефектами, созданными ионами He^+ , вычисленные на основании температур соответствующих стадий отжига, составили для Ni – 0,55 эВ, Cu – 0,63, Pd – 0,31 эВ, $\alpha\text{-Fe}$ – $0,78 \pm 0,08$ эВ и 0,75 эВ. В большинстве публикаций считалось, что дефектами, ответственными за захват водорода, являются гелиевые микропузырьки, наблюдавшиеся в просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ).

Облучение высокими дозами ионов водорода может приводить к образованию водородных блистеров, например, за счет коалесценции газовых пузырьков или возникновения сильных внутренних напряжений в приповерхностном слое. Проще всего водородные пузырьки и блистеры возникают в металлах с низкой растворимостью водорода, например в Си, но могут при пониженных температурах появляться в других металлах (Мо, Ni, V, Ti, Вe, нержавеющей стали).

Вопрос о захвате изотопов водорода в микрополостях практически важен в связи с проблемой водородного охрупчивания материалов 1-й стенки термоядерного реактора в условиях их набухания. Исходя из закона Сиверса, можно сказать, что при определенном уровне насыщения поверхностного слоя изотопами водорода количество газа в полостях будет больше у металлов, обладающих меньшей равновесной растворимостью водорода.

1.2. Физические основы процессов радиационно-стимулированной диффузии Н в металлах и сплавах

1.2.1. Физические основы диффузии Н в металлах

Основным видом движения атома водорода в кристаллической решетке металла при нормальных условиях будет перескок из одного междоузельного положения в другое. Частота перескоков определяется температурой, изотопным составом, степенью заполнения междоузлий. Движущей силой диффузии водорода является наличие градиента концентрации, механических напряжений, температуры. Неоднородная деформация может привести к восходящей диффузии, когда поток направлен в сторону большей концентрации водорода. Впрочем, большая концентрация водорода, как и температура, создают поле напряжений, способное влиять на диффузионный поток.

В случае, если единственной движущей силой является градиент концентрации, уравнение диффузии определяет распределение диффундирующих атомов в пространстве с течением времени.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right), \quad (1.2)$$

где n – концентрация атомов водорода; $D = \gamma a^2 W$; a – параметр решетки; W – вероятность перескока атома в единицу времени; γ – геометрический множитель, зависящий от типа решетки металла [54]. Что касается связи коэффициентов диффузии водорода и дейтерия в области температур от -50 до 100 °С, выполняется зависимость

$$\frac{D_H}{D_D} = 1,48 \exp\left(\frac{-17,8 \text{ MeV}}{kT}\right). \quad (1.3)$$

В случае представления коэффициента диффузии в обычном («аррениусовском») виде:

$$D = D_0 \exp(-Q/kT), \quad (1.4)$$

где Q – энергия активации. Значения Q для некоторых металлов приведены в табл. 1.1.

Таблица 1.1

Экспериментальные значения диффузионных параметров для изотопов водорода в металлах (по данным Völkl. J. Metal Hydrides: Proc. NATO Adv. Study Instr. Rhodes, 17–27 June 1980. 1981. P. 105–108)

Металл/изотоп H	Температура, °С	Q, эВ	D_0 , см ² /с
Pd/H		0,230	$2,9 \times 10^{-3}$
Ni/H		0,420	$6,9 \times 10^{-3}$
α -Fe/H		0,044...0,105	$(0,415 \div 2,3) \times 10^{-3}$
Nb/H	> 0	0,106	$6,0 \times 10^{-4}$
Nb/D	> 0	0,127	$5,2 \times 10^{-4}$

При большой концентрации атомов H значительное количество междоузлий заполнено атомами H, поэтому возможна диффузия только по «вакантным междоузлиям». Выясним влияние самого факта занятости междоузлий, приводящее к блокировке диффузионных процессов. В этом случае

$$D^* = D \left(1 - \frac{n_H}{n_M}\right), \quad (1.5)$$

где n_H – концентрация водорода; n_M – количество междоузлий в единице объема. Считаем, что D^* не зависит от уровня концентрации внедренных атомов.

В реальном случае все намного сложнее, поскольку вступают в действие механизмы обменной диффузии и диффузии по разнотипным междоузлиям. Механизмы обменной диффузии, в частности, объясняют эксперименты по выделению дейтерия из металлических мембран со стороны, противоположной внедрению водорода. С микроскопической точки зрения причина этого эффекта состоит в том, что свободных междоузлий для миграции D оказывается больше с выходной от внедрения H стороны.

Влияние H-H взаимодействия в диффузии водорода. Кроме занятости части междоузлий проявляется искажение решетки за счет присутствия примесных атомов H. В частности, значительную роль в скорости диффузии начинает приобретать H-H взаимодействие. Учет межатомного взаимодействия, выполненный в приближении ближайших соседей, приводит к следующим формулам для диффузии по октаэдрическим междоузлиям в ОЦК – решетке:

$$D^*(c) = D(0)(1-c) \exp(-vc/kT), \quad (1.6)$$

$$D(c) = D(0) \left[1 + \frac{5u_{HH}}{kT} c(1-c) \right] \exp\left(-\frac{vc}{kT}\right). \quad (1.7)$$

Здесь $D(c)$ и $D^*(c)$ коэффициенты химической диффузии и самодиффузии; u_{HH} – энергия взаимодействия внедренных ионов на расстоянии $a/2$; $v = 4u_{HH}^* - 3u_{HH}$ (u_{HH}^* – энергия взаимодействия внедренных атомов на расстоянии $a\sqrt{5/4}$);

$$c = n_H / n_M. \quad (1.8)$$

Анализ этих выражений показывает, что предэкспоненциальный множитель для $D^*(c)$ должен уменьшаться с концентрацией, а энергия активации – увеличиваться. При достаточно низкой температуре может возникнуть ситуация, в которой $D(c)$ обращается в нуль.

Учет расширения решетки и внешнего давления на коэффициент диффузии. Известно, что при накоплении H расширение решетки кристалла может быть значительным. Можно ограничиться рассмотрением влияния наводороживания на упругое расширение решетки. Пусть в октаэдрическом междоузлии объем кристалла возрастает на величину

Ω_O , а в тетраэдрическом – на Ω_T , причем решетка остается идеальной. С учетом этого, объем сплава внедрения можно представить как

$$V = V^0(1 - P) + N_O\Omega_O + N_T\Omega_T, \quad (1.9)$$

где V^0 – объем кристалла при нулевом давлении; $P = \chi p$, χ – сжимаемость, p – внешнее давление. Установлено, что если с изменением относительной концентрации водорода c ($c = n_H / n_M$) и давления p знак разности потенциальных энергий ($u_O - u_T$) в междоузельных положениях не меняется то происходит плавное изменение коэффициента диффузии $D(c)$. В случае если ($u_O - u_T$) меняет знак на обратный, меняется преимущественная координация внедренных атомов, т. е. меняется тип междоузлий, которые они занимают с большей вероятностью.

Влияние внешнего давления приводит к тому, что при резком снижении p внедренные атомы могут не сразу перейти в выгодные для них энергетические состояния и кристалл окажется в положении, при котором большинство внедренных атомов находятся в междоузлиях с большей энергией, т. е. с инверсной заселенностью уровней u_O и u_T . Кроме того, изменение преимущественной координации внедренных атомов может происходить при изменении температуры при постоянном давлении.

Влияние дефектов на диффузию. Наличие дефектов в кристалле приводит к изменению параметров растворения и диффузии, возникновению таких аномалий, как изменение формы кинетической кривой. Направленное введение дефектов способно, в ряде случаев, предотвратить водородную хрупкость. Обычно твердые тела имеют широкий набор разного типа дефектов. Поэтому для расчета диффузионной подвижности необходимо знать тип дефектов, распределение дефектов по толщине образца, их размеры и энергетические характеристики. Кроме того, сам водород вносит изменения в энергетическую структуру материала. На практике обычно ограничиваются построением простых математических моделей, учитывающих характерные особенности структуры материала. Такие модели представлены, например, в монографии Беркмана И.Н. «Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах». Чувствительность коэффициентов диффузии водорода к дефектам приводят к его скоплениям вблизи неоднородностей в объеме материала. Эксперименты, проведенные методом автордиографии с использованием радиоактивного трития на металлах с различной атомной структурой подтверждают связь между тонкой структурой металла и распределением атомов водорода. Однако не во всех металлах дефекты действуют как ловушки, в меди и палладии скопления H на дефектах не наблюдали.

1.2.2. Исследование диффузии путем измерения водородопроница-емости. Особенности проникновения Н через мембраны в условиях ионной бомбардировки

Коэффициент диффузии водорода при проникновении через плоскую мембрану, описывается формулой

$$D = l^2 / 6\tau, \quad (1.10)$$

где l – толщина мембраны, τ – время установления стационарного потока.

В добавление к процессу проникновения водорода в металл в атомарном виде, при имплантации появляется ряд отличий это распыление материала мембраны, создание радиационных дефектов, радиационно-индуцированное ускорение физико-химических процессов. Схематично этот процесс рассмотрен в монографии Агеева В.Н., Беркмана И.Н., Бурмистрова О.П. и др. «Взаимодействие водорода с металлами». На рис. 1.2 показано направление потоков водорода при имплантации.

$$Q = F + J. \quad (1.11)$$

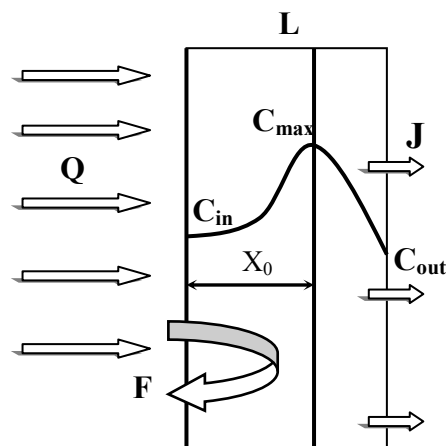


Рис. 1.2. Имплантация водорода в металл

На глубине x_0 соответствующей среднему проективному пробегу ионов создается пик с концентрацией атомов c_{max} . В результате диффузии водорода у входной стороны материала создается концентрация c_{in} . За счет разности концентраций создается реэмиссионный поток F с градиентом

$$G_{out} = (c_{max} - c_{in}) / x_0. \quad (1.12)$$

Градиент концентрации, определяющий проникновение Н в объем материала на глубину L равен

$$G_{in} = (c_{max} - c_L) / (L - x_0).$$

РеэмиSSIONный поток будет равен

$$F = D(c_{in} - c_{max})/x_0 = sc_{max}, \quad (1.13)$$

где s – константа скорости реэмиSSION (десорбции). Константа скорости реэмиSSION определяется константой термодесорбции s_T и константой радиационно-индуцированной десорбции s_P которая зависит от Q . Поток водорода, распространяющийся внутрь образца равен

$$J = D^*(c_{max} - c_L)/(L - x_0), \quad (1.14)$$

где D^* – коэффициент диффузии в глубине материала.

При имплантации на процесс проницаемости значительное влияние оказывает величина реэмиSSIONного потока, которая зависит от чистоты поверхности. В этом случае вначале проницаемость возрастает, затем постепенно снижается, проходя через максимум. Снижение скорости водородопроницаемости при ионном облучении проходило в течение 40 и более часов. Наличие окисной пленки на входной стороне мембран во всех экспериментах приводило к росту проницаемости.

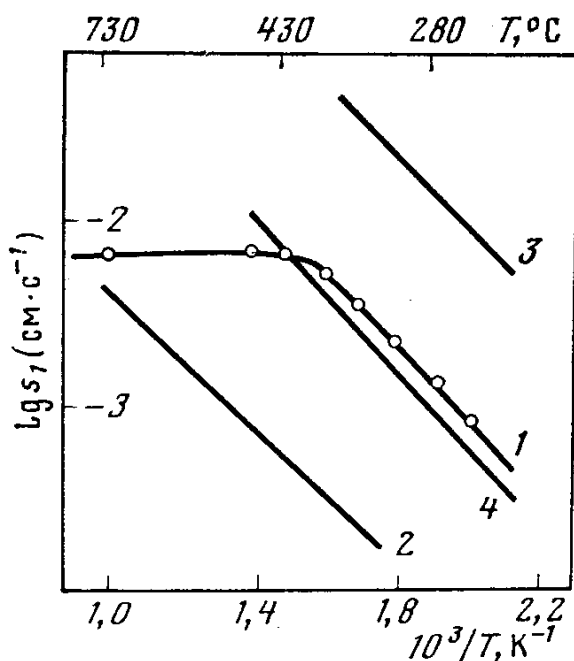


Рис. 1.3. Температурная зависимость скорости термо (2)- и радиационно-стимулированной (1, 3, 4) десорбции водорода из нержавеющей стали (из работы Шарапова В.М. Проникновение водорода сквозь металлы при взаимодействии с потоками атомов и ионов)

При использовании величин J , Q , L , D была определена постоянная радиационно-индуцированной десорбции s_P которая при облучении по-

током $Q=3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ вплоть до температуры $T=1000 \text{ К}$ выше скорости термодесорбции s_T . Отмечается, что скорость радиационно-стимулированной десорбции зависит от температуры облучения. Ниже 700 К скорость радиационно-стимулированной десорбции экспоненциально зависит от температуры с энергией активации $0,43 \text{ эВ}$, близкой к энергии активации термодесорбции.

$$\begin{aligned} s_p &= 7 \cdot 10^{-3} \text{ см} / \text{с} \text{ для } T \geq 670 \text{ К}, \\ s_p &= 18 \exp(-0,43 / kt) \text{ см} / \text{с} \text{ для } T \leq 670 \text{ К}, \\ s_T &= 0,4 \exp(-0,38 / kt) \text{ см} / \text{с}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Что касается механизмов радиационно-стимулированной десорбции водорода при облучении поверхности металла ионным пучком или водородной плазмой, то, исходя из близости энергии активации термо- и радиационной десорбции предполагается, что это специфическая форма термодесорбции, ускоренная облучением.

В монографии А.М. Шалаева ускорение диффузионных процессов связывается с образованием избыточных (при данной температуре) точечных дефектов (вакансий и междоузельных атомов). Коэффициент диффузии атомов матрицы находится из соотношения

$$D = \alpha \lambda^2 \nu c, \quad (1.16)$$

где α – константа; λ – расстояние, которое проходит атом за время перескока из одного междоузельного положения в другое; ν – эффективная частота перескоков; c – концентрация точечных дефектов.

Коэффициент диффузии связан со временем релаксации при облучении следующим соотношением

$$D = \frac{\lambda^2}{Z} \frac{1}{\tau}, \quad (1.17)$$

где Z – число возможных мест для перескока междоузельного атома; τ – время релаксации процесса.

Часто принимается в рассмотрение вакансионный механизм миграции атомов, при котором перенос массы СМА не рассматривается. Если СМА подвижны, а вакансии малоподвижны, процесс диффузии будет нестационарным и коэффициент диффузии уменьшается со временем облучения, за счет роста числа вакансий – стоков СМА.

$$D_i = \frac{k \lambda^2}{c_\alpha \sqrt{\frac{2k}{c_\alpha} t + 1}}, \quad (1.18)$$

где c_α – концентрация стоков для СМА.

Кроме изменения скорости диффузии за счет дефектообразования, возможно изменение скорости диффузионных процессов за счет возбуждения электронной подсистемы металла. Система свободных электронов получает энергию, которая зависит от мощности излучения. В металлах при релаксации системы накопленная энергия превращается в фононное возбуждение, которое рассеивается по объему кристалла. В таких условиях можно ожидать понижения энергии активационных процессов и облегчения перемещения атомов в решетке металла. Следовательно, можно ожидать увеличения подвижности диффундирующих атомов.

Диффузия в металлах и сплавах зависит от конфигурации решетки и массы атомов, но существенно определяется также прочностью структурной связи: иначе говоря, диффузия зависит от числа внешних и d – электронов, принимающих участие в энергии связи, и от степени заполнения различных оболочек. У металлов с кубической решеткой связи используются не полностью, некоторые из них свободны. Одни атомы используют все связи, другие от $1/3$ (металлы с ОЦК решеткой) до $1/2$ (металлы с ГЦК решеткой) от ожидаемого среднего числа связей. При облучении металлов и сплавов общая свободная энергия системы повышается, и в момент облучения система обладает дополнительной свободной энергией, пропорциональной поглощенной в единицу времени радиационной энергии. При этом число связей уменьшается, так как в результате процессов взаимодействия радиации с веществом образуется значительное количество возбужденных электронов, которые теряют свое значение как носители связи. Таким образом, в процессе облучения реализуется состояние, при котором в металле возникает дополнительная динамическая концентрация свободных электронов и уменьшается концентрация связующих. Энгель, автор указанной теории, делает вывод, что с увеличением связующих электронов в веществе энергии активации диффузии и самодиффузии в нем увеличиваются и наоборот.

Существует подход, рассматривающий процесс диффузии в металлических системах на основе модели конфигурационной локализации, которая предполагает, что на параметры диффузии решающее действие оказывает образование локализованной частью валентных электронов энергетически устойчивых конфигураций. Определение статистического веса атомов, обладающих стабильными конфигурациями, позволило проанализировать механизм диффузии и высказать предположение об определяющем значении электронного механизма диффузии и самодиффузии. Обязательным условием возникновения процесса гетеро-диффузии является образование новой системы, энергетически более устойчивой с меньшей свободной энергией, чем система перед началом диффузии.

На субатомном уровне это означает локализацию электронов, не локализованных до диффузии, с образованием дополнительного числа атомов, обладающих энергетически устойчивыми конфигурациями локализованной части валентных электронов, т. е. повышенным статистическим весом атомов, обладающих стабильными конфигурациями. При движении диффундирующего атома в решетке другого вещества скорость его определяется характером электронного обмена между атомами сорта А и В. Если скорость обмена невелика, то скорость диффузии будет наибольшей. Это должно найти отражение в предэкспоненциальном множителе D_0 температурной зависимости коэффициента диффузии, который выражает степень локализации и энергетической устойчивости атомов со стабильными конфигурациями.

Изучение электронной структуры в процессе облучения можно построить строгую теорию процессов радиационно-стимулированной диффузии. К сожалению, в настоящее время таких работ выполнено мало.

1.2.3. Ускорение диффузии при облучении (радиационно-стимулированная диффузия)

Дехтяр И.Я. и Михаленков В.С. рассмотрели случай образования дефектов, контролирующего процесс диффузии на поверхности раздела гетерогенной системы. При этом учитывается только влияние скорости образования точечных дефектов на скорость миграции ионов в диффузионной зоне. Тогда коэффициент диффузии можно представить как

$$D = D_{\text{тепл}} + \Delta D_p, \quad (1.19)$$

где $D_{\text{тепл}}$ – обычный коэффициент диффузии зависящий от температуры; ΔD_p – добавочный коэффициент диффузии, обусловленный наличием точечных дефектов. При диффузии по вакансионному или междоузельному механизму в условиях облучения возникает дополнительное число точечных дефектов. Учитывая известное выражение для скорости образования точечных дефектов при облучении можно получить выражение для добавочного коэффициента диффузии, возникающего при взаимодействии кристаллической решетки с полем ионизирующего излучения:

$$\Delta D_p = \frac{8\varphi\sigma_d\nu k}{\alpha b n_i N_d}. \quad (1.20)$$

Здесь φ – плотность потока излучения (зависит от природы излучения); σ_d – поперечное сечение столкновений; ν – среднее число смещенных атомов, приходящихся на каждый первично выбитый атом; k – конверсионный фактор; N_d – концентрация стоков (плотность дислокаций); α – характеризует эффективность взаимодействия между точеч-

ным дефектом и стоком; n_i – среднее число выступов на единицу длины дислокации; b – вектор Бюргерса. При взаимодействии вакансии с дислокацией

$$\alpha \approx 1 - \exp(-\varepsilon / kT), \quad (1.21)$$

где ε – энергия взаимодействия между вакансиями и дислокационными выступами при повышенной температуре.

$$\text{Сечение } \sigma_d = K / E_d, \quad (1.22)$$

Где E_d – пороговая энергия смещения атома, которую можно приблизительно определить как удвоенную энергию сублимации.

Следует отметить, что вычисленные с использованием выражения (1.19) значения коэффициента диффузии меньше, чем полученные в экспериментах. Расхождение можно уменьшить, если учесть особенности электронного состояния переходной зоны гетерогенной системы, в которой возникает диффузионное перемещение ионов решетки под воздействием ионизирующего излучения.

Поскольку переходная зона между компонентами гетерогенной системы весьма «дефектна» (имеются поры, повышенная плотность дислокаций), можно полагать, что ее состояние должно оказать влияние на скорость дефектообразования, а следовательно, и на процесс радиационно-стимулированной диффузии.

В материале с повышенной плотностью дислокаций увеличивается вероятность подпороговых смещений, а за счет этого должна увеличиться скорость дефектообразования. Увеличение плотности дислокаций в дефектной зоне может увеличить скорость дефектообразования в 1,3 раза. Одновременно увеличивается, естественно, и число стоков для точечных дефектов. Поскольку весь процесс протекает в ограниченной области, заключенной в диффузионной зоне в окрестности поверхности радела, перемещения радиационных дефектов к стокам также должны внести вклад в общую динамику процесса радиационно – стимулированной гетеродиффузии.

Наличие значительной дефектности в диффузионной зоне должно сказаться и на изменении электронного состояния в окрестности дефекта. Появление новых радиационных дефектов, в свою очередь, вызывает изменение периодической функции, описывающей состояние электронов решетки. Кроме того, появление поля излучения изменяет общую энергию газа свободных электронов, пока объект находится под облучением. Изменение состояния электронов из-за указанных трех факторов может вызвать дополнительные изменения в динамике образования и перемещения радиационных и других дефектов решетки в твердом теле.

Таблица 1.2

Радиационно-стимулированная диффузия в гетерогенных системах
(из монографии Шалаева А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах)

Метод исследования	Система	Тип облучения	Энергия, МэВ	Плотность потока, см ⁻² с ⁻¹	Температура, °С	Коэффициент диффузии D _p , см ² с ⁻¹	
						Эксперимент	Расчет
Адсорбционный	Cu – ⁶⁰ Co	e	2,0	1,3 10 ¹³	20	7,0 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁴
	Ni – ⁶⁰ Co			1,3 10 ¹³	20	4,0 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵
	Fe – ⁶⁰ Co			1,3 10 ¹³	20	1,3 10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁵
	Ti – ⁶⁰ Co			1,3 10 ¹³	20	3,0 10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁵
Снятие слоев	Fe – ⁶⁰ Co	γ	1,2	6,5 10 ¹¹	20	1,4 10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁷
	Ti – ⁶⁰ Co			6,5 10 ¹¹	20	4,3 10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁸
	Ag – ²¹² Pb			3,0 10 ¹⁰	20	10 ⁻¹⁵ 10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁸
	Hg Te – ¹¹⁵ Cd			1,9 10 ¹²	20	1,8 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁹
Снятие слоев	Hg Te – ²⁰³ Hg	γ	1,2	1,9 10 ¹²	20	3,0 10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁹
	Au – ¹⁹⁸ Au			5,0 10 ¹⁰	60...150	1,3 10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁸
	Au – ¹⁹⁸ Au			5,0 10 ¹⁰	18...10	6,0 10 ⁻²⁷	10 ⁻¹⁸

Окончание табл. 1.2

Метод исследования	Система	Тип облучения	Энергия, МэВ	Плотность потока, см ⁻² с ⁻¹	Температура, °С	Коэффициент диффузии D _p , см ² с ⁻¹		
						Эксперимент	Расчет	
Измерение электро-сопротивления	Ni+10%Mn	γ	1,2	1,9	20	10 ⁻¹⁰	по данным [63] 10 ⁻²³	10 ⁻¹⁷
	Cu-Ni			5,0	150	10 ⁻¹⁷ ...10 ⁻¹⁸	10 ⁻²²	10 ⁻¹⁸
	Cu-Ni				250	10 ⁻¹⁵	10 ⁻²²	10 ⁻¹⁶
	Cu-Ni				350	10 ⁻¹³	10 ⁻²²	10 ⁻¹⁵
	Ni-Pd	п	Быстрые и тепловые	7,0	370	2,0 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁴
				1,9	500	3,0 10 ⁻¹⁴		
	Cu-Nb			700	9,0 10 ⁻¹³			
				465	2,0 10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁴	
		Cu-Nb-Ni		490	2,0 10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁴
				650	1,4 10 ⁻¹¹			

Как показывают расчеты и эксперименты, в окрестностях дефектов (дислокаций, вакансий) должна наблюдаться повышенная плотность свободных электронов, а энергия газа свободных электронов должна несколько повышаться из-за передачи ему части энергии высокоэнергетических частиц. Подобное изменение состояния электронной подсистемы может привести к снижению активационных барьеров для перемещения дефектов решетки и возбужденных ионов и, следовательно, к стимулированию диффузионных процессов.

В частности, при деформировании цинка в зоне облучения электронами снижается предел текучести образцов, и увеличение релаксированной части приложенного напряжения. При малых деформациях эффект радиационной релаксации напряжения максимален в области предела текучести образцов, что указывает на влияние состояния электронов на движение дислокаций. С возрастанием энергии бомбардирующих электронов (0,4...3,5 МэВ) при неизменной плотности потока частиц наблюдается увеличение радиационного эффекта, что, вероятно, связано с увеличением общей плотности поглощенной энергии. Достаточно интенсивное электронное воздействие, не вызывающее, однако, нагрева решетки, приводит к разрядке опасных скоплений дислокаций и снимает высокие локальные пере-напряжения в металле.

3. Таким образом, результаты этой работы указывают на возникновение в образцах радиационно-стимулированных процессов, имеющих сходство с перемещениями дефектов по диффузионному механизму. Предводителей А.А. и др. в работе «Дислокации и точечные дефекты в гексагональных металлах» наблюдали эффект даже при облучении электронами с энергией ниже пороговой, что свидетельствует о возможном влиянии на указанный процесс энергии, поглощенной электронной подсистемой.

Облучение неравновесных металлических систем. Изменение скорости фазовых переходов при облучении. Для неравновесной системы переход в равновесное состояние облегчен и требует незначительного количества переданной энергии. Скорость диффузии в таких системах отличается от равновесных условий. Механическое воздействие (шлифование) значительно ускоряет диффузию за счет появления значительного числа дефектов на поверхности металла. Так и радиация вызывает значительно более сильные изменения на физические свойства неравновесных систем. В связи с этим воздействие слабых потоков радиации на неравновесные системы наиболее интересно. Рассмотрим поведение таких систем в поле излучения.

Известно, что эвтектические сплавы типа Bi-Pb, Bi-Sn, Zn-Cd после изготовления нестабильны при комнатной температуре и переходят в равновесное состояние. Облучение проводили источником Co^{60} при мощности дозы 230 Р/мин. При облучении в них наблюдается увеличение модуля Юнга и микротвердости. Затем, через 3 часа облучения наблюдается их спад до исходного значения.

Релаксация механических напряжений при облучении. Изучена релаксация упруго изогнутых под действием статического напряжения пластин после реакторного облучения при температуре 150 °С. После облучения наблюдается изменение во времени стрелы прогиба образцов никеля, циркония, нихрома и стали. Для разных материалов восстановление происходит при разных температурах (при комнатной для стали) с разной скоростью.

Рассмотрено феноменологическое описание процессов релаксации. Если рассмотреть участок зерна, окруженного стоками для дефектов, получивший какую-то определенную деформацию, то рождающиеся под действием облучения точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) будут перемещаться в места сжатия (вакансии) и растяжения (междоузельные атомы). При этом уровень внутренних напряжений в кристалле снизится. Когда оба типа точечных дефектов одинаково подвижны, то они понижают, таким образом, напряжение в кристалле. Если вакансии и междоузельные атомы имеют одинаково малую подвижность, то можно представить, что промежуточные атомы будут собираться в комплексы, стремясь расположиться в плоскостях, перпендикулярных направлению растяжения, и тем самым «расклинить» кристалл, а вакансии будут стремиться расположиться в плоскостях, параллельных оси растяжения.

Однако релаксация в данном случае может быть обратима. При снятии внешнего напряжения и повышении подвижности вакансий при нагревании неустойчивые комплексы будут разрушаться, возникает обратный поток, который приведет металл в исходное состояние. Возможны и другие случаи, но механизм релаксации может быть, в конце концов, сведен к первой либо второй схеме.

Изучение возврата свойств металлов после облучения, а также исследование релаксации напряжений в графитовых образцах позволили сделать предположение, что для никеля и других мягких металлов основным механизмом релаксации является образование устойчивых комплексов дефектов. При этом образование комплексов происходит либо вследствие коагуляции мигрирующих точечных дефектов, либо при возникновении крупномасштабных нарушений типа зон смещения Бринкмена, которые могут быть источником появления зон с понижен-

ной плотностью и служат препятствием для движения дислокаций. В случае неравновесных систем возможно взаимодействие таких комплексов с точечными дефектами и дефектами кристаллической решетки, образованными при неравновесной деформации. В результате под действием облучения может происходить рост и рассасывание комплексов, перемещение точечных дефектов в места напряжений. Экспериментально это наблюдается по изменению стрелы прогиба образца, которое связывают с релаксацией внутренних напряжений.

Дехтяр И.Я. и Шалаев А.М. исследовали влияние гамма – облучения на коэрцитивную силу образцов никеля с градиентом микронапряжений, который создавался при деформации кручением. Степень деформации определяли по величине $F = nd/l$ (d – диаметр; l – длина проволоки; n – число оборотов). Облучение проводилось от кобальтового источника.

Оказывается, что при гамма-облучении коэрцитивная сила деформированного никеля уменьшается (рис. 3) и тем больше, чем сильнее деформированный образец, т. е. процессы облучения приводят к образованию более равновесной структуры.

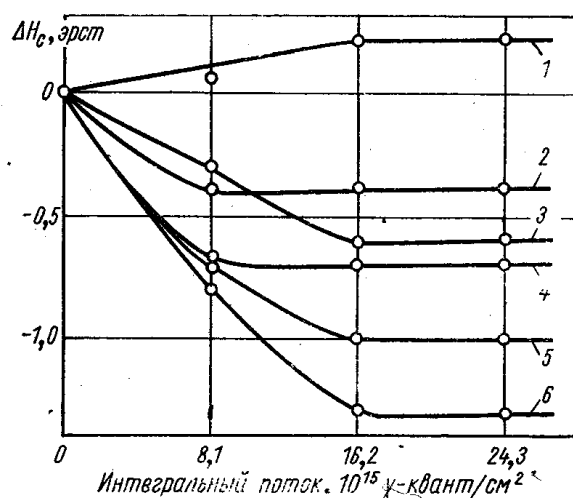


Рис. 1.4. Изменение коэрцитивной силы

в деформированном кручением образце Ni под действием гамма-облучения:

1 – недеформированный образец; 2 – $F=0,09$; 3 – $F=0,1$; 4 – $F=0,27$; 6 – $F=0,36$;

6 – $F=0,40$ (по данным работы Дехтяр И.Я., Шалаев А.М. В сб.

Вопросы физики металлов и металловедения. Киев, изд-во АН УССР, 1962, стр. 48)

Образцы сплавов Fe – Cr (8; 10; 12 % Cr), Fe – Al (25 % Al) и стали У8 в виде лент длиной 30...36 мм и толщиной 0,3 мм после гомогенизирующего отжига были изогнуты в специальной струбине при высокой температуре по радиусу 60 мм. Образцы из сплава Fe – Cr изгибали при температуре 720 °С, из сплава Fe – Al – при 620 и 1200 °С, из стали У8 –

при 850 °С с последующим охлаждением в воде. Выдержка при изгибе не превышала 1...1,5 мин. Окончательный радиус определяли по стреле прогиба дуги образца после освобождения из струбцины. В результате такой обработки в образце образуется градиент внутренних микронапряжений при переходе от сжатой до растянутой зоны по толщине образца. Стрелу прогиба дуги образца измеряли компаратором с абсолютной погрешностью до 10 мкм. Приблизительно можно сказать, что изменение внутренних микронапряжений:

$$\Delta\sigma = Ez \left(\frac{r_1 - r_0}{r_1 r_0} \right), \quad (1.23)$$

где E – модуль Юнга; z – половина толщины образца; r_0 – радиус образца в начале испытания; r_1 – радиус после испытания.

Для упрощения будем предполагать, что модуль Юнга в процесс гамма-облучения не изменяется, хотя по имеющимся данным некоторые изменения модуля имеют место.

Облучение образцов проводили от кобальтового источника активностью 400 Кюри. Плотность потока составляла $1,5 \times 10^{10}$ 1/(см²с). Изменение внутренних микронапряжений определяли по стреле прогиба образца. Изогнутые при 620 °С с последующим охлаждением в воде образцы сплава Fe – Al были зажаты в плоскую струбцину и в таком виде при комнатной температуре подвергались гамма – облучению. Характер изменения стрелы прогиба образца указывает на уменьшение внутренних напряжений в нем (рис. 1.5).

Точно такой же образец сплава Fe – Al был зажат в плоскую струбцину и выдержан в ней при комнатной температуре без облучения. Величина изменения внутренних напряжений и скорость их изменения со временем меньше, чем когда образец облучали гамма-квантами в течение такого же времени. В данном случае уменьшение стрелы прогиба происходит вследствие уменьшения внутренних напряжений в образце, вызванных закалкой при зажатии в плоскую струбцину, которую можно рассматривать как постоянно приложенную нагрузку. При изгибе образца сжатие на вогнутой стороне и растяжение на выпуклой может сопровождаться в отдельных фрагментах образца миграций межузельных атомов к выпуклой, а вакансий к вогнутой части образца. Кроме того, при пластическом деформировании и последующей закалке возможно образование дислокаций в значительном количестве. Эти дефекты вызывают вокруг себя искажения и, следовательно, микронапряжения. Возникающие в металлических системах при гамма-облучении дефекты Френкеля в момент образования обладают повышенной подвижностью, поэтому можно предположить, что они мигрируют к местам напряже-

ний и аннигилируют с дефектами, возникшими при деформации образцов. В результате происходит релаксация внутренних напряжений, которую мы и обнаруживаем по изменению стрелы прогиба образца.

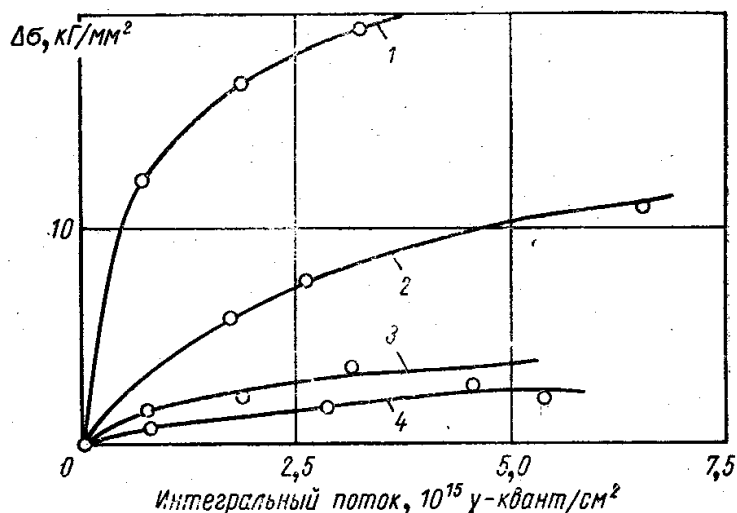


Рис. 1.5. Изменение внутренних напряжений в зависимости от мощности дозы гамма-квантов в образцах сплава Fe_3Al : 1 – изгиб при 620°C , облучение в плоской трубчине; 2 – изгиб при 620°C , выдержка в плоской трубчине без облучения; 3 – изгиб при 620°C , облучение без трубки; 4 – изгиб при 1200°C , облучение в плоской трубчине (по данным работы Конобеевский С.Т. и др. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 585)

Наблюдалось также изменение электросопротивления деформированных кручением образцов серебра, никеля и молибдена при облучении гамма-квантами при комнатной температуре (табл. 1.3)

Таблица 1.3

Электросопротивление (Ом) при различных дозах гамма-облучения (данные из публикации Дехтяря И.Я. и др. В сб. «Несовершенства кристаллографического строения»)

Металл	0 P	10^7	$1,1 \times 10^8$ P	$2,1 \times 10^8$ P	$1,21 \times 10^9$ P	Погрешность, $\times 10^{-4}$ Ом
Ag	0,02854	0,02863	0,02865	0,02867	0,02870	0,14
Ni	0,05176	0,05188	0,05202	0,05204	0,05209	0,26
Mo	0,01902	0,01907	0,01916	0,01919	0,01921	0,1

Образцы были деформированы на 20 % (в единицах 100 %). При увеличении дозы гамма-облучения электросопротивление образцов уве-

личивается. В то же время электросопротивление этих металлов в отожженном состоянии при облучении теми же дозами гамма-квантов не изменяется. Изменение электросопротивления деформированных металлов под действием гамма-облучения можно объяснить, предположив, что образуются фокусоны при сравнительно низких энергиях. Известно, что при встрече с дислокациями и другими препятствиями фокусоны образуют точечные дефекты. В бездислокационном же материале фокусирующие столкновения атомов не создают дефектов решетки – переданная энергия рассеивается в виде колебаний решетки. Высокая плотность дислокаций способствует образованию дефектов. Если плотность дислокаций $N = 10^{13} \text{ см}^{-2}$, образование дефектов ускоряется вдвое по сравнению с величиной, полученной без учета влияния дислокаций. Образованные по такому механизму точечные дефекты могут вызвать дополнительное рассеяние электронов. При этом электросопротивление металлов должно возрасть.

Анализ теоретических предпосылок и экспериментальных результатов позволяет сделать предположение, что на процессы ползучести в поле ионизирующего излучения оказывает влияние совокупность таких факторов, как температура, скорость деформации, плотность потока нейтронов. В зависимости от соотношения этих параметров меняется и влияние радиации на процессы в напряженных металлических образцах. Изменение поведения материалов под облучением, вероятно, в большой степени связано с процессами радиационно-стимулированной диффузии в металлах и сплавах.

При фиксированной внешней нагрузке различные дислокационные петли находятся в различных энергетических условиях. Энергетически «выгодно ориентированные» петли будут расти, а остальные растворяться. Ясно, что выгодные ориентации для вакансионных и межузельных петель различны, поэтому при одних ориентациях участки атомных плоскостей будут растворяться, а при других – в решетку будут вклиниваться лишние атомные плоскости. В результате возникает пластическая деформация образца, которая составляет лишь часть полной пластической деформации.

Для зарождения дислокационных петель в процессе облучения существуют две возможности: образование вследствие случайных столкновений двух или более точечных дефектов одного типа за время их миграции (гомогенное зарождение) и прямое образование зародыша в процессе облучения: (гетерогенное зарождение). Гомогенное зарождение может оказаться существенным только в тех случаях, когда интенсивно образуются дефекты только одного типа и из-за отсутствия аннигиляции их пересыщение может быть велико (например, закалка).

Когда же образуются точечные дефекты обоих типов (облучение нейтронами, тяжелыми частицами), более вероятно гетерогенное зарождение, что подтверждается экспериментальными данными и связывается с возникновением термических пиков либо пиков смещений.

При больших внешних нагрузках и допущении, что облучение создает в объеме только междоузельные атомы и образует только вакансионные дислокационные петли, облучение увеличивает скорость относительного удлинения вдоль оси нагрузки.

Предположив, что радиационное зарождение дислокационных петель значительно интенсивнее их зарождения собственными источниками, при сравнительно больших нагрузках должно наблюдаться насыщение скорости пластического течения. Анализ рассмотренных работ позволяет сделать заключение, что наблюдаемые явления в металлических материалах, находящихся в полях напряжений и интенсивного ионизирующего излучения, связаны с рождением дефектов в процессе облучения и их подвижностью, которая зависит в свою очередь от параметров этих полей.

Влияние облучения на процессы рекристаллизации в металлах и сплавах. Пластически деформированные металлы и сплавы с точки зрения термодинамики являются неравновесными системами. При отжиге такие системы претерпевают рекристаллизацию. Облучение металлов и сплавов нейтронами и тяжелыми заряженными частицами подобно деформации, закалке и легированию вызывает их упрочнение, которому, однако, присущи свои особенности, обусловленные характером созданных нарушений. Облучение нейтронами влияет на рекристаллизацию деформированного никеля только при облучении его в критических условиях начала процесса зародышеобразования новых зерен, каковым является 20-минутный отжиг при 300 °С. Облучение нейтронами интегральным потоком – $6,3 \times 10^{20}$ нейтрон/(см²) не влияет на структуру прокатки поликристаллической меди при степени деформации выше 95 %, – однако, ускоряет процесс рекристаллизации при последующем отжиге меди при 200 °С. Увеличение скорости процесса рекристаллизации объясняется увеличением подвижности атомов, обусловленным разрушением при деформации больших относительно стабильных зон в облученных металлах.

Влияние облучения на некоторые другие виды неравновесного состояния. Одним из примеров неравновесного состояния может быть металл после закалки от высокой температуры. Исследования структуры и свойств закаленных чистых металлов позволяют предположить, что существуют различные стоки для вакансий. Кроме поверхностей границ зерен и дислокаций, имеющих пороги, сами вакансии могут образовывать вакансионные стоки путем объединения в малые вакансион-

ные скопления в форме единичных слоев, которые сплюсциваются и таким образом образуют петли «сидячих» дислокаций.

Периферия таких петель «сидячих» дислокаций может рассматриваться как скопление стоков для вакансий, в силу чего число вакансионных стоков будет увеличиваться по мере того, как петля растет из-за поглощения вакансий. Прямые наблюдения на электронном микроскопе показали, что при закалке действительно происходит образование вакансионных скоплений, которые, сплюсциваясь, образуют малые дислокационные петли. После закалки от высокой температуры главными стоками для одиночных или, парных вакансий являются петли «сидячих» дислокаций. Следовательно, будет происходить рост петель дислокаций, если после закалки вакансии обладают энергией, достаточной для их движения в решетке. Дополнительную энергию вакансии могут получать при низкотемпературном отпуске. В работах Дехтяра И.Я. рассмотрен этот вопрос в связи с изменением коэрцитивной силы закаленных образцов никеля и его сплавов при последующем низкотемпературном отпуске при 100 °С.

Если подвергнуть гамма-облучению закаленный образец ферромагнетика, то точечные дефекты, возникающие при этом, должны, так же как и при низкотемпературном отпуске стекать к стокам, образованным «сидячими» петлями дислокаций, и обуславливать изменение размеров петель дислокаций. При этом: стекание вакансий к стокам должно приводить к увеличению, а стекание межузельных атомов – к уменьшению радиуса петель дислокаций. Это может быть одной из причин отсутствия тождества в ходе кривых изменения коэрцитивной силы закаленных образцов металла при облучении и при низкотемпературном отпуске. В последнем случае, как уже указывалось, возрастание коэрцитивной силы обусловлено только ростом петель дислокаций из-за стекания к ним вакансий.

На рис. 1.6 приведены результаты исследования изменения коэрцитивной силы никеля (чистота 99,99 %), закаленного от температур 900, 1000 и 1040 °С в воде и подвергнутого гамма-облучению от источника Co^{60} при $t_{обл} = 20$ °С. Образцы никеля имели диаметр 0,41 мм. Такая толщина обеспечивала хорошую прокаливаемость. Ход изменения коэрцитивной силы при увеличении интегрального потока похож на ход изменения коэрцитивной силы закаленных образцов никеля при низкотемпературном отпуске.

Неравновесное состояние можно получить и при закалке сталей. В этом случае, вероятно, что облучение вызовет изменение свойств, связанное с процессами в материале, стремящимися привести систему в неравновесное состояние.

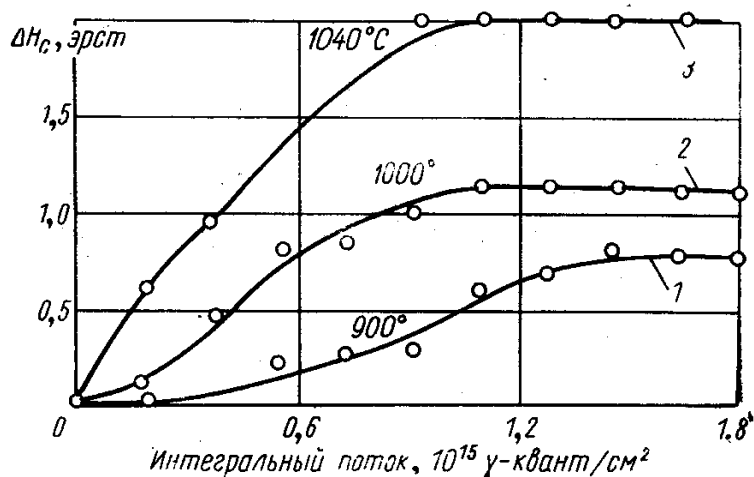


Рис. 1.6. Изменение коэрцитивной силы никеля, закаленного от различных температур, при облучении гамма-квантами (Дехтяр И.Я., Шалаев А.М. В сб. Действие ядерных излучений на материалы. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 294)

Наблюдаемое уменьшение электросопротивления стали У10 при облучении гамма-квантами при комнатной температуре, возможно, связано с процессами, происходящими в мартенсите, подобно процессам изменения тетрагональности мартенсита при низкотемпературном отпуске (100...150 °С) закаленной стали.

1.2.4. Диффузия и упорядочение.

Упорядочение структуры металлов при облучении

В начале рассмотрения этого вопроса необходимо выяснить, что мы будем понимать под термином увеличение или снижение дефектности и каким образом оценивается порядок и беспорядок. То и другое понятие характеризует отклонение системы от идеальной структуры (или, эталонной для данной задачи).

Чаще всего дефектность оценивают по одному-двум типам дефектов. Если рассматриваются точечные дефекты – это их концентрация (см^{-3}) или содержание, отнесенное к площади поверхности (см^{-2}); для линейных дефектов – линейная плотность в единице объема ($\text{см}/\text{см}^3$). Таким образом, «увеличение дефектности» это рост любого из перечисленных параметров, отнесенное ко всему объему материала. При описании трещин обычно приводятся их число, конфигурация, геометрические размеры. Решить вопрос с объемными дефектами (вакансионные кластеры, микропоры) сложнее, поскольку для оценки дефектности следует знать их распределение по размерам.

Совершенно иной смысл имеет понятие «упорядочение». Упорядочение может рассматриваться в отношении распределения любых групп

или конфигураций составляющих твердого тела (атомы, дефекты) по энергетическим, пространственным или иным характеристикам. По отношению к атомам определенного сорта этот термин может быть отнесен к их расположению в узлах определенного типа, занимающих определенные энергетические уровни. Кроме того, понятие «упорядочение» можно применить к оценке расположения примесных атомов вокруг дефектов. Например, дисперсию распределения блистеров по размерам можно представить как уровень упорядочения: 1 – при равномерном распределении вакансий по блистерам; 0 – для блистеров, содержащих равное число вакансий. Степень упорядоченности, определяющая распределение атомов во всем кристалле называют степенью дальнего порядка. Степень упорядочения, отнесенную к узлам решетки, называют степенью ближнего порядка. Таким образом, понятие упорядоченности носит относительный характер, и зависит от того, по отношению к каким параметрам твердого тела его рассматривать.

В значительной части работ процессы упорядочения связаны с облучением образцов потоками ионизирующего излучения и термическим воздействием. При этом меняются электрические и магнитные характеристики (электросопротивление, коэрцитивная сила, гальваномагнитный эффект) металлов. Снижение порядка при облучении связано с образованием дефектов. Состояние упорядочения имеет минимальную свободную энергию, поэтому одновременно с процессом разрушения наблюдается восстановление исходной структуры материала. Возможность этих процессов обусловлена возникновением радиационно-стимулированной диффузии. Изменение структуры металлов и сплавов при облучении имеет сложный характер. Например, облучение сплава Fe_3Al нейтронами в закаленном состоянии вызывает снижение электросопротивления, в наклепанном состоянии – увеличение. Стимулированные излучением процессы упорядочения структуры с магнитных и электрических методов изучаются давно, но систематизации результатов до настоящего времени не проведено.

В результате облучения поликристаллического образца Mo – пермаллоя электронами с энергией 2 МэВ, интегральным потоком 10^{17} электрон/см² при температурах 60...170 °С наблюдаются сильные, изменения магнитных свойств, зависящих от структуры. Максимальный, наклон кривой намагниченности образца толщиной 0,1 мм возрастает при облучении от $\Delta B/\Delta H=0,3 \times 10^6$ до $\Delta B/\Delta H = 4,3 \times 10^6$. Это необычное увеличение крутизны кривой намагниченности связано с изменением степени порядка под действием облучения электронами Mo – пермаллоя при температурах, значительно меньших температуры упорядочения.

При облучении образцов сплавов $NiPt$ (33,41 Ni и 49 % Pt) гамма-квантами от источника Co^{60} активностью 60000 Кюри наблюдается из-

менение параметра решетки. Образцы изготовляли в виде проволоки диаметром 0,5 мм. Предварительно все образцы закалили в воде при температуре 1000 °С.

Упорядочивающий отжиг сплава Ni-41 % Pt при 400, 450, 470 °С в течение 20 ч вызывает изменение параметра решетки от 3,714 до 3756 Å без появления сверхструктурных линий. Такой же эффект наблюдается при облучении образцов указанного сплава гамма-квантами дозой 10^7 Р, при комнатной температуре. Сверхструктурные линии наблюдались при нагреве сплава с 46 % Pt до 540 С в течение 10 ч. Можно предполагать, что изменение параметра решетки сплавов NiPt при облучении гамма-квантами связано с процессами изменения дальнего порядка в сплавах.

В работе «Диффузия в металлах и сплавах». Быстров Л.Н. и др. изучали влияние электронного облучения ($E=2,315$ МэВ) с плотностью потока $1,5 \times 10^{13}$ электрон/(см²с) в интервале температур от -20 до +90 °С на изменение электросопротивления упорядочивающегося сплава Ag +8,75 ат. % Zn. Электросопротивление измерялось потенциометрическим методом. Показано, что изменение электросопротивления под действием облучения быстрыми электронами соответствует кинетике второго порядка. Температурная зависимость коэффициента диффузии хорошо описывается экспоненциальным законом с энергией активации 0,365 эВ. Сопоставив эту величину энергии с теоретическими оценками, авторы делают вывод, что при достаточно низких температурах радиационно-стимулированная диффузия, соответствующая упорядочению, может осуществляться путем эстафетного движения свободно мигрирующих межузельных атомов, причем действующая концентрация радиационных дефектов определяется аннигиляцией межузельных атомов и вакансий, что согласуется с данными других авторов.

При облучении α-латуни с 10 % Zn ионами с энергией 30 кВ (Arndt R.A., Hines R.L. J. Appl. Phys. 1961. № 32. p. 1913) скорость образования дефектов при облучении примерно на восемь порядков выше, чем в опытах на реакторе. В этих опытах рассчитанная стационарная концентрация дефектов много больше, чем в опытах, на реакторе, и здесь можно ожидать влияние на диффузию процессов рекомбинации. Авторы этой работы показали, что увеличение коэффициента диффузии пропорционально корню квадратному из величины плотности потока. Измеренная экспериментально температурная зависимость радиационной добавки к коэффициенту диффузии позволила определить энергию активации перемещения вакансии, которая примерно равна 0,8 эВ.

Опыты по ускорению процессов, протекающих в α-латуни при облучении гамма-квантами, показали, что эффект предельно чувствителен даже к малым пластическим деформациям: добавка к коэффициенту

диффузии уменьшается с увеличением пластической деформации, что указывает на роль дислокаций как стоков дефектов.

На рис. 1.7 представлены вычисленные по экспериментальным данным скорости упорядочения в зависимости от дозы гамма-облучения для отпущенных и холоднодеформированных образцов.

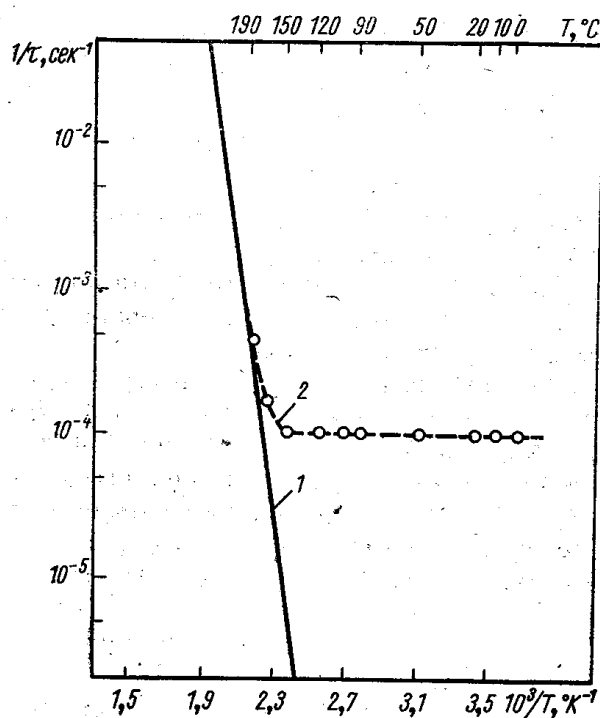


Рис. 1.7. Ускорение микродиффузии в α -латуни, обусловленное облучением ($1/\tau$ скорость упорядочения):

1 – без облучения; 2 – при облучении.

Пунктирная линия – расчетная кривая, \circ – экспериментальные точки
(по данным работы *D i en s G.J., Damask A.C. J. Appl. Phys., 1958. № 29, p. 1712*)

Облучение гамма-квантами и нейтронами ускоряет процесс естественного старения. На рис. 1.8 приведена зависимость удельного электросопротивления закаленного сплава МЛ5 от потока гамма-квантов. Величина и характер изменения зависят от температуры облучения и исходного состояния материала. Эффект связан с ускорением подвижности точечных дефектов при облучении.

Рассмотренные в этой главе экспериментальные данные исследования влияния, ионизирующего излучения на физические свойства упорядочивающихся сплавов, несомненно, указывают на значительную роль взаимодействия радиации с кристаллической решеткой в процессах, связанных с изменением ближнего и дальнего порядков. В ряде случаев эксперимент обнаруживает разупорядочивающее действие ионизирующего излучения. Это явление наблюдается либо при облуче-

нии металлических систем, в которых уже создана структура с большой степенью дальнего порядка, либо при облучении сплавов при достаточно низких температурах, при которых подвижность атомов и дефектов мала. Другими словами, в разупорядочивающем действии повинны либо внешние условия облучения, либо структурных фактор (невозможность создать более высокий порядок в расположении атомов).

Проводили исследования и по другой схеме: вначале закаленные образцы Al-1%Cu облучали потоком быстрых нейтронов дозой $1,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, затем измеряли зависимость электросопротивления от времени при температуре от комнатной до 235 °С. В облученных образцах электросопротивление уменьшалось значительно быстрее, чем в необлученных. Медленные изменения структуры связаны с диффузией образовавшихся при облучении дефектов. Благодаря диффузии происходит релаксация внутренних напряжений в облученном образце, которая способствует переходу фазовых выделений из метастабильного в стабильное состояние. Причем чем выше температура старения, тем меньше разница между скоростью изменения электросопротивления в облученных и необлученных образцах.

Облучение сплавов, находящихся в разупорядоченном состоянии, в области комнатных (20 °С) и более высоких температур, как правило, вызывает изменение физических свойств, которое можно связать с упорядочением. В большинстве случаев упорядочение контролируется радиационно – стимулированными процессами диффузии, а скорости упорядочения удовлетворительно описываются теоретическими представлениями.

В каждом отдельном случае влияние облучения на процессы в упорядочивающихся металлических системах связано с состоянием кристаллической решетки исследуемого объекта, температурой облучения, характеристиками ионизирующего излучения. Учет всех этих факторов позволяет дать удовлетворительное объяснение изменению физических свойств упорядоченных систем в поле радиации.

1.2.5. Влияние возбуждения электронной подсистемы на дефектную структуру металлов и сплавов

В монографии «Радиационно-стимулированные процессы в металлах» Шалаева В.М. рассмотрено влияние коллективных процессов, инициированных бомбардируемыми частицами (возбуждение электронной подсистемы, возникновение ультразвуковых колебаний), на процессы миграции атомов решетки. Для прогнозирования вида структуры металлов после радиационного облучения необходима разработка теории образования первичных дефектов, теории развития каскадов и оценки влияния взаимодействия между образованными дефектами. Для точного описания процессов дефектообразования и взаимодействия радиацион-

ных и структурных дефектов большое значение имеет знание локальной электронной структуры металла в зоне взаимодействия. На формирование зон структурного повреждения могут оказывать влияние и локальные короткоживущие зоны электронного возбуждения, инициированные в твердом теле быстрыми частицами.

Первичное взаимодействие бомбардирующих частиц с металлами ведет к выбиванию атома из решетки и к образованию короткоживущей зоны возбуждения в электронной подсистеме металла. Смещение ионов решетки бомбардирующей частицей определяется видом потенциала взаимодействия, вычисление которого – сложная квантово-механическая задача, решаемая либо в одной из модификаций приближения Томаса – Ферми, либо построением эмпирических выражений для этих потенциалов. Потенциал взаимодействия $V(r)$ между атомами и быстрой частицей связан с электронной структурой и, в частности, с концентрацией электронов, участвующих в межатомной связи (n_e).

$$\text{Можно показать, что [10] } n_e = \frac{I}{3\pi^2} \left[\frac{2me}{\hbar^2} V(r) \right]^{3/2}, \quad (1.24)$$

где m – масса электрона, e – заряд электрона.

Из (1.1) видно, что с изменением n_e меняется и $V(r)$. Так как n_e в реальном кристалле может принимать разные значения в различных областях (в окрестности точечных дефектов, дислокаций и границ зерен), то и $V(r)$ различно для локальных областей кристалла. Поскольку взаимодействие между быстрой частицей и атомом решетки носит локальный характер, оно различно в идеальных и реальных кристаллах, содержащих дефекты и дефектные области. Вероятно, в ряде случаев, например, в кристаллах с большой плотностью дислокаций и других дефектов, наличие локальных областей нарушений существенно сказывается на динамике радиационного дефектообразования.

Количество смещенных атомов определяется энергией связи атомов в кристалле и связана с электронной структурой кристаллов и структурой отдельных дефектных областей кристалла.

Влияние электронных возбуждений на формирование структуры металлов при бомбардировке заряженными частицами. Проходя сквозь мишень, частицы, выведенные из ускорителя вызывают смещение ионов решетки, производят возбуждение электронной подрешетки кристалла. Релаксация возбуждения ведет к тому, что электроны отдают свою избыточную энергию ионам решетки, увеличивая амплитуду их колебаний, что эквивалентно повышению температуры решетки. Распределение температуры в кристалле при подобных взаимодействиях неравномерно.

Наиболее высокая температура будет в области каскадов смещений. Поэтому можно ввести понятие эффективной температуры локальной области кристалла. Можно предполагать, что наличие таких локальных областей с повышенной энергией электронов и ионов оказывает влияние на подвижность точечных дефектов и их ассоциацию в более сложные дефекты, характерные для структуры металлов после облучения.

Изменение кристаллической и электронной структуры металлов в поле излучения связано не только с избыточной энергией, приобретаемой кристаллом в результате обмена энергией между носителями поля (заряженными или нейтральными частицами) и кристаллической решеткой, но и с повышением внутренней энергии системы, образуемой всей совокупностью структурных, деформационных и радиационных дефектов. Это является причиной различных изменений физических характеристик отожженных, закаленных и деформированных металлов в поле излучения. Вероятно, существующие в металле закалочные и деформационные дефекты оказывают влияние и на обмен энергией между радиационно-возбужденными электронами и ионами решетки.

Область кристалла в окрестности трека, движущейся сквозь кристалл высокоэнергетической частицы (аналогично область кристалла в окрестности каскада, образовавшегося при столкновении быстрой частицы с кристаллом) переходит в кратковременное неравновесное состояние из-за интенсивного обмена энергией между бомбардирующей частицей и электронами решетки. Время релаксации возбужденного отдельного электрона мало ($10^{-15} \dots 10^{-16}$ с). Однако, поскольку возбуждение отдельных электронов передается «соседям», можно предположить возможность существования коллективной области затухания, время жизни которой порядка 10^{-11} с. Поскольку поле излучения образует в объеме кристалла некоторое множество подобных областей, то сумма микро перемещений атомов и дефектов внутри каждой из них (если для этого создаются условия) дает вклад в суммарный эффект изменения структуры металла.

Этот эффект можно интерпретировать как изменение термодинамики системы точечных дефектов и атомов решетки, перемещение которых вызывает изменение измеряемого свойства. Описанный эффект может быть частью наблюдаемой в эксперименте радиационно-стимулированной диффузии, сегрегации, упорядочения.

Увеличение концентрации дефектов, образуемых полем излучения, приводит к изменению электронного состояния облученного металла. Эффективная длина свободного пробега электронов уменьшается с увеличением степени дефектности решетки. При увеличении степени дефектности решетки в металлах должна увеличиваться энергия, передаваемая решетке от электронной подсистемы.

Заряженная частица, проникая в металл, вызывает нарушение равновесия между ионами (решеткой) и, электронами. Так как передача энергии электронами решетки затруднена вследствие большой разности масс, то за время, необходимое для установления энергетического равновесия между электронами и решеткой, электроны успевают разнести полученную ими от частицы энергию на сравнительно большие расстояния.

4. Рассмотрим некоторые экспериментальные результаты, которые указывают на возможный вклад возбужденных электронов в формирование структуры микрообластей кристалла; эти электроны появляются одновременно с ПВА и радиационными вакансиями в области радиационных нарушений. В работе (Oen O.S., Noggle T.S. Ion radiation damage in copper // J. Nuclear Mat. 1977. Ч. 71, № 1. P. 160–170). исследовали распределение радиационных дефектов по глубине медного образца после облучения положительными ионами ^{63}Cu с энергией 5, 16, 27 и 38 МэВ, а также положительными высокоэнергетическими ионами ^{38}Ni и ^4He . Одновременно рассчитывалась энергия, передаваемая ионами электронной подсистеме кристаллической решетки, в зависимости от глубины проникновения пучка. Максимум концентрации дефектов на экспериментальной зависимости концентрации дефектов от расстояния от поверхности мишени совпадает с максимумом зависимости плотности поглощенной энергии от этого же параметра, вычисленной также по данным экспериментов. Концентрация дефектов в образце исследовалась с помощью электронного микроскопа. В этом случае наблюдаются вторичные радиационные дефекты, которые формируются из первичных пар Френкеля под действием эффективного температурного поля, которое создается в металле, как внешним источником энергии, так и суммой локальных источников энергии (областью треков). Максимум скорости образования дефектов, вероятно, будет находиться в локальном максимуме выделения энергии частицы в электронном газе кристаллической решетки. При этом максимум концентрации радиационных повреждений расположен значительно ближе к поверхности, чем максимум в распределении внедренных ионов.

Анализ взаимодействия излучения с кристаллической решеткой металла позволяет сделать вывод, что конечная структура материала (вид и распределение дефектов кристаллического строения, в чистых металлах – изменение «дефектной» структуры и фазового состава сплавов), обнаруживаемая после радиационной обработки, обусловлена двумя взаимосвязанными инициированными облучением процессами: радиационным дефектообразованием и обменом энергией между бомбардирующей частицей и электронами решетки. Совокупность этих процессов стимулирует развитие радиационно-стимулированных диффузии, упорядочения,

сегрегации, аморфизации, плавления и разрушения («катастрофического распыления»). Поскольку указанные радиационно-стимулированные процессы зависят от скорости радиационного дефектообразования, скорости передачи энергии от быстрых частиц к электронам решетки и ядрам (при достаточно высоких энергиях частиц), а также от температуры облучаемого материала, можно построить диаграммы существования тех или иных радиационно-стимулированных процессов в зависимости от параметров поля излучения и температуры (рис. 1.9).

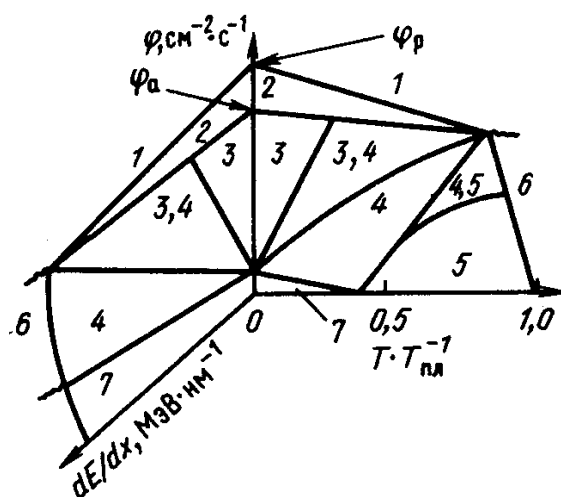


Рис. 1.9. Диаграмма существования радиационно-стимулированных процессов в металлах в зависимости от плотности потока излучения (скорости образования радиационных дефектов), энергии излучения, поглощенной в металле за счет обмена энергией между быстрыми частицами и электронами решетки, и температуры образца (энергия частиц 1...10 МэВ):

- 1 – радиационное разрушение; 2 – радиационно-стимулированная аморфизация;
- 3 – радиационно-стимулированное упорядочение;
- 4 – радиационно-стимулированная диффузия; 5 – термическая диффузия;
- 6 – плавление; 7 – зона радиационной стойкости.

Точки φ_p и φ_a на оси ординат – дозы, соответствующие разрушению и аморфизации материала (из монографии Шалаева)

Эксперименты, в которых изучаются механизмы и кинетика радиационного повреждения, требуют обеспечения постоянства температуры. Поэтому часто образец помещается в термостат, а тепло подводится от внешнего источника. Для такого случая диаграмма существования процессов, инициируемых излучением в металлическом веществе, строится в координатах температура образца – плотность флюенса, которая пропорциональна скорости введения первичных радиационных дефектов (смещений на атом). Поскольку скорость введения первичных ради-

ационных дефектов зависит также от энергии бомбардирующей частицы, следует строить диаграммы в определенных энергетических диапазонах. Диаграмма на рис. 1.9 построена в наиболее широко используемом в экспериментах диапазоне энергий 1,0...10 МэВ.

В этом диапазоне первичным видом повреждения будут преимущественно парные дефекты Френкеля. На оси ординат диаграммы отмечены критические точки, соответствующие плотностям флюенса частиц, которые вызывают разрушение материала ϕ_p и аморфизацию ϕ_a . При плотностях флюенса, меньших ϕ_a , в металлах возникают процессы разупорядочения и радиационно-стимулированной диффузии. В рассматриваемом диапазоне энергий бомбардирующих частиц ϕ_a и ϕ_p имеют следующие значения: $\phi_p \geq \{ \text{для электронов } 10^{22} \dots 10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \text{ для альфа-частиц } 10^{18} \dots 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \text{ для нейтронов } 10^{19} \dots 10^{20} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \}$; $\phi_a \geq \{ \text{для электронов } 10^{19} \dots 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \text{ для альфа-частиц } 10^{16} \dots 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}, \text{ для нейтронов } 10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \}$.

Поскольку энергия частиц, переданная электронам металла, трансформируется в конечном итоге в тепловые колебания ионов решетки, диаграмма может быть выражена в координатах плотность флюенса бомбардирующих частиц – энергия, нормированная на единицу пробега частицы, поглощенная электронной подсистемой кристалла. В этом случае на диаграмме формально будет отсутствовать область термической диффузии, так как тепловые колебания инициируются не внешним источником тепла в обычном смысле, а полем излучения.

Можно представить гипотетический механизм радиационного разрушения кристалла при высоких плотностях флюенса бомбардирующих частиц. Поскольку высокоэнергетические частицы в кристалле вызывают ионизацию (срывают с орбит остовных электроны), то на короткое время увеличиваются концентрация свободных электронов и их энергия, изменяется заряд электронного газа. Вероятно, должны существовать пороговые плотности частиц, при которых концентрация свободных электронов становится критической, и вещество теряет устойчивость. Согласно оценкам, при импульсных потоках заряженных частиц, эквивалентных плотности флюенса электронов порядка $10^{22} \dots 10^{23} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, внутреннее давление в металле, вызванное избытком свободных электронов, возрастает до нескольких мегабар, что вызывает неустойчивость металла. Приведенная диаграмма на рис. 1.9 позволяет оценить вероятность радиационно-стимулированных процессов в условиях конкретных тепловых и радиационных полей. Подобные диаграммы могут быть рассчитаны для любых взаимодействующих с металлическим твердым телом частиц либо электромагнитных излучений в различных диапазонах энергий.

Диаграммы позволяют наглядно представлять вероятностную картину изменения радиационно-стимулированных процессов, инициируемых потоками радиации в твердом теле, при изменении параметров внешних радиационных и тепловых полей.

Влияние дефектов кристаллической решетки на радиационную повреждаемость металлов. Изменение концентрации точечных дефектов в кристалле металла вызывает изменение его внутренней энергии и конфигурационной энтропии. Каждой температуре кристалла соответствует определенная концентрация дефектов, при которой обеспечивается минимум свободной энергии системы. Нарушение этого равновесия изменяет термодинамические характеристики атомной и электронной систем, а это в свою очередь должно оказать влияние на повреждаемость металла при его взаимодействии с излучением. В результате воздействия дефекта решетки на окружающее пространство в области искажения реализуются условия, способствующие либо препятствующие образованию нового дефекта.

Результаты экспериментов показывают, что в равновесных металлических системах, например в хорошо отожженных металлах, длительное облучение вызывает изменение электрического сопротивления, которое значительно ниже значений, полученных теоретически. Предполагают, что с ростом концентрации точечных дефектов снижаются активационные барьеры, ограничивающие перескоки ионов решетки. Этот эффект совместно с «перекачкой» энергии поля излучения в систему кристалла (известный эффект потери энергии быстрой частицы в кристалле) создают условия, облегчающие миграцию атомов решетки и точечных дефектов, которые, перемещаясь, аннигилируют на стоках (границы зерен, блоков, дислокации, дефекты упаковки, кластеры). Радиационный отжиг при достаточно большой концентрации точечных дефектов и значительном обмене энергией между носителями поля излучения и системой кристалла, вероятно, не может быть приостановлен даже при низкой температуре (вблизи абсолютного нуля).

Как уже отмечалось, наличие дефекта кристаллического строения означает возникновение области искажения электронной концентрации, что является причиной искажения локального потенциала межатомного взаимодействия. Следовательно, можно ожидать изменения характера взаимодействия между быстрой бомбардирующей частицей и ионом решетки в локальной области кристалла в окрестности дефекта. Указанный эффект можно обнаружить в сравнительных экспериментах (облучение в идентичных условиях отожженных и деформированных металлических образцов) при исследовании кинетики изменения электрического сопротивления в процессе облучения.

Впервые влияние деформации на процессы взаимодействия высокоэнергетических гамма-квантов с металлами обнаружено по изменению стрелы прогиба образца наблюдали релаксацию напряжений в процессе облучения гамма-квантами.

В работе Свансона и др. (Swanson M.L., Piercy G.P. Radiation effect in deformed metals // J. Phys. 1964. Ч. 42, № 7. P. 1605) в канале реактора исследовали алюминий и медь в отожженном и деформированном состояниях. Было обнаружено, что в начале эксперимента скорость изменения электрического сопротивления выше в деформированных образцах. Наблюдаемые экспериментальные результаты объясняли с точки зрения теории фокусонов.

Наблюдаемое увеличение скорости образования радиационных дефектов в деформированных металлах может быть объяснено с помощью иного механизма. В целях более детального изучения указанного явления демонстрируется серия экспериментов с облучением деформированных металлов.

Исследование радиационно-стимулированных процессов в деформированных Cu, Fe, Ni, Mo, Ag при облучении гамма-квантами, электронами, протонами.

Изменение электрического сопротивления. Исследовалось (Шалаев В.М.) влияние гамма- и протонного облучения на электрическое сопротивление деформированных прокаткой и кручением образцов Cu, Fe и Mo; чистота материалов не хуже 99,9 %; деформация прокаткой 5 и 10 %; погрешность измерения электрического сопротивления + 0,1 %. Облучение гамма-квантами производилось на кобальтовой установке Института физики АН УССР, протонами – на циклотроне Института ядерных исследований АН УССР. Энергия гамма-квантов 1,2 МэВ, доза облучения примерно $2,58 (10^3 \dots 10^5)$ Кл/кг, температура не выше 50 °С. Энергия протонов 6,8 МэВ, флюенс $10^{13} \dots 10^{14}$ см⁻². Температура облучения не выше 80 °С. Образцы для облучения протонами имели толщину 10 мкм. Измерение электрического сопротивления отожженных и деформированных прокаткой образцов после облучения протонами и гамма-квантами, проводили при температуре жидкого азота (78 К). Изменения электрического сопротивления отожженных образцов чистых металлов при гамма-облучении не обнаружено. При облучении гамма-квантами и протонами деформированных образцов следует отметить большее увеличение скорости изменения электрического сопротивления в образцах, которые имели большую степень предварительной деформации. Наблюдаемый эффект связан с образованием радиационных дефектов и, вероятно, с перераспределением микропримесей, сти-

мулированным избыточной концентрацией точечных дефектов и увеличением их подвижности в поле излучения.

Наблюдалось также изменение электрического сопротивления деформированных кручением образцов серебра, никеля и молибдена при облучении гамма-квантами при комнатной температуре. Образцы были деформированы на 20 % (в единицах (nd/l) 100 %, где n – количество оборотов, d – диаметр образца, l – длина образца). При увеличении дозы гамма-облучения электрическое сопротивление образцов растет.

Исследовали также изменение электрического сопротивления образцов молибдена, деформированных кручением и облученных гамма-квантами, после изохронного отжига. В качестве образцов использовались молибденовая проволока технической чистоты диаметром 0,3 мм. В целях достижения идентичности исходного состояния образцов заготовки отжигались в вакууме $1,33 \times 10^{-2}$ Па в течение 1 ч при температуре 700 °С. Деформация проводилась при комнатной температуре кручением с постоянной скоростью. Было подготовлено три серии образцов с деформацией, равной 5, 10 и 25 %. Измерение проводилось при 78 К. Образцы облучались после деформации гамма-квантами при мощности дозы 1430 А/кг, при температуре не выше 50 °С суммарной дозой $2,58 \cdot 10^5$ Кл/кг. Контрольная партия деформированных образцов облучению не подвергалась и измерялась одновременно с облученными.

Дальнейшее исследование заключалось в изохронном отжиге образцов обеих партий в течение 30 мин при температурах 100, 120 и 140 °С с последующим измерением электрического сопротивления. Зависимость изменения электрического сопротивления от степени деформации облученных образцов имеет тенденцию к насыщению. Релаксация наблюдается при всех исследованных температурах. Грубая оценка энергии активации изменения электрического сопротивления в деформированном молибдене при отжиге в диапазоне 100...140 °С дает значение около 0,3 эВ; это позволяет предположить, что в процессе релаксации участвуют междоузельные атомы, образующиеся во время облучения и, возможно, при деформации. Изменение электрического сопротивления деформированных, но не облученных образцов при низкотемпературном отжиге значительно меньше, чем облученных; при этом оно подчиняется линейному закону. Исходя из зависимости величины $(R-R_0)/R_0 \times 100$ % от температуры и деформации, можно предположить, что в необлученных образцах релаксация напряжений происходит за счет междоузельных атомов, расположенных вблизи напряженных областей, тогда как в облученных образцах этот процесс контролируется миграцией междоузельных атомов, статистически заполняющих объем исследуемого металла.

Серия проведенных экспериментов показывает, что в металлах с дефектами скорость образования радиационных дефектов выше, чем в «бездефектных» отожженных материалах. Установлено также, что избыточная концентрация радиационных дефектов сохраняется и после облучения; на это указывает эксперимент с отжигом после облучения.

Электрон-позитронная аннигиляция. Проведено исследование влияния облучения электронами с энергией 2,5 МэВ на параметры угловой корреляции аннигиляционных гамма-квантов в чистых Al (99,9 %), Si (99,999 %) и монокристалле Mo (99,95 %) после отжига выше температуры рекристаллизации и деформации прокаткой (10 %). Вычислялись параметры W_p и α_{max} (рис. 1.10). Отжиг производился в вакууме не хуже 10^{-6} мм рт. ст., облучение – в потоке воды при температуре не выше 50 °С. Деформация приводит к увеличению вероятности аннигиляции позитронов на электронах проводимости W_p и уменьшению α_{max} , что свидетельствует об уменьшении концентрации электронов в зоне аннигиляции позитронов и увеличении вероятности захвата позитронов дефектами.

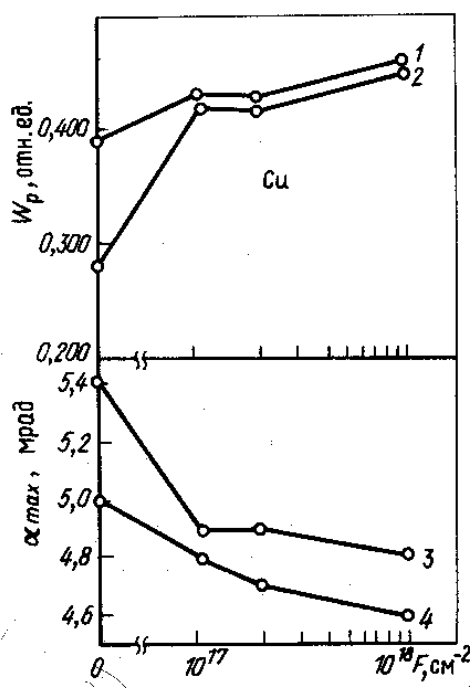


Рис. 1.10. Зависимость параметров спектров УРАФ от флюенса электронов с $E=2,5$ МэВ:
1, 4 – деформация 10 %; 2, 3 – отожженный образец

При деформации чистых металлов образуются в основном дислокации. Следовательно, причиной захвата позитронов являются дефекты дислокационного типа. При электронном облучении в металле образу-

ются точечные дефекты – пары Френкеля, которые при определенных условиях могут объединяться в кластеры. Облучение вызывает небольшое изменение параметров W_p и a_{\max} в деформированных образцах и более значительное – в отожженных образцах при флюенсе порядка 10^{17} см^{-2} . Дальнейшее увеличение флюенса не оказывает заметного увеличения параметров. Параметр спектра УРАФ a_{\max} отожженных образцов в процессе облучения достигает значения, соответствующего деформированным образцам. Наблюдаемый эффект свидетельствует об образовании под действием облучения электронами вакансионных скоплений с количеством вакансий в кластере 2...5. Эффективность захвата позитрона в этих скоплениях несколько выше, чем в дислокациях. Поэтому удается заметить этот эффект и в деформированных образцах.

Результаты, полученные при исследовании аннигиляции позитронов, свидетельствуют об уменьшении электронной концентрации в области радиационных дефектов с ростом дозы облучения. Если внутри дефекта концентрация электронов, зондируемая позитроном, уменьшается, можно предположить существование зоны относительного повышения электронной концентрации за счет осциллирующего эффекта, вызываемого эффектом экранирования локального состояния, образующегося в дефекте.

Показано, что энергия образования вакансии в металле E_n' зависит от электронной структуры локальной области, в которой происходит дефектообразование. Следовательно, наличие предварительно внесенных дефектов влияет на скорость радиационного повреждения металлов.

Механизмы радиационно-стимулированной диффузии в металлах. Методы описания радиационно-стимулированной диффузии сводятся к решению системы дифференциальных уравнений учитывающих накопление и аннигиляцию дефектов при облучении. В этом случае диффузионные потоки пропорциональны градиенту концентраций мигрирующих атомов. В отличие от идеального случая, диффузия проходит в поле упругих напряжений в окрестности дефектов. Обычно в моделях усиление диффузии связывают с избыточной концентрацией точечных дефектов: вакансий C_v и междоузельных атомов C_i . При постоянной скорости поступления в металл вакансий и междоузельных атомов (например, постоянной плотности потока облучения) коэффициенты диффузии C_v и C_i вычисляются из кинетических уравнений их аннигиляции. Теория рассматривает пять механизмов аннигиляции точечных дефектов.

Линейный механизм.

В этом случае предполагается, что точечные дефекты оседают на дислокациях или выходят на поверхности кристалла, а изменение (снижение) их концентрации в объеме описывается уравнением:

$$\frac{dC_v}{dt} = K - K_v C_v, \quad (1.25)$$

где K – скорость введения дефектов при облучении, а K_v – величина, характеризующая скорость аннигиляции дефектов на постоянно действующих стоках.

$$K_v = \frac{2\pi\alpha}{\ln(r_i / r_0)} \lambda^2 v_v \approx \alpha \lambda^2 v_v; \quad (1.26)$$

где r_0 – эффективный радиус поглощения точечного дефекта дислокацией; α – геометрическая константа решетки металла ($\alpha=1$ для ГЦК металлов); λ – длина и v_v – частота перескока дефектов.

Коэффициент диффузии можно оценить как: $D_v = K_v / \alpha$.

В случае введение водорода, уравнением можно пользоваться, к примеру, для оценки выхода водорода из материала или оценки скорости его захвата ненасыщаемыми ловушками.

Механизм взаимной рекомбинации.

В этом случае образующиеся вакансии и СМА аннигилируют, с учетом значительно более высокой скорости СМА в металле по сравнению с вакансиями. Эта разница скоростей еще более увеличивается в присутствии атомов водорода в металле, захваченных вакансиями.

Комбинированный механизм линейной и взаимной рекомбинации.

Дефекты исчезают как за счет постоянно действующих стоков, так и за счет взаимной рекомбинации.

Комбинированный механизм с парной аннигиляцией точечных дефектов.

Предполагается, что часть вакансий аннигилирует с СМА, образовавшимися одновременно с вакансией, а остальные оседают на стоках.

Нестационарный комбинированный механизм.

Диффузия при высоких плотностях дислокаций описывается нестационарным уравнением нескомпенсированных вакансий образующихся в результате того, что часть СМА аннигилирует не на вакансиях, а на дислокациях (либо на других стоках). Дифференциальное уравнение накопления вакансий для этого случая запишется в виде:

$$\frac{dC_v}{dt} = K - 4\pi r_v C_i C_v v_i. \quad (1.27)$$

Нужно отметить, что эти механизмы описывают макроскопические свойства системы и не отражают физики процессов, происходящих при облучении металлов. Вопрос о связи диффузионных параметров с параметрами электронной структурой кристалла и дефектов при используемом подходе также не рассматривается.

Коллективные эффекты в электрон-ионной системе металла при облучении. Первое явление, которое относится к коллективным процессам – это возникновение упругих волн при облучении металлов импульсными пучками заряженных частиц или нейтронов. Наиболее простое объяснение причин возникновения акустического импульса – термический удар. Существующее объяснение не рассматривает механизмы передачи энергии возбуждаемых электронов в колебательную энергию атомов решетки. В частности не рассматривается влияние колебаний на подвижность дефектов решетки металла.

1.3. Влияние ионного пучка на миграцию водорода в металлах

Имеется значительное число работ, посвященных исследованиям радиационно-стимулированной (РС) диффузии H под действием ионного облучения. В диссертационной работе проведен анализ накопленной информации, приводятся экспериментальные результаты исследования миграции изотопов H в металлах с помощью ядерно-физических методов анализа (метод ЯО и POP). Результаты имеют ценность как для развития методики анализа систем металл-водород, так и в плане изучения фундаментальных характеристик взаимодействия ионизирующего излучения с твердым телом.

Экспериментально доказана возможность радиационного стимулирования диффузии H в металлах полем ионизирующего излучения. Сравнение радиационной диффузии H, вызванной электронным и ионным облучением проведено в работах Картрича Н.П., Канищева В.Н., Личмана Д.В. В экспериментах исключалось действие термических эффектов при измерении десорбционных кривых. Показана большая эффективность изотермической десорбции для ионных пучков, связанная с большей плотностью возбуждений электронной подсистемы. Предполагается, что аккумулятором энергии возбуждений является сам примесной центр, а процесс стимулированной десорбции есть способ релаксации электронных возбуждений в металле, содержащем примесь.

Рассматривая процесс РС миграции нельзя не учитывать процессы образования и рекомбинации дефектов, образующихся во время облучения и взаимодействия их с H. В частности, на ускорение миграции H в металлах, связанное с движением дефектов обращено внимание в монографии Ю.В. Мартыненко. Пока H находится в междоузельном поло-

жении ему приходится преодолевать некоторый потенциальный барьер, отделяющий соседние, наиболее выгодные энергетические состояния. В то же время собственные междоузельные атомы чрезвычайно подвижны. Поэтому комплекс Н-СМА также становится подвижным, что вызывает ускорение диффузии при облучении. Отмечается также, что при ионном облучении нарушается стационарное состояние на поверхности металла, ускоряющее процессы десорбции Н.

Оценки сечений ионно-индуцированного выхода Н из нержавеющей стали, облученной пучками протонов с энергией 5...10 кэВ, сделаны в работе Калашникова Н.П., Ремизович В.С., Рязанова М.И. «Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах». При температуре 77 К сечение находится на уровне $7 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, при 300 К – $5 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и представляет сумму ионизационно – индуцированного выхода и простой термической диффузии.

В процессе ядерного анализа материалов исследуемый образец подвергается действию интенсивного потока ионизирующего излучения. В результате этого водород, как наиболее подвижная примесь, может перераспределяться в анализируемом слое или через поверхность покидать исследуемый образец. В настоящее время уже имеется значительное количество работ, посвященных исследованию процессов радиационно-стимулированной диффузии Н с применением ЯФ методов анализа. Эти работы можно условно разделить на две группы.

К первой относятся работы, исследующие процессы РС диффузии Н под действием самого анализирующего пучка частиц. В данном случае пучок ионов используется как средство внешнего воздействия на примесь, так и для определения результата этого воздействия. Так в методе ЯО наблюдали изменение содержания Н в пленках на основе ниобия под действием облучения пучком ^{32}S с энергией 30 МэВ и токе 30 нА. Процесс выхода Н в значительной мере зависел от начального содержания и энергии связи Н с примесными атомами. При использовании этого подхода к исследованию процессов РС диффузии наибольший интерес представляют методы энергетического анализа, позволяющие давать информацию о динамике процессов перераспределения примеси по глубине материала.

Ко второй группе относятся работы, связанные с изучением РС диффузии под действием дополнительного или вторичного пучка. В этом случае, ионизирующее действие анализирующего пучка, наоборот, должно быть сведено к минимуму.

На основании вышеизложенного, оценив величину сечения радиационно-индуцированного выхода Н под действием пучка ионов ^4He и ^{14}N , которая находится на уровне $10^{-11} \dots 10^{-15} \text{ см}^2$, можно сделать за-

ключение, что в наших экспериментах диффузия Н идет как за счет возбуждения электронной и водородной подсистемы металла, так и незначительного термического нагрева поверхности в месте падения пучка. Этот процесс сопровождается генерацией радиационных дефектов. Механизмы радиационно-ускоренной диффузии при облучении развиты в монографиях Шалаева и Захарова, где показано, что при облучении частицами с энергией ниже энергии порога дефектообразования (или при небольшой концентрации дефектов) можно ожидать высокой подвижности примесей даже при низких температурах.

Дальнейшее развитие теоретических представлений о механизмах радиационно-стимулированной миграции представлено в теории, предложенной Тюриным Ю.И. и Черновым И.П. Предполагается, что РС миграция легких примесных атомов и дефектов симулирована интенсивным движением водорода. В результате исследований обнаружено новое явление – возбуждение водородной подсистемы излучением. Водород, занимая эквивалентные позиции внутри металла, формирует собственную подсистему в кристаллической решетке, обладающую частотами, лежащими вне фононного спектра кристалла. При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы. Неравновесные колебания водородной подсистемы являются долгоживущими в масштабе времен электронной релаксации в металлах. Поэтому миграция и выход атомов водорода стимулируется не энергией тепловых колебаний, равной кТ, а энергией неравновесных колебаний водородной подсистемы, заметно превышающей кТ.

В дальнейшем осуществляется диффузия Н к поверхности, где происходит перезахват Н или распад движущихся комплексов Н-СМА. Тогда мы наблюдаем три возможных процесса: выход водорода из образца, адсорбцию его на поверхности в углеводородную пленку или перезахват вблизи поверхности предварительно внесенными дефектами (например, гелием). Вклад процессов, связанных с упругим рассеянием частиц анализирующего пучка на атомах Н, можно не учитывать из-за малой величины сечения. При этом нужно отметить, что в эксперименте измеряется содержание Н в слое, составляющим 1/10 от пробега анализирующей частицы, между тем, на изменение содержания примеси в этом слое влияют процессы ионизации, происходящие на всей глубине пробега тяжелого иона. На процесс десорбции водорода из объема материала может влиять накопление радиационных дефектов при облучении анализирующим ионным пучком. Если предположить, что накопление дефектов пропорционально энергии, потерянной частицей на единице длины, то в приповерхностной области накопление дефектов

не столь значительно, как в конце пробега иона. Поэтому радиационные дефекты будут накапливаться на больших глубинах, создавая, тем самым трудности для проникновения дефектов и мигрирующего водорода к поверхности материала.

Краткий обзор данных по миграции H при ионном облучении

С помощью резонансной ядерной реакции ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma)$ исследована динамика миграции водорода на поверхности и в приповерхностной области Al, Al_2O_3 , Si, и пленках SiO_2/Si и Si:H при облучении ионами ${}^{15}\text{N}^{++}$ (Thomas J.P., Fallavier M., Tousset J. *Hydrogen mobility under beam impact using the $\text{H}({}^{15}\text{N},\alpha\gamma)$ nucl. reaction for material analysis // Nucl. Instr. and Meth. 1981. V.187. P. 57&–580*). При анализе результатов эксперимента рассмотрены процессы адсорбции атомов водорода, подходящих как из объема материала, так и из вакуума. Показано, что большое значение в перераспределении и выходе водорода имеют процессы, связанные с разрывом Si-O-H или Si-O-H-H связей. Особый интерес вызывают исследования накопления и десорбции водорода с поверхности при различной чистоте вакуума при облучении. Эти результаты показаны на рис. 1.11, из которого видно, что при низком вакууме содержание водорода на поверхности вначале резко понижается, затем постепенно растет. Этот результат объясняется двумя конкурирующими процессами, происходящими на поверхности: радиолизом C-O-H соединений и осаждением на металл пленки масла от диффузионного насоса. Наиболее сильные изменения содержания водорода происходят в начальный момент облучения (до дозы 10^{14} Н/см²). Кривая 1, полученная авторами, является типичной для поведения водорода на поверхности металла с относительно высоким объемным содержанием водорода при ионном облучении в вакууме на уровне 10^{-6} Тор. Кривая 3 – для высокого ($< 10^{-7}$ Тор) вакуума и низкого объемного содержания водорода в металле.

В работе получены результаты исследования перераспределения водорода в пленке Si:H на Si после облучения ионами ${}^{15}\text{N}^{++}$ с энергией 6.8 МэВ. Плотность потока ионов составляла около 2×10^{13} ионов/см²с. На рис. 1.12 показано распределение водорода до (кривая 1) и после (кривая 2) облучения.

В работе [85] экспериментально изучена реэмиссия водорода и дейтерия из графита при облучении ионами D_3^+ и H_3^+ с энергий 9 кэВ потоком 10^{15} ат/см²с при температуре выше 450 К. После имплантации при комнатной температуре, образцы нагревали до температуры, при которой выход водорода еще не наблюдали и продолжали облучение. При этом количество газа, вышедшего из образца, превысило равновесный выход, наблюдавшийся при низкой температуре на количество газа, оставшегося в образце. В первом приближении сечение радиаци-

онно-стимулированного выхода D из насыщенной системы C-D при облучении пучком D_3^+ для температуры 673 К оценивается как $8 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, а для 873 К – $2 \times 10^{-17} \text{ см}^2$. Исследование выхода при миксинге D-H показало, что при облучении дейтронами системы, насыщенной водородом, наблюдается более интенсивный выход газа, чем при облучении в обратной последовательности. Предполагается, что транспортировка водорода к поверхности происходит в форме молекул.

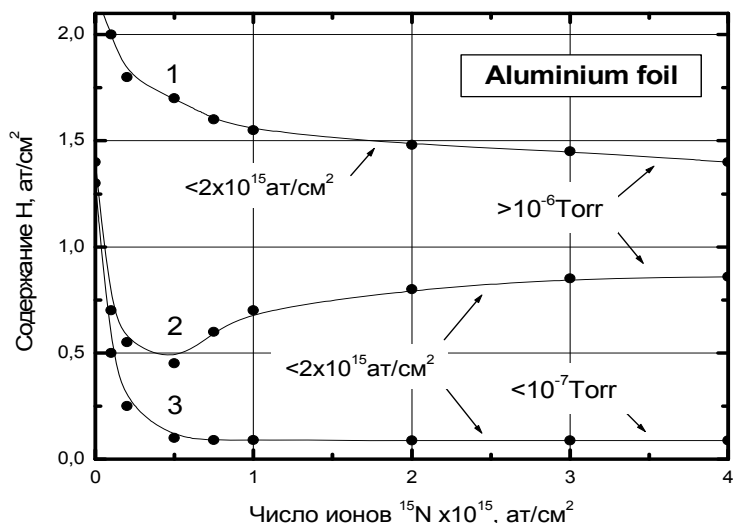


Рис. 1.11. Зависимость содержания водорода на поверхности алюминия от числа анализирующих ионов азота.
 1 – низкий вакуум, высокое объемное содержание H;
 2 – низкий вакуум, низкое содержание H;
 3 – высокий вакуум, низкое содержание H (Томас и др.)

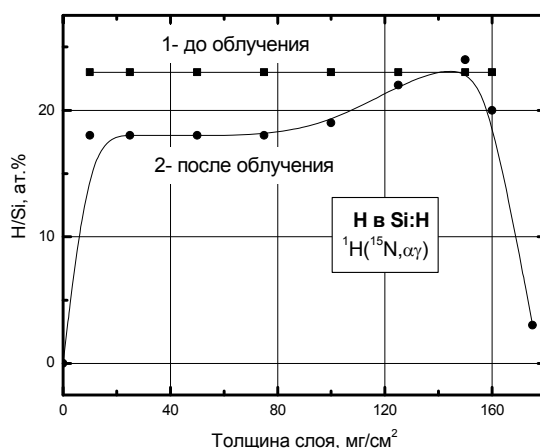


Рис. 1.12. Изменение профиля распределения водорода в пленке Si:H на Si после облучения ионами $^{15}\text{N}^{++}$ с энергией 6.8 МэВ (Томас и др.)

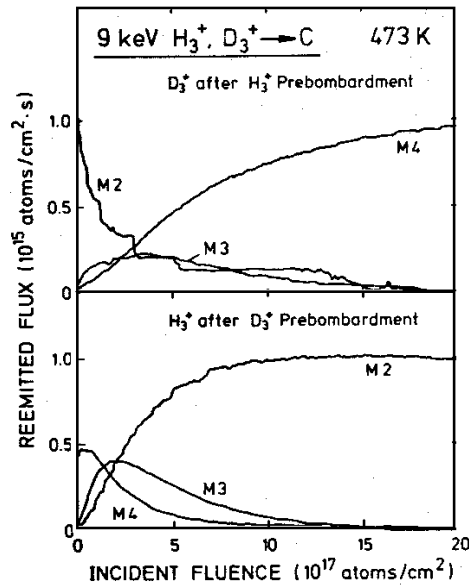


Рис. 1.13. Выход молекул водорода во время облучения насыщенной структуры графита: дейтерием после насыщения водородом (верхние кривые) и наоборот (нижние кривые) (Томас и др.)

В результате сделаны выводы: концентрация захваченного водорода может превышать концентрацию дейтерия при тех же режимах внедрения.

Дейтерий сильнее связан в материале, чем водород и действует при облучении более эффективно, чем H. Это можно связать с меньшей скоростью движения дейтерия, вследствие чего сечение упругого рассеяния D-H превышает сечение в СЦМ H-D.

Изучение диффузионных характеристик водорода чаще всего проводится с помощью газоанализаторов. Методики исследований (без учета способа введения водорода) можно условно разделить на две группы, отличающиеся взаимным расположением системы детектирования выделяющегося (или накапливающегося) водорода, исследуемого образца и источника поступления водорода. В первом случае, выход (или накопление) газа измеряют с входной стороны образца. Эта методика пригодна для исследования образцов любой толщины. Во втором случае, производят измерение количества газа, прошедшего через образец. В случае использования газоанализатора, производят разделение объемов газа, выходящего с передней и задней стороны образца (металлической фольги).

К классическим исследованиям из первой группы можно отнести работу Ф. Вука (*Vook F.L., Doyle B.L., Picroux S.T. Detect trapping of gas atoms in metals. Proceeding at the second USA-USSR seminar on ion implantation. Novosibirsk. 1979. P. 294*), связанную с изучением декорирования водородом дефектных слоев металлов. На некоторую глубину R_p

молибдена имплантировали водород. Затем, на глубину R_{He} в 1,5–2 раза меньше чем R_p имплантировали ионы гелия, создавая тем самым, дефектный слой между поверхностью металла и захваченным водородом. Затем образец нагревали до 400 °С и повторно проводили профилирование Н. Поскольку гелиевые ловушки более стабильны, чем собственные дефекты, образованные водородом при имплантации, водород мигрировал к поверхности металла и декорировал гелиевые дефекты. В результате этого в энергетическом спектре появлялся пик с максимумом, соответствующим глубине R_{He} .

В публикации Р. Блювера (*Blever R.S., Behrisch R., Scherzer B.M.U., Schuiz R. Trapping and replacement of 1...14 keV hydrogen and deuterium in 316 stainless steel // J. of Nucl. Mat. 1978. V. 78–77. P. 305–312*) представлены результаты изучения десорбции дейтерия из 316 стали при одновременном облучении большими дозами D и H. Энергии ионов выбраны в диапазоне 1...14 кэВ. Температура образца – 150 К. Измерение содержания D проводили методом ЯР на пучке He^3 с энергией 790 кэВ с дозой измерений ЭС не более $5 \times 10^{15} He/cm^2$. Использовали ядерную реакцию $D(^3He, p)^4He$ с регистрацией протонов. Работа имеет большое значение в плане исследования процессов обмена между первоначально внедренными атомами и атомами, поступающими в ту же область материала при последующем облучении.

После достижения насыщения, когда число падающих ионов дейтерия равнялось количеству ионов выходящих из металла и отраженных от поверхности, облучение дейтерием заменяли облучением водородом. При этом количество дейтерия в металле в начальный момент начинало резко снижаться, а затем скорость снижения постепенно уменьшалась. Такой же результат получается при облучении металла в обратной последовательности – вначале водородом, затем дейтерием. В работе представлена феноменологическая модель обменного процесса. Число атомов дейтерия после облучения потоком ионов водорода n_H (H/cm²) равно:

$$n_D = n_{sat} e^{-\sigma n_H}, \sigma = 1/n_{sat}. \quad (1.28)$$

Здесь: n_{sat} – максимальная концентрация водорода при насыщении; σ – сечение «обмена» или сечение «газового распыления». В случае, если имеется две различные энергии связи дейтерия с соответствующими сечениями σ_1 и σ_2 :

$$n_D = n_1 e^{-\sigma_1 n_H} + n_2 e^{-\sigma_2 n_H}, n_1 + n_2 = n_{sat}. \quad (1.29)$$

Здесь: n_1 и n_2 – число атомов дейтерия каждой компоненты. Сечения можно получить из графиков зависимости

В работе отмечается, что облучение насыщенных дейтерием стальных образцов не приводило к перераспределению и выходу газа. Наиболее значимыми результатами работы являются следующие: а) для случая насыщенной водородом системы, замещение одного изотопа водорода другим идет по экспоненциальному закону; б) в стали существует, как минимум, два типа ловушек, значительно отличающихся энергией связи водорода. Сечение выхода дейтерия для них отличается на порядок (10^{-19} и 10^{-18} см⁻², соответственно); г) при низких температурах водород не проникает в сталь на глубины большие $2R_p$.

В работе Таглаера (*Taglauer E., Heiland W. Ion impact desorption cross section of hydrogen and oxygen from metals by light ion bombardment. J. of Nucl. Mat. 1978. V. 76–77. P. 328–331*) представлены результаты исследования десорбции водорода с поверхности вольфрама при облучении ионами ³He с энергией 0,5...2 кэВ. Снижение содержания водорода в приповерхностном слое оценивалось по изменению выхода рассеянных на поверхности ионов ³He. Для определения интенсивности рассеянных ионов использовали формулу:

$$I_s = C_s [N_s^0 - N_A^0 \alpha \exp(-i_0 \sigma_D t)], \quad (1.30)$$

где C_s – постоянная для мишени без водорода. Для «чистой» поверхности $I_s^0 = C_s N_s^0$. N_s^0 – поверхностная плотность вещества при отсутствии адсорбированного водорода в момент времени $t = 0$. α – геометрический фактор. Эту же формулу можно переписать в виде:

$$\ln\left(1 - \frac{I_s}{I_s^0}\right) = -i_0 \sigma_D t + \ln\left(\alpha \frac{N_A^0}{N_s^0}\right). \quad (1.31)$$

Угол наклона прямой $\log\left(1 - \frac{I(t)}{I(\infty)}\right) = f(i_0 t)$ позволяет определять сечение десорбции. С ростом энергии ионов ³He⁺ от 0,5 до 2 кэВ сечение меняется от 5×10^{-16} до 10^{-15} см².

Методика определения диффузионного потока имплантированного дейтерия представлена в работе В. Моллера (Moller W., Scherzer B.M. and Behrisch R. The application of ion beam methods to diffusion and permeation measurements. Nucl. Instr. and Meth. V. 168.1980. P. 289–294). Ионами дейтерия с энергией 8 кэВ облучали фольгу толщиной 25 мкм из 316 стали при температуре от 70 до 95 °С. С обратной стороны фольги была нанесена пленка титана толщиной 0,2 мкм, в которой собирался дейтерий, прошедший через фольгу. Содержание дейтерия определяли с помощью ядерной реакции $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$. Энергия анализирующего пучка ионов гелия – 790 кэВ, ток 15 нА. Для устранения влияния пучка

фольгу во время измерений охлаждали до $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Было установлено, что появившиеся в процессе анализа гелиевые дефекты существенно снижают водородопроницаемость мембраны. Коэффициент диффузии дейтерия в стали при $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ был равен $D = 4.1 \times 10^{-11}\text{ см}^2/\text{с}$. Соотношение потока дейтерия на входной и обратной стороне мембраны равно $2.7 \times 10^{15}\text{ ат}/\text{см}^2\text{с} / 2.0 \times 10^{12}\text{ ат}/\text{см}^2\text{с} \approx 10^{-3}$.

Показано (Резник А.И., Руденко Н.В., Ткачев В.И. Радиационные нарушения структуры в системе металл-водород. Известия АН Каз. ССР. Серия физико-математическая. 1988. № 2. С. 24–28), что водород в металлах может существовать в виде химически связанных двухатомных кластеров. При этом система металл-водород представляет собой металлическую матрицу, в которой распределены двухатомные водородные кластеры, находящиеся в динамическом равновесии с диссоциированными атомами. Показано, что в металлах существование двухатомных кластеров энергетически выгодно, и величина энергии связи должна составлять несколько десятых долей эВ. Предполагается, что подвижность диссоциированных атомов значительно выше, чем подвижность кластеров. Распад водородных кластеров под действием излучения приведет к повышению концентрации легкоподвижных одиночных атомов, что повлечет за собой ускорение диффузии водорода. Таким образом, наличие водородных кластеров в системе металл-водород может проявляться экспериментально в виде радиационной зависимости коэффициента диффузии водорода. Между тем, ускорение диффузии может быть вызвано миграцией растворенного водорода, энергия активации миграции которого сравнима с энергией диссоциации описанных выше комплексов. Поэтому, на наш взгляд, большее значение имеет вопрос о способе передачи энергии излучения водородной подсистеме и оценке сечения выхода водорода из металла.

В процессе облучения металлов ионами гелия из них выделяются растворенные (примесные) газы. Для этого мишени из моно- и поликристаллического ниобия при температуре $T = 78\text{ К}$ облучали ионами He_4^+ с энергией 30 кэВ и плотностью тока $j = 50\text{ мкА}/\text{см}^2$ ($I = 4\text{ мкА}$).

Зависимость скорости десорбции газа α с массой $M = 28$ (CO или N_2) показана на рис. 1.14.

$$\alpha = \frac{q}{i} \frac{dn}{dt}. \quad (1.32)$$

Где q – заряд иона; i – ток пучка ионов; n – число десорбированных атомов.

Выход газов при облучении объясняется радиационно – стимулированной диффузией комплексов $nM\text{-}m\text{A}$, где: M – междуузельный атом

мишени; A – атом растворенного газа; n, m – целые числа. Коэффициент диффузии равен примерно $10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Основываясь на литературных данных о величине классической энергии активации десорбции, можно сделать вывод, что при используемых температурах десорбция газа будет пренебрежимо мала. Поэтому авторы предполагают, что в данном случае десорбция не может протекать по обычной схеме: распад комплексов – диффузия атомов водорода по междоузлиям – десорбция. По-видимому, при облучении водород диффундирует к поверхности мишени в составе комплексов водород-СМА ($n\text{Nb} - m\text{H}$), и водород-вакансия ($n\text{V} - m\text{H}$). На поверхности металла происходит распад комплексов и десорбция H . В металлах с эндотермической растворимостью (W, Cu) образование комплексов $n\text{M} - m\text{H}$ энергетически выгодно при любых концентрациях, в металлах с экзотермической растворимостью ($\text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb}$) – только в области концентраций H , превышающих предельные.

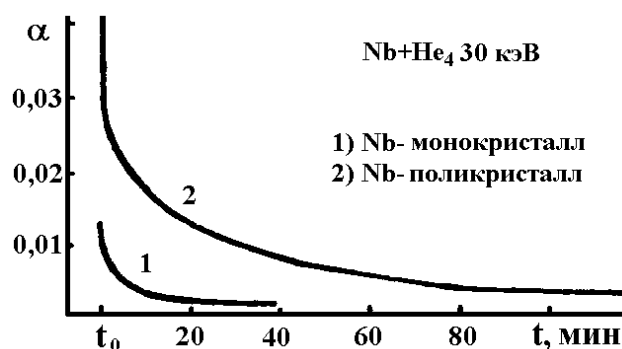


Рис. 1.14. Десорбция водорода из ниобия при облучении ионами гелия (по данным работы Картрича Н.П. и др. Некоторые характеристики взаимодействия быстрых ионов H^+ и He^+ с поли- и монокристаллическими металлами. ВАНТ. Сер. Физ. Рад. Повреждений и Рад. Материал. 1984. Вып. 4(32). С. 83–93)

Методом ядер отдачи ЯО (*Sawicki J.A. Measurements of the differential cross section for recoil tritons in $4\text{He}-3\text{T}$ scattering at energies between 0.5 and 2.5 MeV. Nucl. Instr. and Met. In Phis. Res. 1988. V. B30. P. 123–127*) измеряли дифференциальное сечение α -рассеяния на ядрах трития на передних углах 10 и 40° при энергиях α -частиц от $0,5$ до $2,5$ МэВ. Для исследований были изготовлены два типа мишеней: Si мишени, облученные ионами HT^+ с энергией 20 кэВ, и T-содержащие пленки титана на алюминиевой подложке. Для изготовления второй мишени в вакууме 10^{-6} Тор на полированную алюминиевую фольгу ($0,5$ мм) осаждали пленку титана толщиной около 5 мкг/см^2 . Затем пленку насыщали изотопами водорода в газовой смеси HT при давлении 100 Тор и температуре 400°C в течение 1 часа. В результате формировали однородный по

составу гидрид $Ti(H_{0,8}T_{0,2})_2$. Исследования показали, что весь водород содержался в титане и не проникал в алюминий.

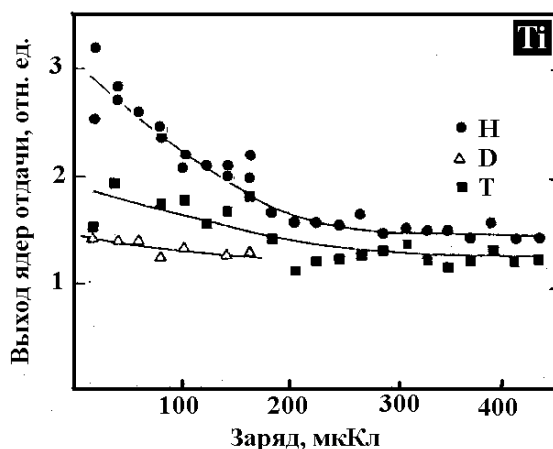


Рис. 1.15. Динамика выхода ЯО из пленки титана под действием пучка He с энергией 2 МэВ, ток 50 нА

Ток пучка ионов He на мишени составлял 50 нА, размеры коллиматоров — 1×1 мм. Методом последовательных измерений ЭС было установлено, что стабильность под пучком Si-мишени выше, чем титановой. При энергии пучка 2 МэВ происходило уменьшение содержания трития примерно на 0,1 % на каждый мкКл накопленной дозы гелия (рис. 1.15).

1.4. Радиационно-стимулированная миграция, диффузия и выход водорода из металлов, с учетом аккумулирующих свойств внутренней водородной подсистемы

Проблема неравновесного состояния внутренней водородной атмосферы в металлах в последние годы стала актуальной для исследователей различных научных направлений. Появляются интересные теоретические проблемы, связанные с обнаруженной у водородной атмосферы в твердых телах способностью запасать подводимую к твердым телам энергию, на время ($10^{-10} \dots 10^{-11}$ с), значительно превышающее время однофононной и электронной релаксации в металлах ($10^{-13} \dots 10^{-14}$ с). В экспериментах это проявляется в ускорении процессов диффузии и выхода водорода из металлов при облучении, деформации других воздействиях. В настоящей главе рассматриваются модели механизмов неравновесной диффузии и выхода водорода и его изотопов из металлов под действием излучения, в частности, пучка ускоренных электронов в допороговой области энергий.

Согласно основным положениям теоретической квантовой модели, предложенной Тюриным-Черновым, водород, занимая эквивалентные

позиции внутри металла, формирует собственную подсистему в кристаллической решетке, обладающую частотами колебаний, лежащих вне фононного спектра кристалла.

При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы. Диффузия атомов при наличии возбужденной подсистемы легких атомов может стимулироваться не энергией тепловых колебаний, равной kT , а энергией неравновесных колебаний внутренней водородной атмосферы $\hbar\omega$, которая в условиях подпитки излучением может заметно превосходить kT . Колебательно-колебательный обмен может эффективно осуществляться между примесными состояниями и водородной подсистемой. В этих условиях диффузия водорода и примесей становится неравновесным процессом, стимулированным наличием возбужденной водородной атмосферы. В отличие от электронной, водородная подсистема металлов способна сохранять подведенную энергию на время, достаточное для реализации процессов ускоренной диффузии.

При достаточно большой концентрации Н(D)-содержащих связей в объеме металла колебательные возбуждения от места их генерации начинают «расплываться» по всему объему образца в результате резонансного обмена колебательной энергией между Н(D)-связями, находящимися в эквивалентных позициях. Поскольку частоты колебаний ω легких атомов Н(D) лежат вне фононного спектра кристалла, то релаксация этих связей по фононному механизму затруднена, и водородная подсистема металла переходит при закачке энергии излучения в неравновесное колебательно-возбужденное состояние с энергией $\hbar\omega$, превосходящей тепловую kT .

Если энергия колебательного возбуждения (Н-L)^v связи превышает активационный барьер на пути перехода между двумя эквивалентными состояниями в решетке, начинается неравновесная миграция водорода по объему металла. На пути выхода из объема металла водород должен преодолеть поверхностный потенциальный барьер, связанный с изменением размерности системы и захватом электрона. Этот потенциальный барьер может быть заметно снижен в месте воздействия на образец электронного или ионного пучка, где процесс нейтрализации происходит в условиях нарушенного равновесия, а сам выход на поверхность помимо этого ускоряется возбуждением водородной подсистемы кристалла.

Условия неравновесного выхода водорода под действием излучения определяются его концентрацией и коллективными свойствами внутренней возбуждаемой атмосферы. Поэтому эффекты, связанные с неравновесным выходом водорода, должны нелинейно возрастать

с увеличением тока пучка и с концентрацией введенного водорода, что и наблюдается в эксперименте.

Дополнительной причиной ускорения выхода водорода из металлов и сплавов под действием ионизирующего излучения может быть снижение поверхностного потенциального барьера, препятствующего нейтрализации H^+ , образованию молекулы H_2 и ее десорбции в газовую фазу. Десорбция молекулы, как правило, энергетически более выгодна по сравнению с десорбцией атома.

Энергию неравновесного колебательного возбуждения в водородной подсистеме металлов можно оценить из сопоставления равновесного и неравновесного коэффициентов диффузии водорода. Например, при одинаковой температуре образцов в облучаемом электронами Pd скорость диффузии водорода и его изотопов увеличивается в 30 раз. Таким образом, степень неравновесности ($\hbar\omega/kT$) и время жизни возбужденной водородной подсистемы в металлах могут быть велики и достаточны для стимуляции неравновесной диффузии и выхода водорода и дейтерия из металлов при облучении.

Дополнительной причиной неравновесного выхода водорода из металла в вакуум при облучении служит эффективное снижение потенциального барьера на пути выхода H^+ и D^+ из объема металла на поверхность и их нейтрализация, а также, ускорение рекомбинации атомов H и D в молекулы и неравновесная десорбция молекул под действием электронного пучка. Проявлением этого эффекта служит удаление атомов H и D из всего объема Pd при облучении лишь локальной области поверхности с площадью, намного меньшей площади всего образца Pd. Еще одним проявлением ускорения выхода атомов H и D из Pd при эффективном снижении поверхностного потенциального барьера служит процесс неравновесного перехода атомов H и D из насыщенного водородом и дейтерием палладия в ненасыщенный при механическом контакте металлов.

На поверхности металла атомы H(D) мигрируют и при столкновении рекомбинируют в молекулу $H_2(D_2)$. Процессы миграции атомов по поверхности и десорбции молекул ускоряются при наличии колебательно-возбужденных водородных связей, генерируемых под действием излучения. Сопоставимую для простого кинетического выбивания массу фотоны приобретают лишь при энергии $\cong 500$ кэВ. В этом случае проникаемость материалов для излучения столь велика, что возбуждение водородной атмосферы становится малоэффективным. Поэтому эффекты радиационно-стимулированного выхода водорода и дейтерия под действием рентгеновского и γ -излучения выражены заметно слабее.

1.5. Заключение

1. Рассмотрена литература по вопросам, связанным с взаимодействием водорода с металлами. Основное внимание уделяли взаимодействию водорода с нержавеющей сталью и титаном. Рассмотрены вопросы проникновения и состояния водорода в титане. Поглощенный сталью водород находится либо в виде протонов, либо в молекулярном виде в коллекторах, в титане водород присутствует в атомарном виде в междоузлиях.
2. Рассмотрены различные способы насыщения металлов водородом и влияние дефектов структуры металла при наводороживании на абсорбционную способность. Отмечено что деформация решетки металла и связанное с ней повышение энергетического уровня, развитие дислокаций и точечных дефектов и их комплексов оказывают большое влияние на процесс наводороживания металлов. При этом наибольшее влияние на захват водорода имеют микрополости и блистеры, которые образуются при облучении высокими дозами ионов водорода. Наиболее высокие энергии связи (до 0,8 эВ) имеет водород, связанный с гелий – вакансионными комплексами типа He_nV_m .
3. Описаны физические основы процессов радиационно-стимулированной диффузии H в металлах и сплавах, особенности проникновения H через мембраны в условиях ионной бомбардировки. Показано, что изменение скорости диффузионных процессов может проходить за счет дефектообразования, возбуждения электронной подсистемы металла, а в присутствии водорода, за счет возбуждения водородной подсистемы. Последний фактор наиболее интересен, поскольку, в ряде случаев, может служить эффективным способом снижения уровня дефектности металлов. Согласно основным положениям теоретической квантовой модели, предложенной Тюриным-Черновым, водород, занимая эквивалентные позиции внутри металла, формирует собственную подсистему в кристаллической решетке, обладающую частотами колебаний, лежащих вне фононного спектра кристалла. При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы.

1.6. Контрольные вопросы

1. В чем проявляются особенности металл-водородных систем при радиационном воздействии (роль водорода)?
2. Перечислите формы присутствия (существования) водорода в металлах. Что означает термин «твердый раствор»?

3. Перечислите единицы измерения концентрации и содержания водорода в твердом теле.
4. Объясните роль дефектов в захвате водорода. С какими дефектами связан водород?
5. Поясните, с чем связано изменение свойств титана при наводороживании?
6. Перечислите изотопы водорода? Существует ли отличие в параметрах в диффузии изотопов водорода?
7. Перечислите способы насыщения металлов водородом. В чем заключается метод Сиверса?
8. В каких металлах можно ожидать накопления наибольшей концентрации водорода? В каких металлах концентрация водорода минимальна?
9. В чем разница между накоплением водорода в титане и стали. С чем связано большее содержание водорода в титане?
10. Поясните, в чем заключается роль гелия в накоплении водорода. Что такое эффект декорирования гелиевых ловушек?
11. Каким образом влияет упругая и пластическая деформация на накопление водорода в металлах?
12. Запишите уравнение диффузии. В каком виде записывается решение этого уравнения?
13. С чем связано ускорение диффузии при радиационном воздействии?
14. Каким образом при расчетах можно учесть процесс радиационно-стимулированной диффузии водорода?
15. С чем связано изменение коэрцитивной силы и электросопротивления при гамма – облучении?
16. Можно ли утверждать, что упорядочение и накопления дефектов в системах металл-водород происходят одновременно? При каких условиях проведения облучения накопление дефектов в металле значительно превосходит процессы упорядочения?
17. Какова роль электронной подсистемы в процессах диффузии, накопления дефектов и процессах релаксации.
18. Какова роль дефектов металла в процессах радиационной повреждаемости?
19. Каким образом можно использовать захват водорода дефектами для профилирования дефектов в металлах?

1.7. Литература к главе 1

1. Походня И.К., Швачко В.И., Яцына Г.А. Ремонтная сварка наводороженных конструкций // Водородная обработка материалов. Сб инф. Мат-ов II Межд. Конф. «ВОМ-98». Донецк, 2–4 июня 1998 г. Донецк. 1998. – С. 181.

2. Fundamentals of hydrogen treatment of materials. Goltsov V.A. // Progress in hydrogen treatment of materials. Edited by V.A. Goltsov. – Donetsk, 2001. – 541 p.
3. Refocus. Fuel cells supplement. 2003. Edited by P. Spencer. – 32 p.
4. Мешков Н.К., Рачук В.С., Холодный В.И. Пути повышения надежности двигателей летательных аппаратов, использующих водород в качестве горючего // Третий международный аэрокосмический конгресс. IAC'2000. Сборник тезисов. М. 23–27 августа 2000 г. – С. 165.
5. Скрыбина Н.Е., Спивак Л.В. Механическая неустойчивость как следствие квазижидкого состояния сплавов систем металл-водород // Труды третьей международной конференции «Водородная обработка материалов». Донецк. 14–18 мая 2001 г. – Ч. 1. – С. 132–134.
6. Kimura H. Effect of dissolved hydrogen and its precipitation on flow stress of electrolytic iron // Bull. Jap. Inst. Metals. – 1982. – V. 21. – № 1. – P. 26–33.
7. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. Явление аномальной пластической автодеформации при термоциклировании Fe – H сплавов // ДАН УССР. – 1981. – № 7. – С. 90–94.
8. Шаповалов В.И., Карпов В.Ю. О природе аномальной спонтанной деформации железа в присутствии водорода // ФММ. – 1983. – Т. 55. – № 4. – С. 805–810.
9. Спивак Л.В., Скрыбина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последствие в металлах и сплавах. – Пермь: Из-во ПермГУ, 1993. – 344 с.
10. Хабибулаев П.К., Скородумов Б.Г. Ядерно-физические методы определения водорода в материалах. – Ташкент: Фан, 1985. – 96 с.
11. Аманназаров А. Методы и приборы для определения водорода. – М.: Химия, 1987. – 128 с.
12. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
13. Галактионова Н.А. Водород в металлах. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 157 с.
14. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 248 с.
15. И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, А.М. Лидер, Ю.И. Тюрин, М. Кренинг, Х. Баумбах. Накопление и удаление водородных дефектов при радиационной и термической обработке титана // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 3. – С. 55–59.
16. Chernov I., Tjurin J., Cherdantsev Y., Kroning M., Baumbach H. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects. Intern // J. Hydrogen Energy. – V. 24. – 1999. – P. 359–362.

17. Кривелевич С.А., Крылов П.Н., Юсупов И.З. Возможный механизм глубокого проникновения радиационных дефектов // Высокоочищенные вещества. – 1995. – № 2. – С. 11–15.
18. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. Подвижность атомов самария в насыщенном водородом сплаве палладий-самарий // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. – 1997. – № 1. – С. 27–30.
19. Меняйло В.И. Ускорение диффузии примесей в твердых телах в условиях комплексообразования с атомами водорода // Водородная обработка материалов. Труды третьей международной конференции ВОМ-2001. Донецк-2001. – Ч. 2. – С. 473–475.
20. Гуревич М.Е., Красюк А.Д., Ларииков Л.Н., Рясный А.В. Проникновение гелия в алюминий из низкотемпературной гелиево-водородной плазмы // Металлофизика. – 1987. – Т. 9. – № 6. – С. 94–96.
21. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. – М.: Металлургиздат, 1962. – 248 с.
22. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Пер. с нем. – М., 1979. – 512 с.
23. Морозов А.Н. Водород и Азот в стали. – М.: Металлургия, 1968. – 283 с.
24. Карпенко Г.В., Крипякевич Р.И. Влияние водорода на свойства стали. – М.: Металлургиздат, 1962. – 198 с.
25. Явойский В.И., Баталин Г.И. // Труды научно-технического общества черной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1955. – Т. 4. – С. 105.
26. Гутцов Н.Т. // Труды научно-технического общества черной металлургии. – М.: Металлургиздат, 1955. – Т. IV. – С. 112.
27. McQuillian A.D. // Proc. Roy. Soc. 1950. 204A(1078). P.302. A.D McQuillian // J. Inst. Metals. 1950/1951. № 78. – P. 249–257.
28. Мартыненко Ю.В. Взаимодействие плазмы с поверхностями // Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы. – 1982. – Т. 3. – С. 119–175.
29. Мартыненко Ю.В., Рязанов А.И., Фирсов О.Б., Явлинский Ю.Н. Взаимодействие атомных частиц с твердым телом // Вопросы теории физики плазмы. – 1983. – Вып. 42. – С. 205–266.
30. Бардин И.П., Ревякин А.В. Титан и его сплавы. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 119.
31. Ревякин А.В., Мирошничников В.С. Титан и его сплавы. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – С. 92.
32. Поволоцкий Д.Я., Морозов А.Н. Водород и флокены в стали. – М.: Металлургиздат, 1959. – 243 с.
33. Якимова А.М. Титан и его сплавы. – М.: изд-во АН СССР, 1960. – С. 63.

34. Потак Я.М. Хрупкие разрушения стали и стальных деталей. – М.: Оборонгиз, 1955. – 345 с.
35. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. – М.: Metallurgia, 1982. – 232 с.
36. Wert C.A. Hydrogen in metals. II: Topics in applied physics. Berlin etc.: Springer, 1978. Col. 29. P. 305–330. Рус. пер.: Верт Ч. Водород в металлах. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – С. 362–392.
37. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металла. – М.: Metallurgia, 1979. – 221 с.
38. Carstanjen H.D. // Phys. status solidi (a). – 1980. – Vol. 59. – P. 11–26.
39. Picraux S.T. // Nucl. Instrum. and Meth. – 1981. – Vol. 182/183. – Pt. I. – P. 413–437.
40. Mc Cracken G.M., Erents S.K. // Proc. Intern. Conf. on Application of Ion Beam to Metals, 1973. Albuquerque. N. Y.: Plenum press, 1974. – P. 585–596.
41. Myers S.M., Besenbacher F., Bettiger I. // Appl. Phys. Lett. – 1981. – Vol. 39. – P. 450–452.
42. Myers S.M. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1983. – Vol. NS-30. – P. 1175–1178.
43. Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E. // J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 50. – P. 5710–5719.
44. Besenbacher F., Bettiger I., Myers S.M. // Ibid. – 1982. – Vol. 53. – P. 3536–3546.
45. Nerskoo I. K., Besenbacher F., Bettiger I. 'et al. // Phys. Rev. Lett. – 1982. – Vol. 49. – P. 1420–1423.
46. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир, 1967. – 644 с.
47. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. – М.: Атомиздат, 1972. – 600 с.
48. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – Киев: Наук. думка, 1975. – 316 с.
49. Thomas V. Hydrogen Effects in Metals / ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. – N. Y.: Met. Soc. AIME, 1981. – P. 77–85.
50. Sicking G., Glugla M., Huber B. // Ber. Bunsenges. phys. Chem. – 1983. – Bd. 87. – S. 418–424.
51. Besenbacher F., Bettiger I., Laursen T. et al. // J. Nucl. Mater. – 1980. – Vol. 93/94. – P. 617–621.
52. Reintsema S.R., Schurer P. et al. // Rad. Eff. – 1975. – Vol. 24. – P. 145–154.
53. Черников В.Н., Захаров А.П., Писарев А.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1980. – Т. 44. – С. 1210–1216.
54. Агеев В.Н., Беркман И.Н., Бурмистров О.П. и др. Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М.: Наука, 1987. – 296 с.

55. Völkl. J. Metal Hydrides: Proc. NATO Adv. Study Instr. Rhodes, 17–27 June 1980. 1981. – P. 105–108.
56. Смирнов А.А. Теория диффузии в сплавах внедрения. – Киев.: Наукова думка, 1982. – 168 с.
57. Смирнов А.А. // Укр. физ. журн. – Т. 29. – № 7. – 1984. – С. 1094–1095.
58. Беркман И.Н. Феноменологическое описание диффузии в дефектных средах // Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
59. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. – М.: Иностранная литература, 1948. – 368 с.
60. Лившиц А.И., Ноткин М.Е., Пустовайт М.Ю. // Вопросы атомн. науки и техн. Сер. Термоядерный синтез. – Вып. 2(15). – 1984. – С. 64–66.
61. Шарапов В.М. Проникновение водорода сквозь металлы при взаимодействии с потоками атомов и ионов // Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
62. Шарапов В.М., Канаев А.И., Захаров А.П. // Атомн. энергия. – Т. 59. – Вып. 4. – 1985. – С. 269–273.
63. Шалаев А.М. Радиационно-стимулированная диффузия в металлах. – М.:Атомиздат, 1972. – 148 с.
64. Дехтяр И.Я., Михаленков В.С. Влияние дефектов кристаллического строения на параметры диффузии в никелевых сплавах. – В кн.: Вопросы физики металлов и металловедения. Вып. 11. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – С. 106.
65. Leibfried C. Defects in dislocations produced by focusing collisions in f.c. c. I. lattices. – «J. Appl. Phys.», 1960, ч. 31, N 11. – p. 117.
66. Дехтяр И.Я. Электронная природа дефектов в металлах по данным по-зитронной аннигиляции.– В кн.: Электронная структура переходных металлов и их сплавов. Вып. III. – Киев: Изд. Ин-та металлофизики АН УССР, 1971. – С. 3.
67. Каганов М.И. Микроскопическая теория температурных вспышек.– В кн.: Физика кристаллов с дефектами. – Т. 2. – Тбилиси: Изд. Ин-та физики ГССР, 1966. – С. 274.
68. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М., «Наука», 1973.
69. Предводителев А.А., Троицким О.А. Дислокации и точечные дефекты в гексагональных металлах. – М., Атомиздат, 1973. – С. 136.
70. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Баумбах Х., Кренинг М., Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов. – Томск. Изд-во Том. Ун-та, 2000. – 264 с.
71. Шалаев В.М. Радиационно-стимулированные процессы в металлах. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 176 с.

72. Анисимов С.И., Бонч-Бруевич А.М., Ельяшевич М.А. Действие мощных световых импульсов на металлы // ЖТФ. – 1966. – Т. 36. – Вып. 7. – С. 1273–1284.
73. Ташибаева И.Л., Шестаков В.П., Руденко Н.В., Чужко Р.К. Изучение возможности радиационного стимулирования процесса диффузии водорода в металлах // ЖФХ. – 1984. – № 5. – Т. 58. – С. 1208–1211.
74. Картрич Н.П., Канищев В.Н. Низкотемпературная десорбция растворенных в металле газов, стимулированная электронным и ионным облучением // Атомная энергия. – 1984. – Вып. 2. – Т. 57. – С. 99–104.
75. Lichtman D. Electron- and photon-induced desorption // J. of Nucl. Mat. – 1974. – V. 53. – P. 285–288.
76. Калашников Н.П. Ремизович В.С. Рязанов М.И. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах. – М.: Атомиздат, 1980. – С. 101.
77. Braganza S.M., Erents S.K., Motston E.S., McCracken G.M. Ion-Induced release of deuterium trapped in stainless steel // J. of Nucl. Mat. – 1978. – V. 76/77. – P. 298–304.
78. Taglauer E., Heiland W. Ion impact cross sections of hydrogen and oxygen from metals by ion bombardment // J. of Nucl. Mat. – 1978. – V. 76–77. – P. 328–331.
79. Thomas J.P., Fallavier M., Tousset J. Hydrogen mobility under beam impact using the $H(^{15}N, \alpha\gamma)$ nucl. reaction for material analysis // Nucl. Instr. and Meth. – 1981. – V. 187. – P. 578–580.
80. Fallavier M., Thomas J.P., Tousset J. Hydrogen diffusion under 6...7 MeV ^{15}N ions irradiation in oxygen-contaminated thin film of sputtered-Si:H // Appl. Phys. Lett. – 1981. – V. 39(6). – P. 490–492.
81. Nolscher C., Brenner K., Knauf R., Schmidt W. Elastic recoil detection analysis of light particles (H-0) using 30 MeV sulphur ions // Nucl. Instr. and Meth. – 1983. – V. 218. – P. 118–119.
82. Шалаев А.М., Адаменко А.А. Радиационно-стимулированное изменение электронной структуры. – М.: Атомиздат, 1977. – 176 с.
83. Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь. – Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. – 350 с.
84. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Аккумулирующие свойства водорода в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 285 с.
85. Moller W., Borgesen P., Schrzer B.M.U. Thermal and ion-induced release of hydrogen atoms implanted into graphite. Nucl. Instr. and Met. In Phis. Res. 1987. V. B19/20. – P. 826–831.

86. Terasawa M., Fukushima K., Nakahigashi S., Ebisawa K. and Iimura M. Helium irradiation effect on hydrogen isotope permeation in austenitic steel. *Japanese J. of Appl. Phys.* 25, № 7. – 1986. – P. 1106–1110.
87. Vook F.L., Doyle B.L., Picroux S.T. Detect trapping of gas atoms in metals. *Proceeding at the second USA-USSa seminar an ion implattation.* – Novosibirsk, 1979. – P. 294.
88. Blever R.S., Behrisch R., Scherzer B.M.U., Schuiz R. Trapping and replacement of 1...14 keV hydrogen and deuterium in 316 stainless steel // *J. of Nucl. Mat.* – 1978. – V. 78–77. – P. Э05–312.
89. Taglauer E., Heiland W. Ion impact desorption cross section of hydrogen and oxygen from metals by light ion bombardment // *J. of Nucl. Mat.* – 1978. – V. 76–77. – P. 328–331.
90. Moller W., Scherzer B.M. and Behrisch R. The application of ion beam methods to diffusion and permeation measurements. *Nucl. Instr. and Meth.* – V. 168. – 1980. – P. 289–294.
91. Резник А.И., Руденко Н.В., Ткачев В.И. Радиационные нарушения структуры в системе металл-водород. *Известия АН Каз. ССР. Серия физико-математическая.* – 1988. – № 2. – С. 24–28.
92. Картрич Н.П., Будников А.Т., Сидельникова Н.С., Воробьев А.Е. Некоторые характеристики взаимодействия быстрых ионов Н⁺ и He⁺ с поли- и монокристаллическими металлами. *ВАНТ. Сер. Физ. Рад. Повреждений и Рад. Материал.* – 1984. – Вып. 4(32). – С. 83–93.
93. Дэшман С. *Научные основы вакуумной техники.* – М.: Мир, 1964.
94. Sawicki J.A. Measurements of the differential cross section for recoil tritons in 4He-3T scattering at energies between 0.5 and 2.5 MeV. *Nucl. Instr. and Met. In Phis. Res.* – 1988. – V. B30. – P. 123–127.
95. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. // *Физ. ХОМ.* – 1998. – № 3. – С. 11–16.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОГО И АТОМНОГО АНАЛИЗА, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

В главе содержатся данные о физических основах, аналитических характеристиках и особенностях ядерно-физических и атомных методов, используемых для анализа водорода и дефектов в металлах. Дается краткое описание и технические характеристики используемых приборов и установок. Приводятся имеющиеся в литературе данные по использованию этих методов для анализа систем металл-водород. На основании сравнения с другими методами делаются выводы об эффективности их использования при анализе.

2.1. Использование ядерно-физических методов для анализа систем металл-водород. Краткая характеристика существующих ядерно-физических методов анализа водорода

После анализа ядерно-физических методов для проведения комплексного исследования металл-водородных систем часто используют метод ядер отдачи и метод резерфордовского обратного рассеяния. Эффективность их применения не вызывает сомнений и подтверждается, в частности, тем, что эти два метода в последнее время чаще других ядерно-физических методов используются в мировой практике для аналитических исследований. Однако их применение для анализа систем металл-водород имеет свои особенности, на которых мы ниже остановимся.

Ядерно-физические методы анализа в настоящее время успешно применяются для исследований поведения водорода. Для их реализации используются моноэнергетические пучки для облучения исследуемого образца с одновременной регистрацией (отсюда термин «мгновенные» методы анализа) и энергетическим анализом продуктов ядерного взаимодействия ионов пучка и ядер мишени. Хорошо известны обзоры этих методов, где дана их классификация, основные аналитические характеристики и примеры использования. Неразрушающие методы ядерного анализа по виду функции возбуждения ядерной реакции делятся на две группы – резонансные методы и методы энергетического анализа, использующие плавную функцию возбуждения выбранного ядерного процесса взаимодействия.

В первую группу входят методы анализа, основанные на применении узких изолированных резонансов в функции возбуждения выбранной ядерной реакции. Среди них наиболее распространены методики, использующие реакции ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma) {}^{12}\text{C}$ и ${}^1\text{H}({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma) {}^{16}\text{O}$. Для первой реакции резонансная энергия ионов составляет 6,385 МэВ, энергия регистрируемых γ -квантов 4,43 МэВ. Эти методы характеризует хорошее разрешение по глубине, но для их реализации необходимо иметь источники ионов с высокой моно-энергетичностью пучка и плавно регулируемой энергией в широком диапазоне (тандемы). К этой группе методов относятся и предложенный авторами пособия способ анализа водорода, использующий резонанс 4,76 МэВ в упругом рассеянии ${}^1\text{H}({}^{12}\text{C}, p) {}^{12}\text{C}$. Метод имеет значительное отличие от традиционных, поскольку регистрируются энергетические спектры упруго рассеянных ядер отдачи Н, а не спектры гамма-излучения.

Резонансные методы имеют недостаток, заключающийся в том, что невозможно учесть воздействие пучка на перераспределение примеси при анализе. От этого ограничения свободны методы энергетического анализа, входящие во вторую группу, которые используют плавную функцию возбуждения выбранного ядерного процесса взаимодействия. Они не накладывают жестких ограничений на параметры пучков, что позволяет использовать их практически на любом ускорителе заряженных частиц средних энергий. Эти методы позволяют в одном измерении получать информацию обо всем анализируемом слое, поэтому многие экспериментаторы отдают предпочтение этим методам. В ряде методик используют для анализа ядерные реакции типа ${}^1\text{H}(t, n) {}^3\text{He}$ или ${}^3\text{He}(d, \alpha) {}^1\text{H}$, в других – упругое рассеяние ионов на ядрах Н. К числу последних относится метод рассеяния протонов в переднюю полусферу, который позволяет проводить анализ Н в тонких образцах. В работе В. Кохена (Cohen V.L., Fink C.L., Degnan J.H. J. Appl. Phys. 1972, V.43.N1. P. 19–25) этот метод был реализован на тандемном генераторе ($E_p = 16\div 20$ МэВ) и использовался для анализа растворенного водорода в металлических мембранах. Подробное описание физических основ метода, реализованного на циклотроне ($E_p = 20$ МэВ), комплекса исследовательской аппаратуры и примеров его применения можно найти в литературе, приведенной в конце этой главы.

Кроме ионных пучков для анализа водорода используют монохроматические нейтронные пучки. Хорошо известен метод «переднего» рассеяния быстрых нейтронов с регистрацией вылетающих под углом 90° ядер отдачи водорода и рассеянного протона, который принципиально не отличается от метода, основанного на использовании упругого (p, p) рассеяния. При использовании нейтронов имеется целый ряд сложностей, связанный как с повышенной радиационной опасностью, так и сложностью спектрометрии, вызванной наличием фона от сопутствующих ядерных реакций.

В качестве источника нейтронов используется ускоритель дейтронов, который при взаимодействии с тритиевой мишенью генерируют монохроматические нейтроны с энергией ~ 14 МэВ из реакции $T(d,n)^4\text{He}$. Анализ становится возможным, поскольку сечение упругого рассеяния в переднем направлении значительно превышает сечение фоновых ядерных реакций (n,p) , (n,α) , (n,d) , (n,t) на ядрах матрицы. Распространенный метод Резерфордского обратного рассеяния (РОР) также можно использовать для анализа легких примесей. Впервые такая методика применялась для РОР для изучения имплантированного водорода в кремнии.

Кроме мгновенных методов ЯФ анализа вещества существуют методы активационного анализа, основанные на регистрации излучений радиоактивных изотопов, возникающих в результате ядерной реакции на определяемой примеси. Наиболее часто в качестве активирующих частиц используются нейтроны, но в последние годы более высокая чувствительность достигнута с помощью заряженных частиц. Для анализа дейтерия мы использовали метод активационного анализа на тяжелых ионах, используя ядерную реакцию $^2\text{H}(^{12}\text{C},n)^{13}\text{N}$ с регистрацией наведенной активности радионуклида ^{13}N ($T_{1/2}=9,965$ мин). Облучение ионами $^{12}\text{C}^{3+}$ с энергией 10 МэВ производили на циклотроне У120-М НИИЯФ при ТПУ. Измерение наведенной активности проб измеряли спектрометром γ - γ -совпадений «АНГАРА» с двумя кристаллами NaI(Tl).

В некоторых случаях для активации используются γ -кванты. Например, возможен анализ дейтерия путем регистрации «мгновенного» излучения нейтронов из реакции $^2\text{H}(\gamma,n)^1\text{H}$. При потоке частиц на уровне $3 \times 10^7 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ с энергией 2,76 МэВ чувствительность измерений концентрации дейтерия составляет 0,02 масс. %. Интересно, что обратную реакцию $^1\text{H}(n,\gamma)^2\text{H}$ в работе М. Криттина (*Crittin M., Jolie J., Kern J. et. all. Hydrogen detection by prompt gamma-ray activation analysis (PGAA). J. of Alloys and Compounds. 1997. V. 253–254. P. 156–157*) предложено использовать для неразрушающего анализа водорода. Облучение проводили пучком нейтронов диаметром 1 мм и потоком $3 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Сечение взаимодействия термализованных нейтронов с водородом, не очень высокое для активационного анализа, составляет $\approx 0,333$ бн. Предел обнаружения метода составляет 1 мкг. Для регистрации быстрых γ -квантов использовали установку, собранную на базе двух сцинтилляционных детекторов (на основе кристаллов NaI) и полупроводникового Ge – детектора. Полный ЭС γ -квантов при энергии γ -квантов ниже 2 МэВ, представляет суперпозицию множества спектральных линий (включая комптоновские кванты). В связи с этим чувствительность анализа снижается. Для подавления фона используется комбинированный детектор, представляющий собой полупроводниковый Ge – детек-

тор, расположенный внутри кристалла NaI сцинтилляционного детектора. При энергии выше 2 МэВ основной источник фона – образование электрон-позитронных пар. Устранение этого источника фона достигается путем исключения из полного ЭС импульсов, регистрируемых двумя сцинтилляционными детекторами одновременно.

Среди ядерно-физических методов наибольшее распространение в настоящее время получил метод ядер отдачи. На его основе возможно создание методик, позволяющих проводить одновременный анализ примесей от водорода до урана без разрушения поверхности материала в образцах произвольной толщины. Для реализации метода используют ускоренные пучки ионов от гелия до висмута с энергией от 0,1 до 1,5 МэВ /нуклон. Для анализа H чаще всего используют пучки ионов He с энергией от 2 до 4 МэВ, обладающие наименьшим радиационным воздействием и позволяющие осуществлять анализ на достаточно большую глубину. В последнее время все чаще метод ЯО используют совместно с каналированием для исследования дефектов и определения местоположения водорода в монокристаллах.

Авторами пособия проведено теоретическое и экспериментальное изучение аналитических характеристик метода ядер отдачи при анализе изотопов водорода в металлах. Выбраны оптимальные, с точки зрения разрешения и глубины анализируемого слоя, условия одновременного анализа изотопов водорода и гелия. Предложены методы анализа изотопов водорода в тонких металлических пленках, разработанные на базе метода ядер отдачи – комбинированная методика анализа методом ЯО и резонансным методом, а также методика анализа тонких пленок, использующая в качестве источника ионов радиоактивный источник α -частиц. Разработана методика исследования поведения водорода в процессе радиационного воздействия, позволяющая повысить достоверность измерения элементного состава ядерно-физическими методами анализа систем металл-водород.

2.1.1. Использование метода ядер отдачи для анализа системы металл-водород

2.1.1.1. Физические основы и аналитические характеристики

Метод ядер отдачи основан на регистрации ядер примеси, вылетающих из анализируемого слоя образца в результате упругих соударений с ускоренными ионами. Из кинематики упругого рассеяния следует, что ядра отдачи вылетают в диапазон углов $0 \dots 90^\circ$, поэтому для анализа образцов, толщина которых t превышает пробег ионов R , необходимо использовать геометрию «на отражение», или касательную геометрию (рис. 2.1, *a*). Если же $t < R$, то можно использовать как трансмиссион-

ную геометрию (рис. 2.1, б), так и геометрию на отражение. Рассматривая аналитические характеристики для каждого из этих случаев, можно сделать вывод, что трансмиссионная геометрия превосходит касательную по глубине анализируемого слоя. В некоторых случаях она позволяет обходиться без поглотителя. При этом роль поглотителя выполняет исследуемый образец. Касательная геометрия накладывает определенные ограничения при ее реализации: поверхность мишени должна быть хорошо полирована, используемое гониометрическое устройство должно обеспечить высокую точность установки геометрических параметров эксперимента. Например, погрешность установки угла не должна превышать 0,05. Однако эти ограничения преодолимы и позволяют успешно использовать данную геометрию при анализе изотопов Н. Энергия ядер отдачи, вылетающих из тонкого поверхностного слоя образца под углом θ по отношению к направлению падающего пучка, определяется выражением:

$$E = kE_0; k = 4m_1m_2\cos^2\theta / (m_1 + m_2)^2, \quad (2.1)$$

где m_1 – масса бомбардирующего иона; m_2 – масса ядра отдачи; k – кинематический фактор; E_0 – энергия иона. Из выражения (1) следует, что при фиксированных E_0 и θ значение E максимально, если $m_1 = m_2$.

С этой точки зрения для анализа наиболее выгодно использовать ускоренные частицы с массой, равной массе анализируемой примеси. Однако в этом случае трудно отделить полезную информацию от фона, поэтому используют ионы с массой $m_1 > m_2$. На фоне процесса упругого рассеяния анализирующих ионов на ядрах матрицы, выбивание ядра отдачи – чрезвычайно редкое событие. Для отделения легких ядер отдачи от рассеянных ионов мы использовали тонкую фольгу, помещенную перед детектором, в которой задерживаются все рассеянные ионы, в то время как ЯО теряют только малую часть своей энергии. Существуют и другие, более сложные способы сепарации частиц, о которых будет сказано ниже.

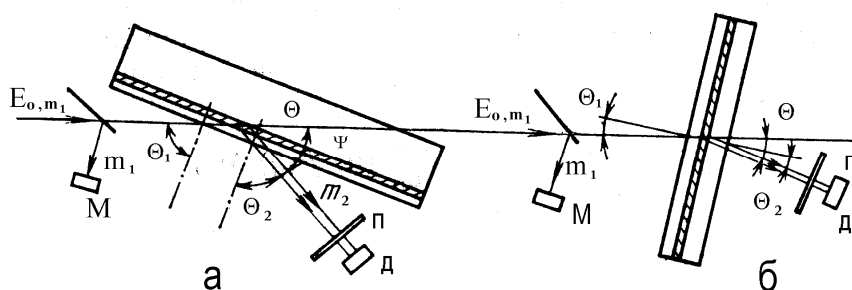


Рис. 2.1. Геометрия эксперимента на отражение (а) и на пролет (б):
 М – монитор; П – поглотитель; Д – детектор

Угол θ связан с углом рассеяния иона θ_1 соотношением:

$$\operatorname{ctg}\theta = [-\operatorname{ctg}\theta_1 \pm (\operatorname{ctg}^2\theta_1 + 1 - (m_1/m_2)^2)^{1/2}] / (1 - m_1/m_2). \quad (2.2)$$

При всех возможных значениях m_1/m_2 ядра отдачи рассеиваются в диапазон углов от 0 до 90 град. Угол рассеяния иона зависит от соотношения масс и при $m_1 > m_2$ он рассеивается в конус с максимальным углом

$$\theta_1 = \arcsin(m_2/m_1). \quad (2.3)$$

Таким образом, после упругого рассеяния ядра отдачи вылетают под углом θ к пучку с вероятностью, определяемой сечением дифференциального рассеяния. Из выражения (2.1) следует, что при фиксированных E передача энергии ядру отдачи максимальна при $m_1 = m_2$. С этой точки зрения выгодно использовать в целях анализа изотопов водорода ускоренные ионы с малыми массами. Однако, в этом случае трудно отделить полезную информацию от фона. Наиболее благоприятные (бесфоновые) условия анализа реализуются, когда для анализа используются тяжелые ионы. Фон от упруго рассеянных на ядрах матрицы ионов легко дискриминируется поглотителем, расположенным перед детектором. При этом ядра отдачи проходят через поглотитель, оставляя в нем только малую часть своей энергии. Из выражения (2.1) также следует, что при взаимодействии с налетающим ионом той же энергии, энергия ядер отдачи изотопов водорода и гелия при фиксированном угле регистрации будет разной. На таком разделении энергетического диапазона регистрации ЯО основывается методика одновременного анализа нескольких элементов.

При энергии взаимодействия тяжелых ионов с ядрами примеси ниже кулоновского барьера сечения упругого рассеяния определяются формулой Резерфорда, которое для ЯО имеет вид (в л.с.к.):

$$\frac{d\sigma}{d\omega} = 4 \frac{CE_0}{\cos^3\theta}. \quad C = \frac{z_1 z_2 e^2}{4} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1} \right)^2. \quad (2.4)$$

Здесь Z_1 и Z_2 — заряды налетающего иона и ядра отдачи. Как будет показано ниже, наблюдаются отклонения сечений от резерфордовских, что учитывается при извлечении информации из ЭС ЯО.

Проведены расчеты оптимальных параметров эксперимента, применительно к анализу систем металл-водород. Наибольшая глубина анализируемого слоя при энергии налетающих частиц ~ 1 МэВ/нуклон достигается при углах $\theta = 27 \div 30^\circ$ и $\psi = 18 \div 20^\circ$. Аналитические характеристики метода ЯО при использовании ионов ^4He , ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Аналитические характеристики метода ЯО

Анализирующие ионы		⁴ He	¹² C	¹⁴ N	¹⁶ O
Разрешение по глубине, мкм	¹ H	0,11	0,064	0,055	0,044
	⁴ He		0,072	0,06	0,054
Глубина анализа, мкм	¹ H	2,2	2,0	1,8	1,7
	⁴ He		1,5	1,2	1,1
Предел обнаружения, ат/см ²	¹ H	10¹⁴	5,9×10¹³	3,6×10¹²	2,8×10¹²
	⁴ He		1,3×10 ¹³	1,0×10 ¹³	0,8×10 ¹³

2.1.1.2. Экспериментальный исследовательский комплекс для изучения динамики поведения водорода методом ЯО и РОР

Назначение и возможности комплекса. Для изучения динамики накопления примесей Н и He в металлах в НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете на базе циклотрона У120-М был создан экспериментальный стенд «Энергия». Использование стенда дает возможность изучать динамику миграции примесей Н и He в процессе внешних воздействий. Такие исследования наиболее эффективны в случае одновременного анализа Н и He методом ядер отдачи.

В комплекс кроме циклотрона, являющегося базовой установкой стенда, входят два низкоэнергетических источника ионов Н(D) и He. Если стенд используется в качестве имитатора воздействия высокотемпературной плазмы и продуктов термоядерного синтеза, то пучки тяжелых ионов циклотрона выполняют две функции. С одной стороны, они имитируют нейтронные потоки, с другой – тяжелые ионы являются анализирующими частицами в методе ЯО и методе резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Установка позволяет:

1. Производить облучение образцов моноэнергетическим пучком ионов Н(D) с энергией 1...50 кэВ плотностью тока до 10 мкА/см² и без нарушения вакуума определять интегральное содержание и распределение этой примеси.
2. Производить облучение поверхности образцов ионами He с энергией 1...50 кэВ и исследовать его накопление и распределение.
3. Производить одновременное или последовательное облучение поверхности материала ионами Н и He и одновременный анализ этих примесей.
4. Проводить имплантационные эксперименты для температур мишеней от –100 до +600 °С.
5. Методом РОР в процессе облучения или других воздействий исследовать профиль концентрации основных элементов матрицы.

6. Исследовать миграцию легких примесей под действием ионов водорода, гелия, азота, углерода, кислорода с энергией ~ 1 МэВ/нуклон.
7. Исследовать процессы распыления поверхности пучками ионов.

Экспериментальное оборудование, входящее в состав комплекса.

Схема экспериментального оборудования стенда показана на рис. 2.2.

1. Источником ускоренных тяжелых ионов является циклотрон, позволяющий ускорять ионы от протонов до кислорода с энергией $E/A = 1$ МэВ/нуклон. Энергетический разброс пучка составляет 0,7 %, плотность тока $1 \div 10$ мкА/см². На циклотроне нельзя добиться плавной регулировки энергии, поэтому на нем могут быть реализованы только методы энергетического анализа. Использование циклотрона для реализации метода ЯО оказалось удобным, поскольку энергетический разброс пучка ΔE_y входит в энергетическое разрешение метода ΔE в виде произведения $\Delta E = \Delta E_y k$, где k – кинематический коэффициент упругого рассеяния ($k < 1$).

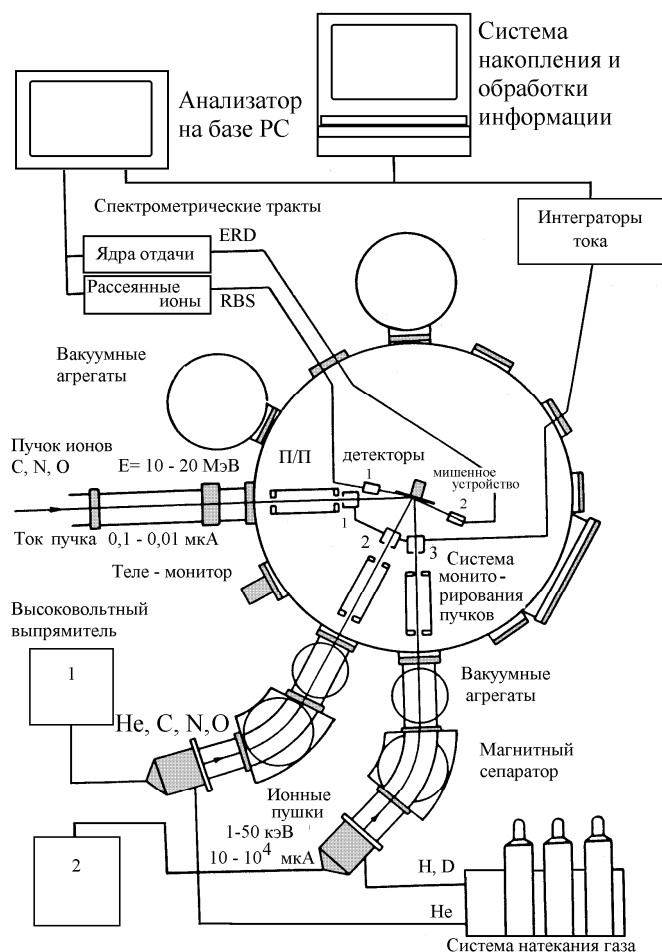


Рис. 2.2. Схема экспериментального комплекса «ЭНЕРГИЯ»

2. В комплекс входят два низкоэнергетических ионных источника с полым катодом (Пеннинга). Напряжение тока разряда источников регулируется от 300 до 500 В. Для исключения нагрева электродов внутренняя часть источников заполнена трансформаторным маслом. На крышке корпуса имеется также водяное охлаждение. Напряжение высоковольтного выпрямителя позволяет получать ионы с энергиями от 1 до 50 кэВ. Ток на выходе из источника может достигать 500 мкА. Ионопровод и источник связаны между собой подвижным вакуумным сильфоном. С помощью специального устройства можно осуществлять параллельный перенос и изменение угла наклона источника по отношению к ионопроводу.

3. Имплантацию невозможно проводить без магнитной сепарации ионного пучка, поскольку в его состав, независимо от типа рабочего газа, входят ионы всех газообразующих примесей. Кроме того, производится одновременное ускорение атомарного и молекулярного Н. Для ионной сепарации использовались электромагниты с трапециидальной формой полюсов. Напряженность поля для ионов Н с $E = 50$ кэВ достигала 1000 эрстед при радиусе поворота пучков 30 см. Система автоматики обеспечивала стабильность поддержания тока в обмотках 0,5 %.

4. Газовое оборудование комплекса представлено стендом-распределителем газов, газопроводами и баллонами с редукторами. Основу стенда-распределителя газов составляет набор игольчатых вентиля и расходомеров, позволяющих регулировать натекание необходимых газов в ионные источники. Оптимальная подача рабочего газа в источники находится в диапазоне $0,2 \div 1$ см³/мин.

5. Блок измерения температуры образцов в процессе облучения позволяет осуществлять автоматическую регулировку нити накала нагревателя. Блок измерения температуры образца состоит из рабочего элемента – термопары и набора измерительных приборов. ЭДС термопары усиливается предварительным усилителем и через эмиттерный повторитель подается на микроамперметр, шкала которого проградуирована по точкам кипения воды, плавления льда и свинца. Устройство обеспечивает обратную связь измерителя с нагревающим элементом. При превышении сигнала с термопары через промежуточное реле мощное реле отключает подогреватель.

6. Система диагностики и мониторинга пучков включает в себя блок, позволяющий определять ядро пучка в пространстве и производить совмещение в рабочем объеме трех пучков и исследуемой мишени, производить измерение дозы ионов, упавших на исследуемый объект. Измерение дозы либо токов ионов осуществляется по цепи: датчик – преобразователь тока – частота – пересчетный прибор. В измерительной цепи используются преобразователи ток – частота, предназна-

ченные для преобразования положительного заряда частиц, упавших на датчик, в число импульсов. Для пучка ионов циклотрона используется дополнительное мониторное устройство, включающее полупроводниковый детектор, регистрирующий частицы, рассеянные на мишени, периодически перекрывающей пучок. Мишень представляет собой пленку золота на кремниевой подложке. При анализе производится суммирование числа импульсов под пиком рассеянных на золоте ионов. Для контроля стабильности содержания Au в мониторинговой мишени используется так называемая реперная мишень, которая представляет собой пленку тяжелого элемента на Si. В начале и конце измерений отношение площадей пиков Au/Ni должно оставаться постоянным.

7. Вакуумное оборудование комплекса. Высокий вакуум в основном рабочем объеме получается двумя вакуумными агрегатами ВА-5-4. В каналах для транспортировки ионных пучков установлены агрегаты АВП-100. В рабочем объеме получено давление 10^{-5} мм рт.ст.

8. Мишенное устройство располагается в центре рабочей камеры и представлено тремя основными конструктивными элементами: системой подачи жидкого азота и охлаждающим элементом с системой крепления и перемещения мишеней; системой крепления образца, тепловой развязкой и защитным экраном для работы с мишенями, нагретыми до температуры 600 °С (эти устройства предназначены для работы только с одним-двумя образцами); мишенным устройством, позволяющим работать с большим количеством автоматически меняющихся образцов (до 30 шт.) без их нагрева или охлаждения.

Структурная схема расположения элементов установки в камере рассеяния показана на рис. 2.2. Циклотронный пучок и пучки Н и He формируются системой коллиматоров. Контроль формы пучков на мишени осуществляется видеомонитором. Угловая расходимость пучка ионов циклотрона, определяемая блоком коллиматоров, не превышала $0,1^\circ$. Полупроводниковые детекторы располагались на стойках, угол которых по отношению к пучку можно было дистанционно менять с относительной точностью $0,03^\circ$. Ноль шкалы выставлялся с точностью $0,1^\circ$. Погрешность установки угла наклона мишени к пучку не превышает $0,1^\circ$. Перед детекторами, регистрирующими ЯО Н и He, устанавливаются специальные устройства: вращающиеся диски, позволяющие без нарушения вакуума выбирать поглотители нужной толщины. С помощью того же устройства устанавливаются калибровочные α -источники (^{226}Ra), которые служат для градуировки энергетической шкалы анализатора. Такое же устройство позволяет менять размеры коллиматора детектора, регистрирующего ионы пучка циклотрона, рассеянные на мишени, или защищать его поверхность от воздействия теплового

излучения и потоков рассеянных на мишени низкоэнергетических ионов. Для измерения тока пучков при настройке на необходимую интенсивность используются цилиндры Фарадея.

В дальнейшем контроль осуществляется измерением тока на мишени. Регистрация ЯО и рассеянных ионов осуществляется с помощью кремниевых ППД, сигналы с которых подаются на зарядочувствительные предусилители. С выхода предусилителей сигналы подавались на усилители БУС2-47 и далее поступали на вход интегрального дискриминатора (для спектрального канала монитора) или АЦП программно-управляемого анализатора на базе ПК. Обычно в эксперименте использовали не более трех спектральных каналов. Использование программно-управляемого комплекса позволяет проводить измерения с высоким уровнем автоматизации различных операций. Например, была реализована методика исследования динамики накопления и перераспределения примеси Н в процессе воздействия ионного пучка.

Использование развитых методов ядерной физики и ускорительной техники (циклотрон У-120М), а также наличие ионных источников, средств вычислительной техники позволили определить дифференциальные сечения рассеяния ионов, элементный состав и распределение по глубине (профили) и по поверхности внедренных атомов Н и Не и атомов матрицы, коэффициенты захвата внедренных атомов и другие физические параметры.

2.1.2. Применение резерфордовского обратного рассеяния для исследования системы металл – водород

2.1.2.1. Физические основы метода

Метод резерфордовского обратного рассеяния традиционно используется для анализа состава, размеров и иных параметров тонких пленок, слоистых структур и поверхностных слоев, массивных образцов. Метод наиболее эффективен при анализе тяжелых элементов. Метод основан на регистрации упруго рассеянных на большие углы от поверхности исследуемого образца легких ионов (He^+ , H^+), содержащих информацию о массе рассеивающих атомов и глубине их залегания. Достоинством метода является возможность определять концентрационные профили распределения атомов без разрушения поверхности исследуемого образца. При этом, количественная интерпретация данных о рассеянии ионов достаточно проста, а анализ образцов не требует их специальной подготовки. Кинематика столкновений и сечение рассеяния, как и для метода ЯО, не зависят от химических связей, поэтому измеренные характеристики обратного рассеяния нечувствительны

к электронной конфигурации и химическим связям внутри мишени. Кинематика обратного рассеяния ионов показана рис. 2.3.

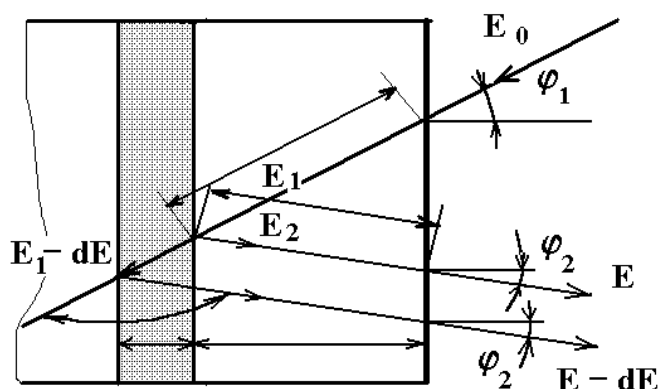


Рис. 2.3. Геометрия обратного рассеяния ионов в образце с начальной энергией E_0

Пучок ионов с энергией E_0 направляется на образец под углом φ_1 относительно нормали к его поверхности. На некоторой глубине x в образце ионы испытывают упругое рассеяние и изменяют направление своего движения на угол θ . Ионы, вылетающие с энергией E под углом φ_2 , регистрируются детектором.

Энергия иона после рассеяния определяется как:

$$E_2 = \frac{[M_1 \cos \Theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{\frac{1}{2}}]^2}{(M_1 + M_2)^2} E_1. \quad (2.5)$$

Измеряя энергию рассеянных ионов и угол рассеяния при известных значениях E_0 и M_1 и используя известные соотношения, определяют массу рассеивающего атома. Если в состав образца входят атомы двух химических элементов с массами M_i и M_j ($M_i < M_j$), то идентифицировать их возможно при условии, что разность граничных энергий $E_i = K_i E_0$ и $E_j = K_j E_0$ достаточно велика и может быть измерена детектором с энергетическим разрешением δE_0 .

При больших углах рассеяния, когда ион приближается к ядру на малые расстояния, рассеивающее поле является кулоновским и дифференциальное сечение определяется формулой Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2 \Theta} \right)^2 \frac{\left(\cos \Theta + \left[1 - (M_1 / M_2 \sin \Theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right)^2}{\left[1 - (M_1 / M_2 \sin \Theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.6)$$

2.1.2.2. Использование метода POP для анализа легких примесей

Известны попытки использовать метод POP для исследования содержания водорода в Si. В энергетическом спектре обратно рассеянных протонов наблюдали «провалы» вызванные уменьшением плотности ядер матрицы на глубине, соответствующей максимуму концентрации ядер внедренного водорода. Аналогичные результаты получены при анализе образцов Si облученного ионами бора. Отношение концентрации легких примесных атомов C_H к концентрации атомов матрицы C_{Si} можно определить используя приближенную формулу:

$$\frac{C_H}{C_{Si}} = \left(1 - \frac{N_{обл}}{N_{необл}} \right). \quad (2.7)$$

Здесь: $N_{обл}$ и $N_{необл}$ – выход рассеянных ионов от облученного и необлученного легкими ионами образцов.

Более точную формулу для определения соотношения между концентрациями атомов матрицы и примеси можно записать с учетом тормозных [S]-факторов чистой матрицы (индекс M) и матрицы с примесью (индекс M+H):

$$\frac{C_H}{C_{M+H}} = \left[\frac{N_M}{N_{M+H}} - 1 \right] \frac{[S_{M+H}]}{[S_M]}. \quad (2.8)$$

Весь энергетический спектр (ЭС) рассеянных частиц условно можно разбить на два участка. В первый входят части ЭС, в которых рассеяние и торможение ионов происходит на одних и тех же атомах (гомогенная структура мишени). При наличии в мишени, локализованной на некоторой глубине примесных атомов, из-за изменения тормозной способности вещества на других участках энергетического спектра наблюдаются «провалы» или «выедание». При высокой энергии анализирующих ионов (более 500 кэВ/нуклон) изменение тормозной способности вызвано наличием примесных атомов. При меньших энергиях вклад в изменение тормозной способности дополнительно вносят структурные дефекты материала (или изменение электронной плотности вещества).

В большинстве случаев исходная концентрация атомов матрицы известна и можно легко определить концентрацию примеси при условии, что в образце содержится только один тип примеси (и известен ее атомный номер). К сожалению, при определении концентрации легких примесей в металлах с помощью описанной методики форма энергетического спектра при наличии нескольких видов примесей практически не меняется.

Запишем выражение для оценки количества примесных атомов. Из данных по анализу поверхности методом ВИМС известно, что кроме водорода вблизи поверхности металла накапливается большое количество атомов лития. Поэтому в формуле нужно учесть потери ионов при взаимодействии с литием.

Выход рассеянных атомов, регистрируемых в некотором телесном угле $\Delta\Omega$ равен:

$$H = N_0 \frac{d\sigma}{d\Omega} n \left(\frac{am}{\text{см}^2} \right) \Delta\Omega = \Phi n \left(\frac{am}{\text{см}^2} \right). \quad (2.9)$$

Здесь n – количество атомов, на которых проходит рассеяние.

Выход рассеянных частиц в расчете на один канал анализатора шириной ΔE и соответствующей толщиной анализируемого слоя Δt в титане без примеси запишется в виде:

$$H_{Ti} = \Phi n_{Ti} \left(\frac{am}{\text{см}^2} \right) = \Phi n_{Ti} \left(\frac{am}{\text{см}^3} \right) \Delta t (\text{см}) = \Phi n_{Ti} \frac{\Delta E (\text{МэВ})}{[S]_{Ti} (\text{МэВ} / \text{см})}. \quad (2.10)$$

$$[S]_{Ti} (\text{МэВ} / \text{см}) = [S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) \rho_{Ti} (\text{мг} / \text{см}^3) = [S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Ti} \left(\frac{am}{\text{см}^3} \right) m_{Ti} (\text{мг}). \quad (2.11)$$

Тогда:

$$H_{Ti} = \Phi \frac{n_{Ti} \Delta E (\text{МэВ})}{[S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Ti} m_{Ti}}. \quad (2.12)$$

Здесь: ρ_{Ti} и n_{Ti} – весовая и атомная плотность титана; m_{Ti} – масса атома титана.

Выход рассеянных частиц в расчете на один канал анализатора в титане, содержащем примеси H и Li запишется в виде:

$$H_{Ti}^{Ti+H} = \Phi \frac{n_{Ti}^{Ti+H} \Delta E (\text{МэВ})}{[S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Ti} m_{Ti} + [S]_H \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_H m_H + [S]_{Li} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Li} m_{Li}}. \quad (2.13)$$

Тогда

$$\frac{H_{Ti}^{Ti+H}}{H_{Ti}} = \frac{[S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Ti}^{Ti+H} m_{Ti}}{[S]_{Ti} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Ti} m_{Ti} + [S]_H \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_H m_H + [S]_{Li} \left(\frac{\text{МэВ}}{\text{мг} / \text{см}^2} \right) n_{Li} m_{Li}}. \quad (2.14)$$

Учитывая, что тормозные способности вещества входят в последнюю формулу в виде отношения S-факторов в первом приближении можно за-

менить значения S-факторов соответствующими тормозными способностями вещества для ионов He. Если рассматривать тонкий поверхностный слой металла, тормозная способность для ионов He с энергией 1,7 МэВ равна: $S_H = 5,347 \text{ МэВ}\cdot\text{см}^2/\text{мг}$; $S_{Li} = 1,7 \text{ МэВ}\cdot\text{см}^2/\text{мг}$; $S_{Ti} = 0,428 \text{ МэВ}\cdot\text{см}^2/\text{мг}$. Изменение выхода водорода в этой области после ионного облучения находится на уровне 8÷10 %. Наибольшее содержание водорода в этой области не превышает 10^{23} Н/см^3 (два атома Н на атом Ti).

На рис. 2.4 показаны модельные спектры POP, иллюстрирующие деформацию ЭС при наличии равномерно распределенного водорода в титане. Концентрация водорода в титане постоянная по глубине. Угол рассеяния α – частиц $\theta = 165^\circ$. Энергия ионов – 1,7 МэВ. Видно, что из-за невысокого сечения торможения, даже значительная по величине добавка атомов водорода приводит к небольшим изменениям ЭС обратного рассеяния. Для расчета использована программа SIMNRA.

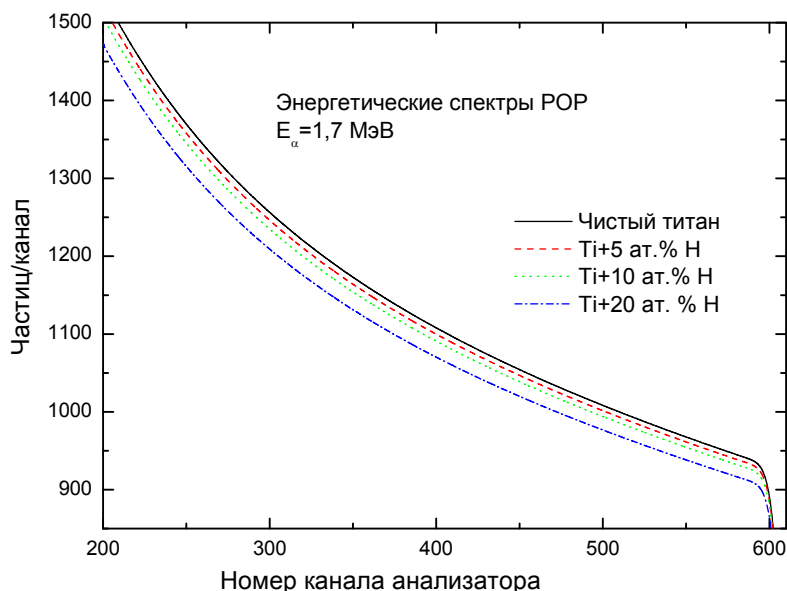


Рис. 2.4. Модельные ЭС POP с использованием программы SIMNRA. Концентрация водорода в титане постоянная по глубине. Угол рассеяния α – частиц $\theta = 165^\circ$. Энергия ионов 1,7 МэВ. Видно, что из-за невысокого сечения торможения, даже значительная по величине добавка атомов водорода приводит к небольшим изменениям ЭС обратного рассеяния

Мы использовали для экспериментального исследования водорода пучок ионов He^+ с энергией 1,7 МэВ ускоренных на электростатическом ускорителе ЭСГ-2,5 НИИ ядерной физики при ТПУ. На рис. 2.5 показаны энергетические спектры рассеянных ионов для исходного образца титана BT1-0 и образца, электролитически насыщенного H в течение 1 ч.

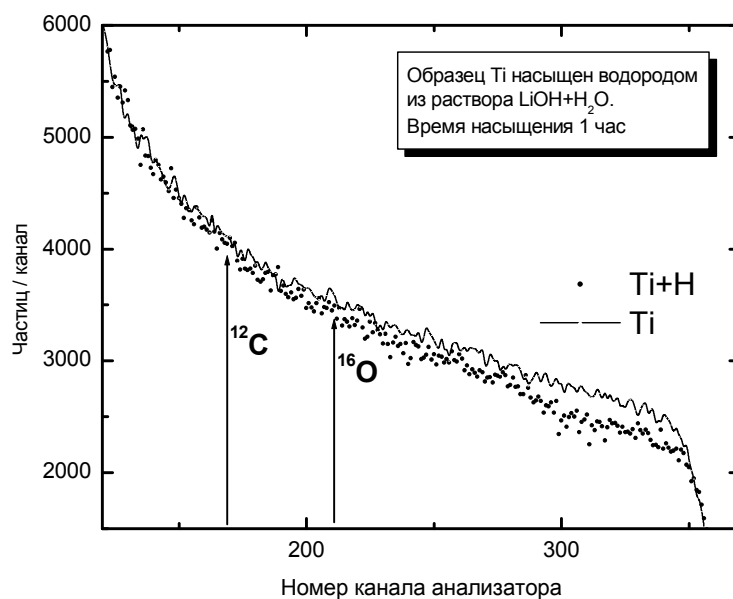


Рис. 2.5. Энергетические спектры ROP до и после электролитического насыщения водородом

Расчеты показали, что предел обнаружения метода для налетающих ионов гелия в обычной для метода ROP геометрии не выше 10^{17} Н/см² (на уровне 5 ат. %). Глубина анализируемого слоя в «касательной» геометрии около 2 мкм ($E_{\alpha} = 1,7$ МэВ).

2.2. Атомные методы анализа водорода

2.2.1. Использование метода ВИМС

2.2.1.1. Физические основы и особенности анализа изотопов водорода в металлах методом ВИМС

Метод вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) с успехом используется для анализа водорода в металлах. В качестве примера можно привести результаты исследования профилей дейтерия, имплантированного с разными энергиями в вольфрам, проникновение трития через нержавеющую сталь 316 с титановым покрытием. Изучено влияние механической обработки на десорбцию водорода из меди И. Нагаи и др. (Nagai Y., Saito Y., Matuda N. Hydrogen desorption from copper during ion bombardment measured by SIMS. *Vacuum*. 1996. V. 47. P. 737–739) при облучении ионами $^{40}\text{Ar}^+$ (3 кэВ, 10^{-6} А/см²). Скорость распыления составляла 10 нм в час. Установлено, что отжиг и холодная деформация снижают количество водорода в металле. Десорбция водорода из пористых образцов, содержащих одинаковое количество водорода в течение, по крайней мере, 150 часов, идет значительно интенсивней, чем из ме-

талла без пор. Сделан вывод, что количество выходящего из меди водорода при распылении поверхности ионами аргона зависит не только от его объемной концентрации, но и от структуры металла.

Измерены (Chene J., Lecoester F., Brass A.M., Nel D. SIMS analysis of deuterium diffusion in alloy 600: the correlation between fracture mode and deuterium concentration profile. *Corrosion Science*. 1998. N1. P. 49–60) коэффициенты диффузии дейтерия в сплаве 600 при катодном насыщении из кислотного раствора при температуре 423 К и токе 1000 мА от 0,25 до 5 ч. После насыщения часть образцов подвергали механической деформации (растяжению) со скоростью 4×10^{-4} 1/с. Исследование проводили с помощью пучка ионов Cs^+ с энергией 10 кэВ. Показано, что глубина проникновения дейтерия коррелирует с глубиной разрушенной области металла, определенной методом электронной микроскопии. Полное разрушение материала соответствует концентрации 50 ppm (по весу), переход от пластической деформации к разрушению происходит при 10 ppm. Отмечено, что ниже этого уровня концентрации водород не оказывает влияния на механические свойства материала. Таким образом, в работе подтверждается возможность использовать декорирование дефектов для определения глубины разрушенного слоя. К сожалению, размытие профиля дейтерия не позволяет точно определить границу между разрушенным слоем и прилегающей к ней области пластически деформированного металла.

Вполне понятно, что искажение профиля концентрации водорода, измеренного методом ВИМС, в первую очередь, вызвано нарушением целостности поверхностного слоя металла, который представляет собой своеобразный потенциальный барьер для выхода растворенного водорода. Этот факт подтверждают многочисленные эксперименты по термостимулированной десорбции водорода из материалов с разным состоянием поверхности. Удаление поверхностного слоя, обогащенного химическими соединениями и содержащего повышенное число дефектов по сравнению с объемом материала, вызовет неизбежный отклик, связанный с нарушением установившегося физико-химического и механического равновесия системы. Поэтому первичная реакция системы на облучение должна быть наиболее сильной. Возможно появление пиковой концентрации примесей легких элементов, десорбированных из приповерхностной области металла. К этому следует добавить нарушение механической целостности микрополостей, содержащих молекулярный водород, метан или иные газы, содержащие водород. Так в работе Гусевой М.И. и др. (Guseva M.I., Birukov A.Y., Gureev V.M. Investigation of the beryllium ion-surface interaction. *J. of Nucl. Mat.* 1996. V. 233–237. P. 860–864) исследовали распределение имплантированного и поступающего из плазмы в бериллий водо-

рода и дейтерия. Энергия имплантированных ионов составляла 5...6 кэВ, дозы от 5×10^{18} до $1,5 \times 10^{21}$ см⁻². Исследование проводили методом ВИМС (распыление пучком Ar⁺) и методом ЯО (ионным пучком He⁺ с энергией 2,2 МэВ). Вследствие распыления стенок газовых пузырей, расположенных на поверхности бериллия, в начале измерения методом ВИМС водород выходит из металла.

В чистом виде подобный эффект наблюдается при анализе имплантированного гелия, который, как известно, накапливается только в микрополостях. Сразу отметим, что макроскопическим нагревом поверхности образца ионным пучком с последующим испарением атомов мишени мы пренебрегаем, поскольку речь идет об облучении тяжелыми ионами инертного газа с низкой энергией.

Ряд важных заключений относительно анализа изотопов водорода в гидридах металлов сделано в публикации (Scholz J., Zuchner H., Palulus H., Muller K.-H. Ion bombardment induced segregation effect in VD_x studies by SIMS and SNMS. *J. of Alloys and Comp.* 1997. V. 253–254. P. 459–462), где методом ВИМС (с регистрацией нейтральных кластеров) исследовано влияние ионного пучка на выделение дейтерия из ванадия. Отмечается, что в присутствии изотопов водорода повышается выход вторичных ионов (присутствует т. н. водородно-индуцированный эффект). Подобный эффект имеет место и в присутствии примеси кислорода (кислородно-индуцированный эффект). В образцах с различным объемным содержанием дейтерия на глубине около 1500 нм отношение выхода D/V практически не отличается даже для малых содержаний дейтерия. Это отношение начинает снижаться только для систем VD_x при $x < 0,01$. Показано, что выход дейтерия определяется не концентрацией дейтерия в объеме металла, а взаимодействием ионного пучка с приповерхностной областью, где устанавливается специфическое термодинамическое равновесие между скоростью десорбции газа и поступлением его из областей, прилегающих к поверхности. Проходящие при облучении процессы вызывают обеднение этих областей дейтерием. Длительное (до 20000 с) облучение систем VD_x ионами Ar (3 кэВ, скорость распыления 10 нм/ч) показало, что глубина распыляемой области может быть разбита на 4 участка с разным характером десорбции дейтерия: 1 – распыление слоя мишени, загрязненного углеводородами (до 1000 с); 2 – область почти постоянного выхода D, в которой идет поступление газа из приповерхностной области; 3 – область резкого снижения концентрации; 4 – область установившегося постоянного уровня выхода D. Отмечается, что из-за ионно-индуцированной миграции изотопов водорода нет хорошей корреляции между содержанием H (D) в объеме металла (в статье рассмотрен сплав ZrV₂ D_x) и выходом вторичных ионов.

Известно, что скорость распыления отличающихся по массе компонент мишени в начальный момент облучения неодинакова. При анализе почти всегда приходится иметь дело с многокомпонентным веществом. Как показывает опыт, компоненты необязательно распыляются стехиометрически, в связи с чем, состав сплава может измениться в некотором интервале глубин. Уменьшение концентрации сильно распыляющейся компоненты в приповерхностной зоне ведет к уменьшению скорости ее распыления, в результате чего постепенно достигается стационарный режим.

Вполне понятно, что процессы, ведущие к распылению, могут приводить к переносу атомов внутри мишени, например, имплантации адсорбированных атомов в объем мишени. В общем, такие процессы могут приводить ко многим изменениям распределения компонент по глубине многокомпонентной мишени.

Можно провести различие между имплантацией первичных выбитых атомов и перемешиванием за счет целых каскадов столкновений. Первый из этих двух эффектов обусловлен прямыми столкновениями падающих ионов с атомами мишени и потому имеет резкую направленность, тогда как второй обусловлен столкновениями между самими атомами мишени и потому более или менее изотропен. Если разница в массах атомов, составляющих мишень, велика, то сечение имплантации первичных выбитых атомов при данной их энергии пропорционально произведению Z, M , т. е. максимально для наиболее тяжелых атомов, составляющих мишень. Однако пробег выбитого атома при данной его энергии пропорционален $Z_2^{2m} M_2^{-m}$, а потому эффект имплантации пропорционален $M_2^{-2m} M$, т. е. максимален для самой легкой компоненты (водорода). Имплантация первичных выбитых атомов вначале приводит к обогащению области вблизи поверхности тяжелой компонентой, тогда как легкая компонента накапливается в более глубоком слое. Чтобы достичь этой глубины, нужно распылить слой толщиной, превышающий пробег иона.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют, что десорбция изотопов водорода в результате ионного распыления – сложный процесс, эффективность которого зависит как от химического состава мишени, ее структуры. Выход изотопов водорода в значительной степени определяется характером взаимодействия ионного пучка с приповерхностной областью, где устанавливается специфическое (термодинамическое) равновесие между скоростью десорбции газа и скоростью его поступления из областей, прилегающих к поверхности в распыляемую область.

В настоящей работе проведен анализ особенностей исследования систем металл-водород, связанных с высокой диффузионной способностью

водорода, исследовано накопление водорода в титане при электролитическом насыщении, изучено влияние быстрого охлаждения (до температуры жидкого азота) на содержание Н в объеме и на поверхности титана.

2.2.1.2. Экспериментальное оборудование и методика измерений

Аппаратура. Исследования атомного и молекулярного состава приповерхностных слоев образцов проводили методом ВИМС на приборе МС-7201М. В качестве зондирующего использовался пучок ионов Ar^+ с энергией 5 кэВ, плотностью тока $0,1 \text{ мА/см}^2$, площадью сечения с поверхностью – $2,5 \text{ мм}^2$. Анализ образцов осуществлялся при непрерывной записи сигналов токов вторичных ионов с послойным разрешением около 5 нм и с чувствительностью не ниже 5×10^{-2} ат. %. Относительная погрешность измерений не превышала 5 %. Скорость распыления $\sim 0,03 \text{ нм/с}$ ($\sim 80 \text{ нм/ч}$).

Таблица 2.2

Легкие вторичные ионы, регистрируемые при распылении пучком ионов аргона образцов титана, насыщенных изотопами водорода

m/e	Тип атомарного (молекулярного) иона	m/e	Тип атомарного (молекулярного) иона
1	$^1\text{H}^+$	16	$^{16}\text{O}^+$
2	$^2\text{D}^+$	17	$(^{16}\text{O} \ ^1\text{H})^+$
3	$(^2\text{D} \ ^1\text{H})^+$	18	$(^{16}\text{O} \ ^1\text{H}_2)^+$
4	$^2\text{D}_2^+$	23	$^{23}\text{Na}^+$
5	$(^2\text{D}_2 \ ^1\text{H})^+$	24	$^{24}\text{Mg}^+, (^{12}\text{C}_2)^+$
6	$^6\text{Li}^+$	25	$(^{24}\text{Mg} \ ^1\text{H})^+, (^{12}\text{C}_2 \ ^1\text{H})^+$
7	$^7\text{Li}^+, (^6\text{Li} \ ^1\text{H})^+$	26	$(^{24}\text{Mg} \ ^1\text{H}_2)^+, (^{12}\text{C}_2 \ ^1\text{H}_2)^+$
8	$(^7\text{Li} \ ^1\text{H})^+, (^6\text{Li} \ ^1\text{H}_2)^+$	27	$^{27}\text{Al}^+, (^{12}\text{C}_2 \ ^1\text{H}_3)^+$
9	$(^7\text{Li} \ ^1\text{H}_2)^+$,	28	$^{28}\text{Si}^+$
12	^{12}C	32	$^{16}\text{O}_2^+$
13	$(^{12}\text{C} \ ^1\text{H})^+$	39	^{39}K
14	$(^{12}\text{C} \ ^1\text{H}_2)^+, ^{14}\text{N}^+$	40	$^{40}\text{Ca}', ^{40}\text{Ar}'$
15	$(^{12}\text{C} \ ^1\text{H}_3)^+, (^{14}\text{N} \ ^1\text{H})^+$	41	$(^{40}\text{Ca} \ ^1\text{H})^+$

Нами использовалась уникальная автоматизированная цифровая система записи и обработки экспериментальных данных, обладающая следующими особенностями:

- интервалы опроса датчика вторичных ионов 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 и 1 с,
- скорость развертки спектра масс для любого интервала опроса составляет 0,16; 0,32 и 20 а. е. м./с;

- программа записи данных разработана на языке DELPHI-3 и работает в среде WINDOWS-98;
- запись данных с датчика осуществляется в формате, позволяющем производить их дальнейшую обработку с помощью стандартных пакетов прикладных программ общего употребления (OFFICE) или профессиональных математических пакетов (MATLAB, MATHCAD, ORIGIN и др.);
- предусмотрен визуальный контроль процесса регистрации спектра на мониторе;
- система разработана и реализована на базе IBM – совместимого компьютера с процессором Pentium-2; связь осуществляется через последовательный интерфейс RS-232C.

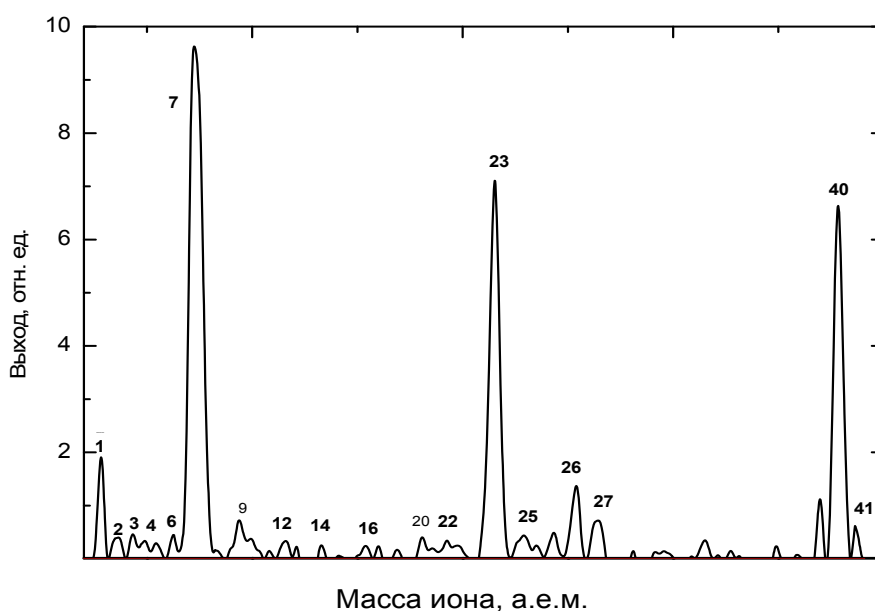


Рис. 2.6. Типичный вид спектра масс вторичных ионов из поверхностного слоя образцов титана, насыщенных изотопами водорода электролитическим способом. Цифрами у вершин пиков указаны значения величин m/e

Методические особенности измерения водорода. Чтобы избежать ошибочной интерпретации результатов измерений при работе с водородом и легкими элементами необходимо помнить о некоторых особенностях этого метода, которые могут существенно исказить истинную картину содержания элементов в образце. Табл. 1 и рис. 3 иллюстрируют спектры масс легких вторичных ионов, измеренных с помощью ВИМС. Каждая линия масс-спектра, очевидно, может быть результатом наложения нескольких атомов и (или) молекул, имеющих одно и тоже зна-

чение отношения m/e , где m – масса атомного или молекулярного иона, e – его заряд. Таким образом, например, в спектре масс под линией спектра $m/e=6$, может, в принципе, быть суперпозиция ионов ${}^6\text{Li}^+$ и ${}^{12}\text{C}^{++}$ (однозарядный ион ${}^6\text{Li}^+$, и двухзарядный ${}^{12}\text{C}^{++}$), а под линией $m/e=12$ – суперпозиция ${}^6\text{Li}_2^+$ и ${}^{12}\text{C}^{++}$ (молекулярный ион ${}^6\text{Li}_2^+$ и двухзарядный ${}^{12}\text{C}^{++}$). Кроме того, двухзарядные ионы с нечетным значением атомной единицы массы (а.е.м.) могут давать в спектрах линии с кажущимся дробным значением а.е.м., например, линия двухзарядного иона ${}^{23}\text{Na}^{++}$ в спектре будет выглядеть, как линия однозарядного иона с а.е.м. равной 11,5. Поэтому необходим тщательный анализ состава спектра масс. Заметим, что в условиях проведения анализа в нашей установке ВИМС вероятность формирования двухзарядных ионов, как правило, мала, однако, они иногда наблюдаются (см. рис. 2.6, всплески между 20 и 22, 22 и 23, 24 и 25 а.е.м.). Для устранения наложений спектральных пиков, в процессе работы тщательно отслеживались возможность появления подобных ошибок и проводилась соответствующая коррекция полученных экспериментальных результатов.

2.2.2. Метод термостимулированной десорбции

Метод термостимулированной десорбции изотопов водорода с целью определения его содержания в металлах получил широкое распространение. Он отличается высокой чувствительностью и экспрессностью. Эксперимент может быть проведен при мгновенном повышении температуры (импульсная ТСД) и медленном подъеме температуры (от минуты до часов). При этом измеряется ТСД спектр или спектр температурно-программируемой десорбции. Физические основы метода ТСД и его особенности подробно рассмотрены в монографиях (например, Вудраф Д., Делчар Т. *Современные методы исследования поверхности*. М. Мир. 1989. 564 с), а также в ряде более поздних работ по анализу водорода в металлах, приведенных в списке литературы. Методические особенности анализа, используемая аппаратура и полученные нами результаты по анализу систем нержавеющей сталь – водород и титан-водород представлены в публикации Тюрина Ю.И. и др. (*Особенности исследования систем металл-водород методом термостимулированной десорбции. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2003. – 43 с.: Деп. в ВИНТИ № 1155 – В2003 от 16.06.03 г*).

2.2.2.1. Физические основы метода

Нагрев образца приводит к десорбции частиц с поверхности материала. В газовой фазе эти частицы могут быть зарегистрированы масс-спектрометром. Любой фиксированной температуре соответствуют та-

кие связанные энергетические состояния примесных атомов, которые уже не могут существовать при более низких температурах. Термодесорбцию используют как для определения интегрального содержания примеси в объеме или на поверхности материала, так и для определения энергии связи примеси. В последнем случае толщина слоя содержащего анализируемую примесь определяет точность измерения, поэтому для измерений используют тонкие пленки. В первую очередь, это связано с тем, что при повышении температуры примесные атомы не выходят из образца, а успевают перейти от низкоэнергетических состояний в свободные высокоэнергетические связанные состояния. При толщине слоя более 100 Å состояния с низкой энергией связи могут вообще не фиксироваться. Метод термодесорбции относится к разрушающим методам, поскольку при анализе существенно изменяется как химический состав, так и структура материала (идет отжиг дефектов). Однако в промышленной технологии контроля состава материалов, если максимальная температура, необходимая для десорбции примеси, не достигает температуры плавления, метод может использоваться как условно неразрушающий. Эксперимент обычно проводят двумя способами:

1. Методом импульсной десорбции, при которой нагрев производят в течение долей секунды. При этом скорость десорбции намного выше скорости откачки газа из рабочей камеры. В последнее время для нагрева используют лазерные пучки. Эти методики получили широкое распространение при анализе изотопов водорода в металлах.

2. Путем медленного подъема температуры материала. Чаще всего используют линейное увеличение температуры от времени нагрева. Данные, полученные термодесорбцией, обычно намного более информативны, чем данные, полученные при импульсной десорбции.

Совокупность пиков, часто наблюдаемых для поликристаллических адсорбентов и относимых к десорбции с различных кристаллических плоскостей, находится в одном ряду с подобными сложными спектрами десорбции, полученными от монокристаллических образцов, для которых следовало бы ожидать одиночных пиков.

Скорость выделения примеси с поверхности площадью A определяется уравнением Аррениуса:

$$F_F / A = -\frac{dn}{dt} = n^\chi v_\chi \exp(-E_d / RT), \quad (2.15)$$

где: n – концентрация частиц на поверхности; v_χ – частотный фактор; χ – порядок реакции.

В общем случае можно ожидать, что для термодесорбции величина χ равна 1 или 2. Если двухатомная молекула десорбируется с воссоединени-

ем молекулы, необходимо, чтобы два атома соседствовали друг с другом: вероятность такого события пропорциональна квадрату поверхностной концентрации атомов. Это пример реакции второго порядка $\chi = 2$.

Искомый порядок десорбции χ можно получить построением зависимости $\ln(n^{-\chi} \frac{dn}{dt})$ от $1/RT$. График зависимости $\ln(dn/dt)_{n=const}$ от $1/T$ дает энергию активации десорбции.

Для спектров с дискретными пиками, отвечающими различным энергиям десорбции, возникает вопрос о разрешении пиков. Простой критерий качественного разрешения состоит в том, что пики должны быть разделены расстоянием, равным удвоенной сумме их полуширин.

На разрешение влияют различные экспериментальные факторы, наиболее важный среди которых скорость нагрева. Уменьшение скорости нагрева увеличивает разрешение, однако, уменьшает высоту пика, так что следует искать оптимальный вариант. С другой стороны, разрешение будет уменьшаться при недостаточной скорости откачки или неоднородной температуре образца, поскольку оба фактора приводят к уширению пиков.

В общем случае поверхностные реакции или даже всего лишь гетерогенность поверхности могут привести к десорбции нескольких различных продуктов или к различным связанным состояниям для одного и того же адсорбата. Результаты ранних экспериментов по десорбции ясно демонстрируют существование нескольких связанных состояний, которые проявляются на них как плато или точки перегиба. Особенности различных связанных состояний, т. е. атомных или молекулярных, устанавливаются изучением поведения кривых десорбции как функции от начальной концентрации.

Наличие нескольких пиков давления, получаемых с плоскости монокристалла в течение термодесорбционного эксперимента, вовсе не означает существования нескольких различных мест адсорбции. Такой набор пиков часто возникает из-за прямого или непрямого взаимодействия между хемосорбированными частицами.

Приведенные примеры говорят о значительной сложности расшифровки спектров термодесорбции. Количественный анализ порядка реакции и энергий, связанных с пиками десорбции, сложен и чреват ошибками, поскольку даже идентификация числа различных адсорбционных состояний (так же как и распознавание пиков первого и второго порядков) чувствительны к взаимодействиям внутри адсорбата. Тем не менее, метод позволяет получить много полезных данных, касающихся природы адсорбированных частиц, их взаимодействий и приблизительных значений энергий их десорбции.

2.2.2.2. Особенности исследования систем металл-водород методом ТСД

В настоящее время накоплен большой объем данных по изучению поведения водорода методом ТСД. В работе Походня И.К. и др. (Водородные ловушки в сварных швах. Водородная обработка материалов. Труды 3-й Международной конференции ВОМ-2001. Донецк-2001. Часть 2. С. 297–298) методом ТСД исследовано накопление водорода в окрестности сварных швов высокопрочных низколегированных сталей. В ходе анализа образцы нагревали линейно до 973 К со скоростью 8 К/мин. Спектры термодесорбции после хранения 48 часов на воздухе содержали один высокоэнергетический пик с максимумом в районе 600 °С. В охлажденных жидким азотом образцах наблюдали два ТСД пика – низкоэнергетический, с максимумом при 300 °С и высокоэнергетический. По утверждению авторов, выдержка в жидком азоте способствует сохранению водорода, содержащегося в ловушках с низкой энергией связи.

Методом ТСД исследовано поведение дейтерия, имплантированного с энергией 3 кэВ в бериллий. При низких дозах внедрения D спектр ТСД имеет только один высокоэнергетический пик (при 900 К). Начиная с дозы 2×10^{17} D/см² появляется низкоэнергетический пик (370 К), образованный дейтерием, находящемся до нагревания в микропузырьках или связанным в комплексы H-V и покидающим образец через систему связанных с поверхностью металла микроканалов.

Изучена ТСД водорода из аустенитной стали 12Х18Н10Т. Насыщение проводили из кислотного раствора и дейтериевой плазмы (в импульсном режиме работы источника). При наличии блистеров на поверхности стали появляется низкотемпературный пик газовой выделения при 200 °С и высокотемпературные пики (700 и 900 К) малой амплитуды. Предполагается, что водород в блистерах содержится в составе метана, который ведет себя при нагреве как инертный газ. При отсутствии блистеров наблюдали только один пик при 700 К, который соответствует выделению водорода из твердого раствора.

При ТСД дейтерия из никеля наблюдался один пик, положение которого зависит от дозы внедренного с энергией 30 кэВ гелия. При увеличении дозы внедрения гелия от 10^{15} до 5×10^{16} He/см² положение пика и энергия связи дейтерия меняется, соответственно, от 0,45 (310 К) до 0,52 (375 К) эВ.

Выход молекулярного водорода при дегазации сталей 304 и 347 начинается при температуре 200 °С. Максимум концентрации главного пика находится между 410 и 440 °С и, по мнению авторов, соответствует десорбции H₂ с поверхности материала (соответствует пику десорбции

второго порядка). Пики при 500 и 560 °С сливаются с главным пиком и соответствуют водороду, выходящему из объема материала, десорбция которого продолжается при температуре 800 °С и выше. При повторном измерении присутствуют только высокоэнергетические пики H_2 (≥ 500 °С).

В работе М. Маврикакиса (Mavrikakis Manos, Schwank W., Gland L. The effect of exposure time and pressure on the temperature-programmed desorption spectra of system with bulk states. Surface Science. 1996. V. 355. P. L385–L392) исследовано влияние диффузионных процессов на спектры температурно – программированной десорбции в так называемых диффузионно-реакционных системах, к которым относятся, в частности, системы металл-водород. Представлена модель расчета движения диффузионных потоков примесей и профилей распределения концентрации в процессе термического нагрева. Расчеты проведены для систем типа Pd/H, насыщенных водородом из газовой фазы при температуре 293 К. Показано, что для анализа и расшифровки термодесорбционных пиков необходима точная информация о скорости нагрева (времени экспозиции) и давлении газа. Первый низкоэнергетический пик десорбции определяется рекомбинационной десорбцией адсорбированного газа (десорбцией с поверхности). Появление второго пика, который наблюдается при более высоких температурах вызвано десорбцией газа из объема. Его положение и амплитуда зависят от энергии связи и скорости диффузии. Увеличение числа ловушек в объеме или рост энергии связи газа с ловушками ведет к снижению угла наклона второго пика. Даже при отсутствии газа в объеме в процессе нагрева адсорбированный газ проникает в объем и при достижении определенной температуры, при которой происходит распад связей с ловушками, создает второй десорбционный пик. Этот эффект особенно заметен при малых скоростях нагрева, при которых большое количество газа с поверхности диффундирует в объем металла. Последняя работа демонстрирует дополнительные сложности, появляющиеся при интерпретации пиков ТДС изотопов водорода.

Таким образом, из анализа литературных данных следует:

- при измерении ТДС спектров водорода для одних и тех же металлов отмечено появление одного или двух пиков ТДС. Появление низкоэнергетического пика чаще всего связано с выходом растворенного водорода, или десорбции газа с поверхности металла. Высокоэнергетический пик чаще всего связывают с наличием ловушек в объеме металла, поскольку его положение зависит от энергии связи H с ловушками.
- для анализа и расшифровки термодесорбционных пиков необходима точная информация о скорости нагрева и давлении газа в рабочем объеме.

Отмечено влияние на форму спектров ТСД перераспределения адсорбированного на поверхности газа в объем металла при линейном нагреве. Поэтому объемный десорбционный пик может появиться даже при полном отсутствии в объеме металла газа до начала измерения. Это создает дополнительные сложности, появляющиеся при интерпретации пиков ТСД изотопов водорода.

2.2.2.3. Экспериментальное оборудование

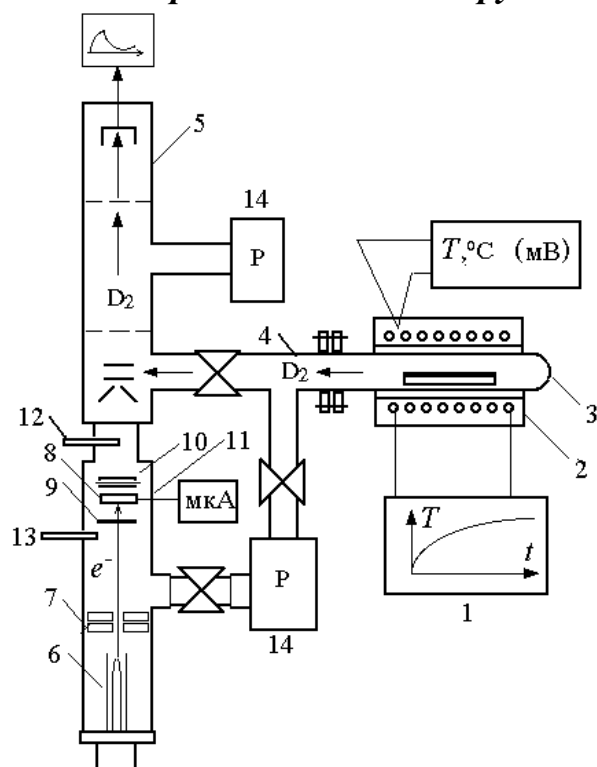


Рис. 2.7. Экспериментальная установка для изучения процессов термо- и радиационно-стимулированного газовыделения:

- 1, 2 – устройство программируемого нагрева образцов;
- 3 – ячейка для нагрева; 4 – вакуумпровод; 5 – масс-спектрометр;
- 6, 7 – электронная пушка; 8 – исследуемый образец;
- 9 – вольфрамовая фольга; 10 – люминесцентный экран;
- 11 – вакуумная камера; 12, 13 – затвор; 14 – магниторазрядные насосы

Установка для изучения термогазовыделения (рис. 2.7) включает блок программируемого нагрева, обеспечивающий линейное изменение температуры цилиндрического нагревателя, расположенного с внешней стороны вакуумной ячейки, в которую помещаются исследуемые образцы. Устройство позволяет вести линейный нагрев образцов от 20 до 1000 °С со скоростью от 0,1 до 5 К/с. Вакуумная ячейка через шлюзовую камеру соединяется с времяпролетным масс-спектрометром. Такая конструкция допускает быструю смену исследуемых образцов

и проведение непрерывного анализа выделяемых при нагреве газов с массами от 1 до 600 а.е.м. В измерительной ячейке вакуум не хуже 10^{-5} Па. Финишная откачка является безмасляной и осуществляется магнитоэлектрическим насосом. Для стимуляции выхода дейтерия применяется электронный пучок с энергией 10...100 кэВ, формируемый фокусирующим магнитом. Если на пути электронного пучка помещалась тонкая вольфрамовая фольга, исследуемый образец подвергался воздействию рентгеновского излучения. Процесс облучения можно контролировать визуально с помощью люминесцентного экрана.

Относительная погрешность масс-спектрометрического определения интенсивности плотности потока, выделяющегося водорода и его изотопов из металлов не превышала 15 %. Относительная погрешность определения температуры образца – не более 5 %.

При скоростях нагрева ≤ 1 К/с положение максимума на кривой интенсивности газовой выделения (рис. 2.5) от температуры позволяет оценить энергию связи водорода в материале, эВ по формуле Урбаха ($\gamma = 500 \div 700 \text{ К} \cdot \text{эВ}^{-1}$)

$$E = \frac{T}{\gamma} \quad (2.16)$$

За счет высокой диффузионной подвижности водорода при увеличении скорости линейного нагрева происходит сдвиг максимума на кривой термогазовыделения в высокотемпературную область.

2.2.3. Методика измерения накопления водорода в металлах в процессе электролитического насыщения

Обычно основой объемно-весовых методов определения содержания водорода в материале служит вакуумная экстракция водорода при термическом нагреве. Недостатком этого способа извлечения водорода из металла является сильное влияние условий экстракции на точность измерения.

При термодесорбции из металла может выделяться не только водород, но и другие адсорбированные и абсорбированные газы, например азот и окислы углерода. Для идентификации в выделяющихся газах водорода часто проводят отжиг в атмосфере кислорода и измеряют количество образовавшейся воды. Точность такого метода на порядок хуже вакуумной термодесорбции, кроме того, при нагревании образцов в атмосфере кислорода происходит образование запирающих окисных пленок на поверхности образцов, препятствующих десорбции водорода. Но основным недостатком этого метода является то, что использовать образцы после проведения анализа для изучения влияния водорода на свойства металла не представляется возможным. Нами была использо-

вана методика измерения содержания водорода непосредственно при проведении электрохимического насыщения. Помимо определения содержания водорода стало возможным измерение динамики накопления водорода во время насыщения материала.

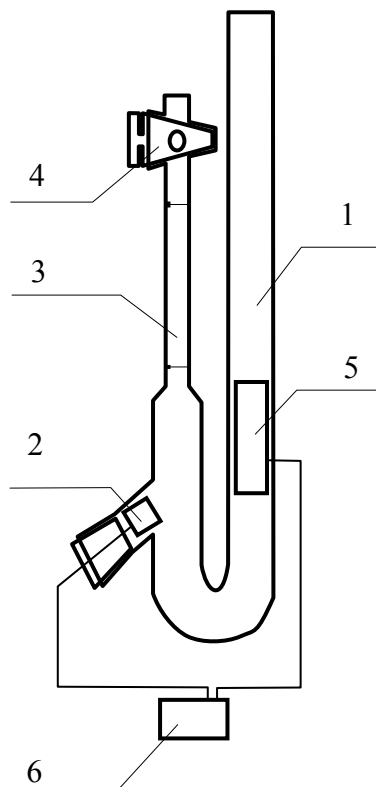


Рис. 2.8. Схема установки для динамического измерения содержания водорода:

*1 – U-образная трубка; 2 – насыщаемый образец;
3 – калиброванный объем; 4 – кран; 5 – платиновый анод; 6 – источник питания*

Схема установки приведена на рис. 2.8. Принципиально прибор мало отличается от известной системы Гофмана для определения объема газов, выделяющихся при электролизе водных растворов. Установка состоит из U-образной трубки (1) с коленами разного сечения. Насыщаемый образец (2) помещается в наклонный отвод, расположенный в колене с меньшим диаметром. По длине узкого колена на его прямой части выбирается и калибруется объем (3). Это колено заканчивается краном (4). Анодом (5) служит электрод, помещаемый в широкое колено. Для измерения количества водорода кран (4) перекрывают и измеряют время, за которое водород заполняет калиброванный объем (3). Масса растворенного водорода определяется по выражению:

$$m = \frac{M(t_1 - t_2)I}{zF}, \quad (2.17)$$

где m – масса водорода, M – молярная масса, t_1 – время заполнения калиброванного объема при растворении водорода в образце, t_2 – время заполнения калиброванного объема в отсутствие растворения водорода, I – ток электролиза, z – заряд и F – постоянная Фарадея. При этом следует учитывать растворимость водорода в воде при температуре насыщения.

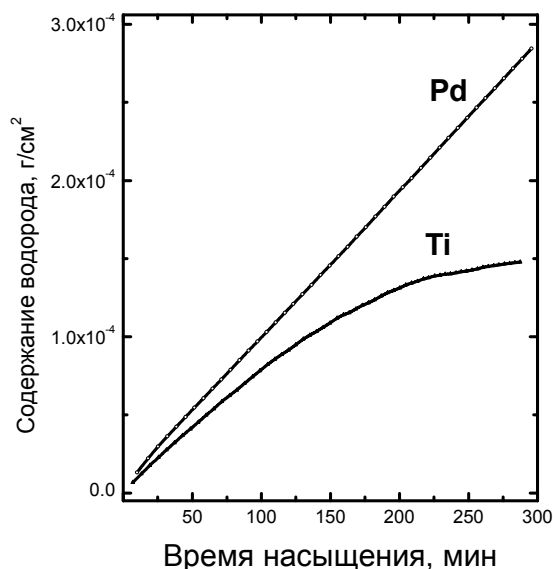


Рис. 2.9. Зависимость содержания водорода от времени электролиза в палладии и титане от времени насыщения. Плотность тока $0,5 \text{ A/cm}^2$

Для поддержания постоянной температуры электролита следует проводить электрохимическое насыщение при низких плотностях тока, менее 1 A/cm^2 . Изменение температуры электролита вносит существенную погрешность измерения содержания водорода. Количество водорода, которое должно выделиться за время заполнения калиброванного объема, рассчитывается по закону Фарадея:

$$q = \alpha \cdot Q, \quad (2.18)$$

где q – количество водорода, α – электрохимический эквивалент, Q – количество электричества, прошедшего через электролит. Методика была калибрована и проверена весовым методом для палладиевых и ниобиевых образцов, у которых доля водорода, поглощаемого при электролизе, составляет величину, достаточную для использования весового метода. Относительная погрешность методики при плотностях тока до 1 A/cm^2 составляет 0.5% . Рис. 2.9 иллюстрирует применение метода при анализе систем металл-водород.

2.3. Методы анализа дефектов структуры материала

2.3.1. Метод позитронной аннигиляции

На основе хорошо известного физического явления, заключающегося в испускании аннигиляционных гамма-квантов при аннигиляции электрон-позитронной пары, в начале 60-х годов были разработаны методы исследования атомных дефектов в твердом теле. Методы используются для изучения кинетики накопления дефектов и изменения структуры твердого тела под влиянием внешних воздействий (температура, механические нагрузки, облучение и др.). Установленным свойством позитронов является их способность к локализации на дефектах с пониженной электронной плотностью, при этом объем, из которого происходит захват позитронов дефектами, на 3–6 порядков превышает объем самого дефекта.

В последнее время эти методы активно используются для исследования свойств насыщенных водородом металлов. Это связано с их высокой чувствительностью к дефектам, образованным при наводороживании. Опубликовано значительное число работ, в которых изучены параметры позитронной аннигиляции (ПА) в системах металл-водород.

Как будет показано ниже, существуют особенности анализа систем металл-водород методом ПА, связанные со сложным характером процессов взаимодействия водорода с дефектами, ведущими к изменению параметров аннигиляции (время жизни позитронов, угловое распределение аннигиляционных гамма-квантов, параметры доплеровского уширения аннигиляционной линии). В связи с этим, для решения задач физики конденсированного состояния и определения параметров процессов взаимодействия позитронов с металлами использованием методов ПА необходимо иметь экспериментальные данные о влиянии водорода на характеристики метода. Влиянием позитронного пучка на перераспределение водорода и дефектов при анализе можно пренебречь, поскольку плотность тока частиц, падающих на мишень, даже при использовании источника в 1 Ки (в наших измерениях – 26,7 мкКюри) по крайней мере, на два порядка меньше, чем при анализе водорода методами ЯО и РОР. Нужно также учесть, что потери энергии позитронов в металле на три порядка ниже, чем для ионов гелия.

2.3.1.1. Особенности анализа систем металл-водород методом позитронной аннигиляции

В настоящем разделе проводится краткий анализ данных, полученных ранее разными авторами при исследовании металл-водородных систем методами ПА. Основное внимание направлено на изучение характеристик ПА при изучении титана и нержавеющей стали.

В принципе, существует несколько путей, по которым могут проходить аннигиляционные процессы. При реализации каждого из них атомам водорода отводится значительное место. Хорошо известен путь аннигиляции позитронов через образование связанных состояний с электронами, в результате чего получают информацию о распределении импульсов и уровне дефектности. Другой путь аннигиляции – образование связанных состояний с молекулами. Он ведет к образованию своеобразных одно-центровых молекул гидрида позитрония e^+H^- , в которых ядро окружено как бы смешанной электронно-позитронной оболочкой. И, наконец, третий путь аннигиляции идет через образование позитрония. Собственное время жизни в отсутствии дополнительных взаимодействий для парапозитрония составляет 0,125 пс (75 %), для ортопозитрония – 140 пс (25 %). Аннигиляция ортопозитрония идет лишь с испусканием трех гамма-квантов. Отмечено также, что время жизни меняется в зависимости от состава вещества (от ~100 пс для газов до ~1 пс в конденсированной фазе). Поэтому первой реакцией системы на выделение газовой фазы будет уменьшение времени жизни ортопозитрония. При аннигиляции в порах (30...500 Å) его время жизни приближается к 140 пс. Показано, что образование наполненных водородом пор в гидриде циркония приводит к образованию позитрония. Таким образом, наличие пор увеличивает время жизни позитрония. В то же время реакция $H^+ + Ps \rightarrow H + e^+$ значительно сокращает время жизни позитрония.

Насыщение титана и нержавеющей стали водородом приводят к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} , затем наблюдается медленное снижение времени жизни (в нержавеющей стали от 118 до 106 пс). В титане при выдержке 20...25 мин наблюдается минимум τ_{cp} , связанный, по-видимому, с выделением дополнительного количества водорода в решетку и усилением эффекта экранирования дефектов. Отмечается, что размеры образовавшихся дефектов не превосходят размеров моновакансии. После выдержки в течение 10 дней величина τ_{cp} возвращалась к исходному значению (160 пс), характерному для малодефектной структуры титана. Можно предположить, что при использованных режимах электролитического насыщения крупных необратимых дефектов в титане не образуется. Наоборот, медленная компонента в нержавеющей стали имеет время жизни, достигающее до 300 пс. Такое большое время жизни соответствует вакансионным кластерам, содержащим более 15 вакансий.

Исследование времени жизни позитронов в гидриде циркония после облучения 3,5 МэВ электронами проведено в работе Купчишина А.И. и др. («Взаимодействие позитронов с деформационными и радиационными дефектами в сплавах Ti-Zr, облученных нейтронами»). Металлофизика. 1988. Т. 10. № 1. С. 28–31). Образовавшиеся дефекты при-

вели к росту времени жизни позитронов в Zr. Влияние облучения высокоэнергетическими протонами также приводит к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} .

Объектами исследования были также аустенитные и ферритная сталь, насыщенные водородом по методу Сиверса. Незначительное увеличение параметра F при внедрении водорода в отожженный металл и значительное увеличение при наводороживании предварительно деформированного материала свидетельствует об увеличении вклада в кривую УРАФ аннигиляции позитронов с электронами проводимости. Внедряясь в кристаллическую решетку металла, водород создает напряженное состояние, которое приводит к образованию специфических центров захвата позитронов. Для всех сталей при отжиге насыщенных водородом образцов заметен сдвиг начала отжига дефектов в сторону низких температур, что свидетельствует об увеличении подвижности дефектов в присутствии H.

Процесс наводороживания Ti (Мукашев К. «Эволюция дефектной структуры металлов переходных групп и их сплавов при радиационно-стимулированных фазово-структурных превращениях») производился по методу Сиверса из отожженного, деформированного и облученного α -частицами состояний. Сравнительные исследования накопительных возможностей Ti и его сплавов с Al и V по водороду при T = 500 °C из отожженного состояния показали, что по мере повышения содержания водорода в Ti относительная вероятность аннигиляции позитронов с электронами проводимости растет неуклонно, без видимых признаков насыщения, т. е. в чистом Ti фактически отсутствуют причины, препятствующие процессу накопления водорода. Предварительная деформация позволяет накапливать значительное количество атомарного водорода, особенно при высоких температурах. При этом водород сегрегирует в основном на дислокациях, с последующим образованием гидридов, которые, постепенно увеличиваясь в объеме, приводят к разрушению металла, что подтверждается контрольными исследованиями материалов, приготовленных из прессованного порошка и гидрида титана.

Измерено время жизни позитронов в электролитически насыщенных водородом никеле, железе и нержавеющей стали 316. В нержавеющей стали и никеле наблюдалось увеличение времени жизни позитронов с ростом концентрации водорода. Изменения τ_{cp} в железе после электролитического насыщения не наблюдали. Насыщение стали проводили из 1M раствора H₂SO₄+H₂O в течение 24 ч при токе 100 мА/см² и при этом наблюдали рост τ от 106 до 118 пс. Рост времени жизни, и последующее медленное снижение τ в течение 120 сут. показаны на рис. 2.10.

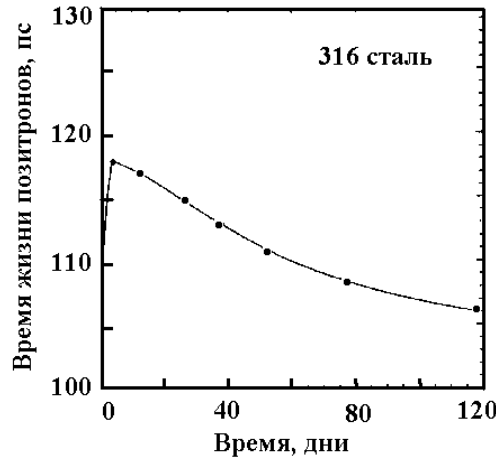


Рис. 2.10. Зависимость среднего времени жизни позитронов в нержавеющей стали 316, насыщенной водородом, от времени электролитического насыщения (1 сут.) и времени релаксации после насыщения (по данным работы Ohkubo H., Sugiyama S., Fukuzato K., Takenaka M., Tsukuda N., Kuramoto E. Positron-lifetime study of electrically hydrogen charged Ni, austenitic stainless steel and Fe. *J. of Nucl. Mat.* 2000. № 283–287. С. 858–862)

Проведен расчет τ_{cp} при наличии атомов Н в вакансиях и комплексах вакансий для Ni (см. табл. 2.2). Атомы водорода располагали в октаэдрические междоузлия, центр которых смещали относительно центра вакансии в зависимости от числа атомов водорода.

Таблица 2.2
Время жизни позитронов и энергии связи водорода с дефектами в Ni

Дефект	V	V ₂	V+H	V+H+ +d	V+2H	V+2H+ +d	V+3H	V+3H+ +d	d	отжиг
τ (пс)	175	195	163	157	137	130	114	110	113	110
E _{св} (эВ)	2,2	3,3	1,8	1,58	0,57	0,62	0,21	0,18	0,4	

Появление моновакансий при электролитическом внедрении водорода увеличивает время жизни позитронов от 110 до 175 пс, а наличие водорода в вакансии снижает τ всего на 10 пс. Общим для нержавеющей стали, Ni и Ti является то, что при увеличении количества внедренного водорода время жизни позитронов растет, а отжиг или изотермическая выдержка ведет к снижению τ_{cp} . Это означает, что скорость накопления и отжига дефектов значительно превышает описанный выше эффект. Чтобы экспериментально подтвердить или опровергнуть результаты расчета, нужен эксперимент, в котором дефекты оставались бы на

прежнем уровне, а количество содержания водорода существенно менялось. Однако получить такие результаты путем термического воздействия на систему металл-водород, не удастся, поскольку число дефектов меняется пропорционально количеству Н. Эти результаты подтверждаются данными измерений τ_{cp} при наводороживании Ni, где наблюдали увеличение τ_{cp} от 150 до 180 пс.

Расчеты, проведенные в работе П. Джена (Jena P., Ponnambalam M.J. Positron annihilation in metal-vacancy-hydrogen complexes. *Rphysical revie B*. 1981. V. 24. N5. P. 2884–2887) показали, что накопление Н в алюминии и меди ведет к снижению максимума пика УРАФ и росту его полуширины (как и в случае понижения уровня дефектности), а также к снижению τ_{cp} . Результат вызван значительным изменением электронной плотности в центре вакансионных комплексов в присутствии Н. Данные подтверждаются проведенными ранее экспериментальными исследованиями.

Результаты исследований показали, что насыщение водородом чистого железа и молибдена, облученного высокоэнергетическим электронным пучком или нейтронами, в зависимости от типа радиационных дефектов, приводит к уменьшению среднего времени жизни позитронов, а в ряде случаев τ остается на прежнем уровне. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют, что и в чистом (99,99 %) железе электролитическое насыщение Н приводит к значительному росту среднего времени жизни τ (от 115 до 170 пс) после 2-х часов насыщения. На поверхности металла после длительного насыщения наблюдали газовые пузыри. Приблизительно на эту же величину возрастает τ после холодной деформации (10...12 %). Сравнивая эти результаты можно заключить, что наводороживание железа из дефектного и чистого состояния приводит к существенно разным результатам измерения τ_{cp} .

В работе (Wei-Zhong Yu., Bi-Song Chen, Jia-Jion Xiong et. al. The study of hydrogen damage of Fe-Ni-Co. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore. P. 896–897) показано, что изменение среднего времени жизни на протяжении электролитического насыщения сплава Fe-Ni-Co водородом носит нерегулярный характер (на протяжении 240 ч насыщения наблюдается чередование максимумов и минимумов τ). Вызывает интерес то, что кривые отжига насыщенного водородом железа, на фоне общего снижения τ с ростом температуры, имеют ярко выраженные максимумы при температурах 110 и 170 °С. Авторы объясняют этот эффект выходом водорода из ловушек с разными энергиями связи.

Исследовано влияние деформации на параметры ЭПА в низкоуглеродистой стали, деформированной после насыщения водородом из рас-

творца щелочного электролита. Время жизни позитронов для чистого железа ~ 110 пс, для моновакансий – 175 пс, для дислокаций – 167 пс, для пор – 160 пс. При пластической деформации стали, насыщенной водородом, интенсивность короткоживущей компоненты снижается приблизительно на 7...10 пс, а долгоживущей увеличивается.

В то же время, анализ данных показывает, что результаты измерения параметров ПА для систем металл-водород неоднозначны и в некоторых случаях противоречивы. Практически отсутствуют данные о влиянии на параметры ПА ионизирующего излучения (электронов, рентгеновских лучей) с энергией ниже порога дефектообразования. Для дальнейшего развития теоретических представлений о влиянии водорода на параметры ПА, верной интерпретации данных, полученных при анализе систем металл-водород, требуются дополнительные экспериментальные исследования.

2.3.1.2. Физические основы методов позитронной спектроскопии

Наиболее распространенными методами позитронной спектроскопии являются: метод измерения времени жизни позитронов в веществе, метод измерения углового распределения аннигиляционных γ -квантов и метод доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ).

В экспериментах по аннигиляции позитронов в веществе обычно используются радиоизотопные источники $^{22}\text{Na}(\beta^+, \gamma)$, $^{64}\text{Cu}(\beta^+, \gamma)$ и др. с активностью от 10 мкКи до 1 Ки. Наиболее вероятен аннигиляционный распад пары (e^+ , e^-) на два γ -кванта. Спектр позитронов простирается до ~ 600 кэВ. Попадая в вещество (рис. 2.11), за время $10^{-13} \dots 10^{-12}$ с позитроны термализуются за счет упругих и неупругих процессов взаимодействия с частицами среды. После термализации позитронов аннигиляция становится доминирующим процессом. Атомные ядра отталкивают позитроны, благодаря чему электроны глубоких атомных оболочек практически не могут участвовать в процессе аннигиляции.

При аннигиляции позитрон-электронной пары выполняются законы сохранения импульса и энергии.

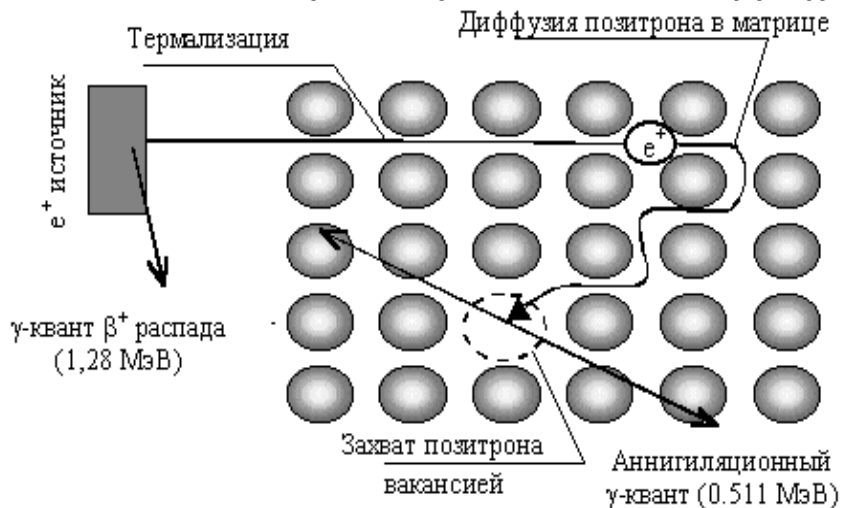
При 2γ – аннигиляции они имеют вид:

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 + \vec{K}_2 &= \vec{P} = 2m\vec{V}, \\ K_1c + K_2c &= E = 2mc^2, \end{aligned} \quad (2.19)$$

где $m = m_0 / \sqrt{1 - V^2/c^2}$, m_0 – масса покоя электрона(позитрона), \vec{K}_1, \vec{K}_2 – импульсы γ -квантов, E – энергия электрон-позитронной пары, \vec{V} – скорость движения центра масс электрон-позитронной пары в лабораторной си-

стеме отсчета. Из 2.19 следует, что если центр масс пары покоится $v = 0$, то оба гамма-кванта испускаются в противоположных направлениях с одинаковыми энергиями 0.511 МэВ.

Аннигиляция позитрона в кристаллической структуре



Методы исследования электрон-позитронной аннигиляции

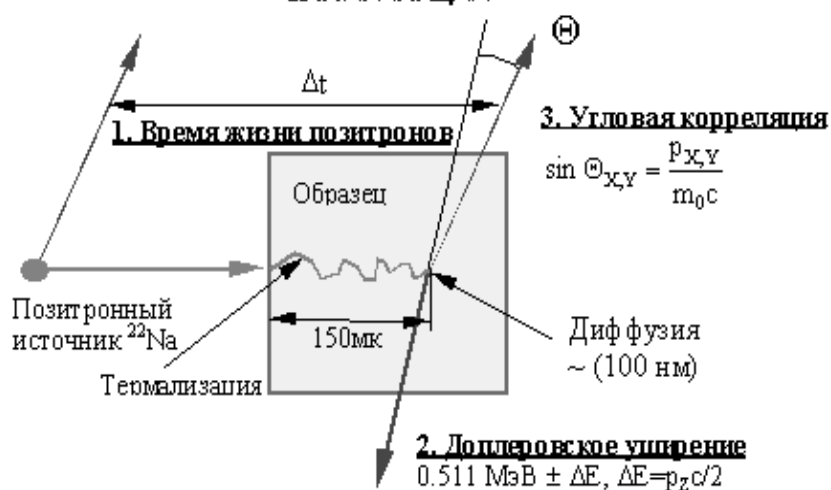


Рис. 2.11. Схема и методы электрон-позитронной аннигиляции

При движении центра масс угол разлета гамма-квантов отличается от 180° на величину угла Θ :

$$\sin \Theta \cong P_{\perp} / m_0 c, \quad (2.20)$$

а изменение энергии гамма-кванта (доплеровский сдвиг) определяется выражением:

$$\Delta E_{\gamma} \cong \frac{1}{2} P_{\parallel} c. \quad (2.21)$$

Здесь P_{\perp} и P_{\parallel} – составляющие импульса центра масс, перпендикулярная и параллельная направлению испускания γ -квантов, соответственно. Это позволяет, измеряя угловое распределение гамма-квантов или доплеровское уширение аннигиляционной линии (0.511 МэВ), исследовать импульсное распределение аннигилирующих электрон-позитронных пар, а так как импульс термализованного позитрона близок к нулю, то можно исследовать импульсное распределение электронов в веществе.

Сечение 2γ - аннигиляции свободных позитрона и электрона было рассчитано Дираком:

$$\sigma_{2\gamma} = \sigma_D = \pi r_0^2 c/V, \quad (2.22)$$

где r_0 – классический радиус электрона (позитрона), c – скорость света. При $V \rightarrow 0$ сечение σ_D становится бесконечно большим.

Однако вероятность (скорость) аннигиляции (λ_D) позитрона стремится к конечному пределу:

$$\lambda_D = \sigma_D V n_e = \pi r_0^2 c n_e, \quad (2.23)$$

где n_e – число электронов в единице объема. Таким образом, измеряя время жизни позитронов (τ), величину, обратную скорости аннигиляции, можно получить информацию об электронной плотности в веществе.

Измерение времени жизни позитронов.

Для определения времени жизни позитронов в веществе используется т. н. метод запаздывающих совпадений. Суть метода заключается в измерении скорости счета запаздывающих совпадений между ядерным гамма-квантом (1,28 МэВ), который испускается почти одновременно с позитроном, и аннигиляционным гамма-квантом (0,511 МэВ). Для измерения времени жизни позитронов в веществе обычно используется радиоизотопный источник $^{22}\text{Na}(\beta^+, \gamma)$. Ядерный гамма-квант, соответствующий переходу с первого возбужденного уровня ^{22}Na на основной, возникает вслед за позитронным распадом за время, меньшее, чем 10^{-11} сек и служит реперной нулевой точкой на временной шкале.

При анализе временных распределений, учитывая разрешение установки и аннигиляцию позитронов в источнике используют разложение спектра (рис. 2.12) на сумму экспоненциальных членов, характеризующихся константой распада (скорость аннигиляции λ_i) и относительной интенсивностью I_i :

$$N(t) = \sum_{i=1}^K I_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right). \quad (2.24)$$

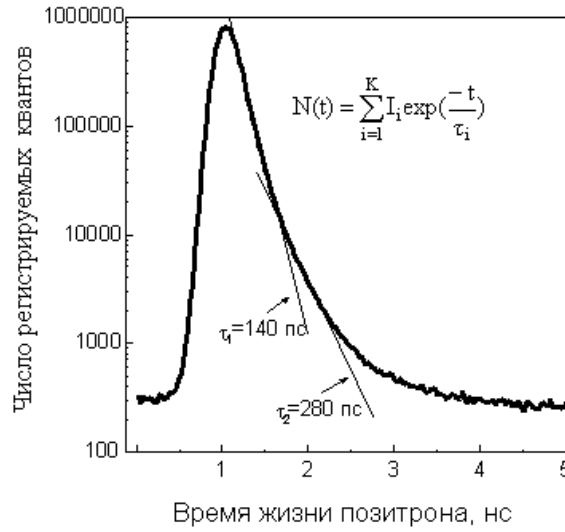


Рис. 2.12. Пример разложения временного спектра гамма-квантов на две составляющие τ_1 и τ_2

Тогда скорость аннигиляции свободных позитронов, аннигилировавших в решетке, и число захваченных атомными дефектами материала будет:

$$\begin{aligned} \frac{dn_b}{dt} &= -(\lambda_b + k)n_b(t); \\ \frac{dn_t}{dt} &= -\lambda_t n_t(t) + kn_b(t), \end{aligned} \quad (2.25)$$

где $n_b(t)$ – число позитронов в кристаллической решетке материала (bulk), $n_t(t)$ – число позитронов, захваченных дефектами (trap), k – скорость захвата позитронов дефектами, λ_b и λ_t – скорость аннигиляции в решетке и скорость аннигиляции в дефекте, соответственно. Полученные таким образом времена жизни и соответствующие им интенсивности позволяют определить тип дефекта и его концентрацию:

$$k = \mu C_t = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_t} \right), \quad (2.26)$$

где k – скорость захвата, μ – коэффициент захвата дефектами, C_t – концентрация дефекта, τ_b и τ_t – времена жизни, обратные скорости аннигиляции.

Анализ затрудняется, если во временном распределении имеются компоненты с близкими константами распада или с очень короткими временами жизни. В этом случае компоненты могут представлять совокупность неразличимых экспериментально вкладов от аннигиляции позитронов в различных состояниях. Все это затрудняет придание физического смысла каждой компоненте времени жизни позитронов. Поэтому для интерпретации экспериментальных результатов следует привлекать

данные, полученные независимыми способами. Ширина на половине высоты приборной функции (временного спектра позитронов) для большинства современных установок лежит в диапазоне 0,2÷0,3 нс.

Время жизни позитронов в веществе зависит от пространственного распределения плотности электронов в районе аннигиляции. В зависимости от размера поры, находящейся в веществе, время жизни позитрона меняется как:

$$\tau = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right)^{-1}, \quad (2.27)$$

где R – радиус поры, ΔR – толщина электронного слоя ($\sim 0,166$ нм). Таким образом, измерение времени жизни позитронов позволяет получить информацию об уровне дефектности вещества.

Измерение доплеровского уширения аннигиляционной линии.

Метод измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) позволяет получить дополнительную информацию, дающую вклад в решение проблемы интерпретации результатов временного распределения аннигиляции позитронов в материале. Так можно определить вклады валентных и основных электронов в процесс аннигиляции.

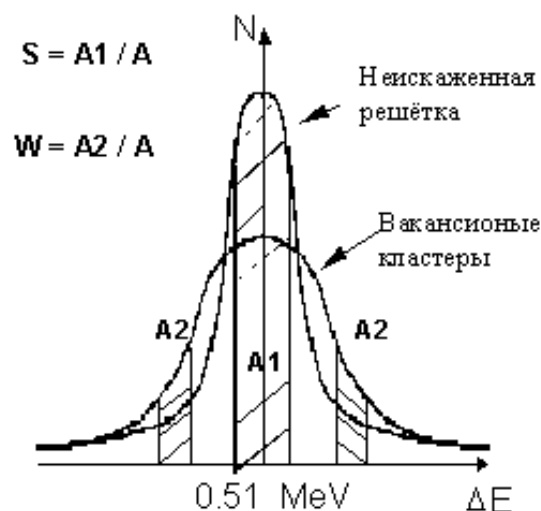


Рис. 2.13. Доплеровское уширение спектральной линии при наличии дефектов кристаллической решетки

Движение центра масс аннигилирующей электрон-позитронной пары с импульсом \mathbf{p} обуславливает доплеровский сдвиг энергии гамма-квантов, максимальная величина которого определяется соотношением: $\Delta E_\gamma \cong \pm \sqrt{(mc^2)cp_x}$, где $mc^2 = 511$ кэВ; p_x – проекция импульса пары на направление наблюдения. Таким образом, доплеровское уширение ан-

нигиляционной линии, также как и угловое распределение аннигиляционных квантов, определяется импульсным распределением электронов. Для измерения энергетического спектра гамма-квантов обычно использовались полупроводниковые кремниевые детекторы, сигналы с которых через зарядово-чувствительный предусилитель с регулируемой полосой пропускания частот регистрируются многоканальным амплитудным анализатором. Энергетическое разрешение детекторов определяли по ширине на половине высоты линии спектра ядерных гамма-квантов от калибровочного источника на основе изотопа натрия – 22. Так как разрешение детектора ($\sim 1,5$ кэВ) соизмеримо с величиной доплеровского сдвига, наблюдаемые изменения формы аннигиляционной линии относительно невелики. Для растяжки линии масштаб шкалы анализатора обычно устанавливают в пределах 50...200 эВ/канал, что составляет около 0,01 % от амплитуды сигнала аннигиляционных гамма-квантов. Вследствие этого к регистрирующей аппаратуре предъявляются весьма жесткие требования по долговременной стабильности коэффициента усиления и "шумовым" характеристикам. С целью уменьшения собственных шумов аппаратуры, «размывающих» амплитуду сигналов с детектора, используют предусилители с охлаждаемым полевым транзистором во входном каскаде. Особые требования накладываются на температурный режим помещений, в которых установлена аппаратура (± 1 град/сутки).

Задача восстановления истинного энергетического спектра гамма-квантов из аппаратурного спектра относится к классу некорректных задач. С помощью метода статистической регуляризации, наиболее развитого для решения некорректных задач, из спектров, измеренных с разрешением 1,3 кэВ удается восстановить вид функции только при наборе 10^6 отсчетов в максимуме спектра. Это неизбежно ведет к большому времени измерения энергетического спектра. Анализ доплеровского уширения аннигиляционной линии осуществляется путем оценки линейных параметров S и W, которые представляют собой отношение центрального пика A_1 и крыльев гауссианы A_2 к площади всего распределения A (рис. 2.13), а также параметра F равному отношению S и W параметров.

2.3.1.3. Экспериментальное оборудование

В наших экспериментах применялся метод измерения времени жизни позитронов и метод доплеровского уширения аннигиляционной линии. работе использовалась аппаратура, предоставленная в порядке совместной работы Фраунгоферовским институтом неразрушающих методов контроля, г. Саарбрюкен, Германия.

Источником позитронов служит радиоактивный изотоп $^{22}\text{Na}(\beta^+, \gamma)$ с активностью 26,7 мкКюри и энергией позитронов до 500 кэВ. Количе-

ство событий на каждый спектр составляет не менее 4×10^6 . Установка для измерения временных распределений аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии (рис. 2.14) собрана на основе блоков фирмы «ORTEC».

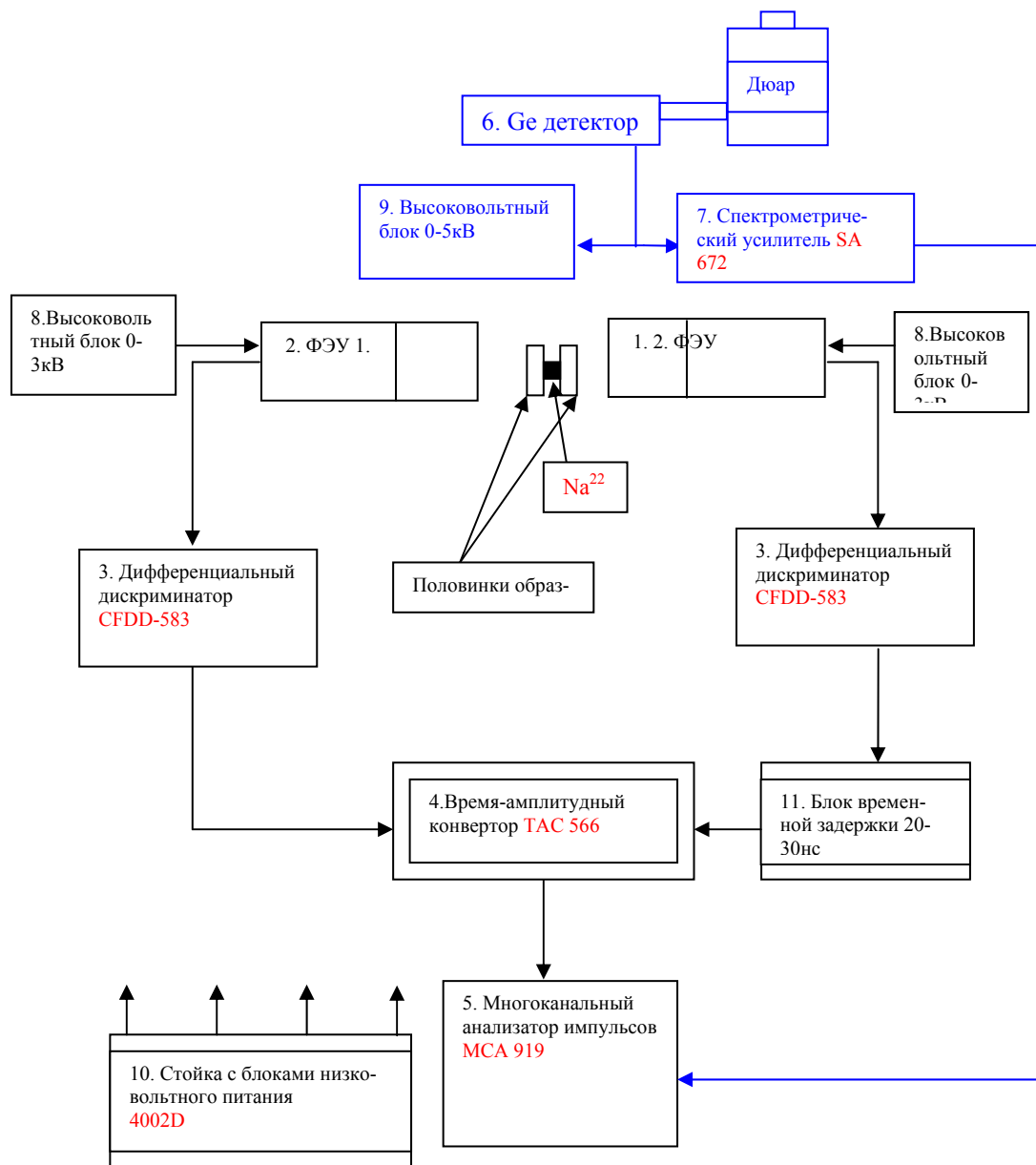


Рис. 2.14. Блок-схема установки для измерения временных распределений времени жизни позитронов и измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии.

1. Сцинтиллятор. 2. ФЭУ. Philips 2020. 3 Дифференциальный дискриминатор.
4. Время-амплитудный конвертер. 5. Многоканальный анализатор импульсов.
6. Ge-детектор. 7. Спектрометрический усилитель SA 672. 8. Высоковольтный блок 0...3 кВ. 9. Высоковольтный блок 0...5 кВ. 10. Стойка с блоками низковольтного питания 4002D. 11. Блок временной задержки 20...30 нс Delay 425A

Схема измерения временных распределений представляет собой быстро-быструю схему совпадений. Детекторы состоят из пластиковых сцинтилляторов (1), смонтированных с «быстрыми» ФЭУ (2). «Энергетические окна» в быстрых дискриминаторах (3) подбираются таким образом, чтобы один пропускал сигнал регистрации рождения позитрона из источника $^{22}\text{Na}(\beta^+, \gamma)$, т. е. испускание гамма-кванта с энергией 1,28 МэВ, а другой – от регистрации аннигиляционного гамма-кванта с энергией 0,511 МэВ, вызванного аннигиляцией позитрона в образце. Сигналы с дискриминаторов поступают на время-амплитудный конвертер (4).

Выходной сигнал с время-амплитудного конвертера пропорционален временному интервалу между временными сигналами «старт» и «стоп» и поступает на многоканальный анализатор импульсов (5). Временное разрешение измерительной системы (FWHM) составляет около 240 пс. Для измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии использовался германиевый детектор (6), сигналы с которого через усилитель (7) поступают на многоканальный анализатор импульсов (5).

При анализе временных распределений аннигиляции позитронов использовались программы POSITRONFIT и «Data acquisition and analysis of positron annihilation spectra» версии 2.45, позволяющие учитывать функцию разрешения установки, а также аннигиляцию позитронов в материале источника.

Компонента спектра со скоростью распада λ_j записывается в виде:

$$N_j(t) = \frac{1}{2} I_j \exp[-\lambda_j (t - T_0 - \frac{1}{4} \lambda_j \sigma^2)] [1 - \text{erf}\{\frac{1}{2} \lambda_j \sigma - (t - T_0) / \sigma\}], \quad (2.28)$$

где T_0 – нулевой канал, I_j / λ_j – интенсивность компоненты, σ – стандартное отклонение, полученное при измерении ширины на полувысоте кривой мгновенных совпадений, равной $2(\ln 2)^{1/2} \sigma$.

Среднее по ширине одного канала находится интегрированием $N_j(t)$ по этой ширине. При этом теоретическое значение количества отчетов в i – канале:

$$N_{ji} = \exp[-\lambda_j (t_i - T_0 - \frac{1}{4} \lambda_j \sigma^2)] [1 - \text{erf}\{\frac{1}{2} \lambda_j \sigma - (t_i - T_0) / \sigma\}], \quad (2.29)$$

где t_i – значение переменной t на границе между $(i-1)$ и i каналами. Выражение, описывающее измеренное временное распределение с K временами жизни позитронов и фоном B :

$$f_i^T = B + \sum_{j=1}^K N_{ji}. \quad (2.30)$$

Поправка на источник вводится вычитанием из экспериментального распределения соответствующего спектра в материале источника с веществом:

$$f_i^s = C \sum_{j=1}^{K_s} N_{ji}^s . \quad (2.31)$$

Параметры, которые рассчитываются при обработке временных распределений: $\lambda_j, T_0, I_j/\lambda_j, B$. При обработке спектра минимизируется выражение:

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{f_i^{\text{ЭКСП}}} (f_i^{\text{ЭКСП}} - f_i^T)^2 . \quad (2.32)$$

2.3.2. Применение методов электронной, оптической и термоволновой микроскопии для исследования поверхности систем металл-водород

Все рассмотренные нами методы анализа чрезвычайно чувствительны к состоянию поверхности исследуемых материалов. От рельефа поверхности зависит разрешение по глубине и форма ЭС ядерно-физических методов анализа водорода (особенно для «касательной» геометрии), положение пиков в спектре ТСД и скорость распыления при анализе методом ВИМС. Поэтому любое воздействие, способное существенно менять рельеф поверхности, влияет на результаты исследований. На рельеф поверхности влияет и внедрение водорода. Известно, что внедрение примеси Н путем электролиза, из газовой фазы (методом Сиверса) или имплантацией приводит к росту внутреннего напряжения материала и созданию значительного числа дефектов. Проблемы водородного охрупчивания и трещинообразования широко представлены в современной литературе. Для всех упомянутых способов насыщения водородом конечной стадией при больших дозах его накопления является разрушение поверхностного слоя металла. В зависимости от физико-химических свойств материала и параметров внедрения на поверхности образуются либо трещины, направленные в глубину материала (характерные для электрохимических способов внедрения), пузыри (блистеры) или отшелушенные области металла (флекинг), (характерные для ионной имплантации). Для гидридообразующих материалов характерны пластинчатые выделения гидридов, иногда на поверхности металла можно встретить кратерообразные углубления.

Перед анализом систем металл-водород ядерно-физическими и атомными методами мы проводили исследование рельефа поверхности с помощью электронной, оптической и термоволновой микроскопии. Результаты этих измерений учитывались при анализе данных о распределении водорода и дефектов, полученных ядерно-физическими и атомными методами.

Аппаратура. Исследование дефектов, образованных водородом на поверхности образцов, осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-100У с разрешением на уровне 0,05 мкм, металлографического микроскопа РВ-21 и микроинтерферометр Линника МИИ-4. Рельеф поверхности с помощью РЭМ исследовали при угле наклона поверхности образца по отношению к направлению электронного пучка 35...40 градусов.

Микроинтерферометр имеет увеличение при визуальном наблюдении 530, при фотографировании – 260. Форма и расстояние между интерференционными полосами определяется длиной волны источника света (измерения ведутся в белом свете или используется зеленый или желтый светофильтры) и рельефом поверхности. При правильной настройке микроинтерферометра в его поле зрения видны одновременно исследуемая поверхность и интерференционные полосы, изогнутые в местах, где проходит граница раздела зерен металла. В идеальном случае, когда рассматривается линейный участок границы между зернами с плоской поверхностью, можно провести калибровку для определения глубины границы раздела. Для этого интерференционные полосы ориентируются перпендикулярно границе раздела и определяется, на какую долю интервала изгибается полоса в месте прохождения границы раздела. При работе в белом свете глубина определяется по формуле:

$$H = 0,27\Delta N, \quad (2.33)$$

при работе с монохроматическим светом: $H = 0,5\Delta N$,

здесь H – глубина впадины, ΔN – величина изгиба в долях интервала, λ – длина волны (525 нм для зеленого, 585 нм для желтого света). Так, например, высота неровности на поверхности 0,27 мкм вызовет искривление полосы в поле зрения микроинтерферометра (в белом свете) на величину одного интервала между полосами.

Используя возможности термоволновой микроскопии, были получены данные о дефектности в объеме насыщенного водородом металла. Функциональная схема термоволнового микроскопа представлена на рис. 2.15.

Лазерный луч, управляемый оптической сканирующей системой, фокусируется на поверхности образца. Эта же оптическая система собирает инфракрасное излучение с поверхности образца и передает его к инфракрасному детектору. Оптическая сканирующая система, управляющая лазерным лучом, позволяет сканировать площадь до 5 мм². Электрический сигнал от ИК-детектора передается двухканальному усилителю для измерения амплитуды и фазы тепловой волны. Устройства излучения и сбора тепловых сигналов смонтированы в небольшом

подвижном устройстве, соединенном кабелем с оборудованием контроля и управления. Тепловой поток модулируемого луча лазера распространяется по поверхности материала.

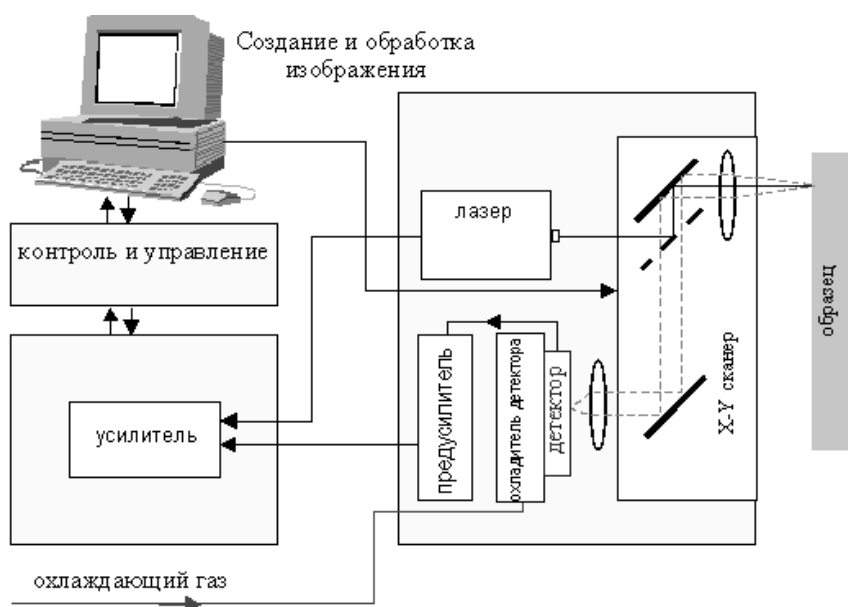


Рис. 2.15. Функциональная схема термоволнового микроскопа

Измеренный сигнал включает информацию об оптических и термических свойствах материала: поглощение лазерного излучения, теплопроводность, коэффициент излучения, причем последний фактор оказывает доминирующее влияние на получаемое изображение. По этой причине, оборудование позволяет измерять отраженный лазерный свет параллельно с инфракрасным излучением поверхности.

Пространственное разрешение ограничено размерами пятна на поверхности сфокусированного лазерного луча и шириной шага сканирования. Минимальный диаметр пятна составляет 6 мкм, что близко к физическому пределу 2 мкм, определяемого длиной волны. Ширина шага сканирования была выбрана 1 мкм. Разрешающая способность установки в среднем составляет 2...3 мкм. Измерения проводили на термоволновом микроскопе «Аладдин» в Фраунгоферовском институте неразрушающих методов контроля (Саарбрюкен, Германия). С помощью программного обеспечения «Диада» были созданы томограммы исследуемых образцов.

Изменение термо-физических свойств материала (теплопроводности, теплоемкости и плотности) приводит к изменению распространения тепловой волны. В свою очередь изменение распространения тепловых волн приводит к изменению поверхностной температуры материала. Измеряя тепловое излучение, испускаемое поверхностью материала, со-

бирается информация о тепловых свойствах материала, его микроструктуры и дефектах. Упрощенно распространение тепловой волны можно описать законами физической диффузии.

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\rho C_v}{k} \frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (2.34)$$

где $T(z, t)$ температура во время t и на глубине z , k – теплопроводность, ρ – плотность, C_v – теплоемкость.

Приблизительный уровень глубины проникновения тепловой волны (μ), объединяет влияние свойств материала (плотности, теплопроводности и теплоемкости) и частоты.

$$\mu = [2k / (\omega \rho C_v)]^{1/2}, \quad (2.35)$$

где ω – круговая частота. Обычный уровень μ (при частоте 1 Гц) находится в диапазоне нескольких миллиметров для металлов, для неметаллических материалов глубина проникновения снижается.

2.3.3. Метод акустической эмиссии

Активно развивающийся с начала 70-х годов неразрушающий метод акустической эмиссии (АЭ) в последнее время нашел широкое применение в промышленности и научных исследованиях благодаря значительному прогрессу в области электронной и вычислительной техники, а также в области фундаментальных исследований физики прочности материалов. Регистрация сигналов АЭ, определение параметров и координат источников сигналов АЭ позволяет на ранних стадиях структурных изменений контролировать скорость накопления дефектов в материалах и оценивать степень опасности разрушения металлических конструкций.

Наряду с методом внутреннего трения, методом измерения скорости звука, методами ультразвуковой дефектоскопии метод АЭ можно использовать для анализа систем металл-водород.

2.3.3.1. Физическая природа и характеристики сигналов АЭ

Акустическая эмиссия представляет собой излучение упругих волн, возникающих в процессе разрушения или перестройки внутренней структуры твердого тела. Акустическая эмиссия сопровождает все стадии разрушения материала и не регистрируется только в отдельных случаях, например, при микропластической деформации в повторных нагружениях (эффект Кайзера). Хорошо известно, что параметры сигналов акустической эмиссии связаны с характеристиками протекающих в твердом теле процессов и механическими свойствами этих материалов. Это позволяет по параметрам акустической эмиссии определять ха-

рактеристики физических процессов, проходящих в материале. Эти сигналы появляются при воздействии на исследуемый объект внешней силы, приводящей к его пластической деформации или разрушению. В этом заключается принципиальная разница между акустической эмиссией и применением иных акустических методов контроля (измерение декремента затухания и дисперсии, измерения скорости распространения упругих волн и акустического ЯМР) в которых первичное возбуждение не должно приводить к необратимым последствиям. В последнее время методы акустической эмиссии все чаще используются для изучения динамики дефектообразования в металлических конструкциях, содержащих примеси водорода. В первую очередь, это связано с тем, что водород существенно меняет механические характеристики материала, при этом, сигналы АЭ также меняют свои параметры (причем, чаще всего, в сторону увеличения интенсивности этих сигналов).

В исследованиях используется два способа передачи колебаний от поверхности образца к датчику сигналов АЭ (преобразователю энергии) – контактная и бесконтактная. В первом случае используются пьезопреобразователи, во втором – интерференционные лазерные методики передачи колебаний или методики мессбауровской спектроскопии, использующие колебания гамма-источника вместе с исследуемым объектом.

Регистрируемые после некоторого воздействия на металлические конструкции сигналы АЭ производит не сам движущийся в решетке водород, а возникающие в результате механических нагрузок дефекты и комплексы дефектов, в образовании которых водород играет существенную роль. Вопросы природы возникновения сигналов АЭ были достаточно подробно изложены в монографии В.М. Баранова, материалы которой (с необходимыми добавлениями) лежат в основе этого раздела. Поскольку реальный материал не является гомогенным, возникающие в нем локальные механические напряжения могут намного превышать средние значения, что приводит к образованию плоскостей скольжения до того, как процесс разрушения охватывает весь образец. Вследствие этого возникают локальные динамические явления, такие как движение дислокаций, внутризеренное скольжение и распространение трещин. Область деформации, через релаксацию, как правило, частично снижающую напряжения, переходит в новое состояние равновесия, и поскольку переход носит импульсный характер, возникает колебательный процесс, охватывающий зону перераспределения напряжений. Форма распространяющейся волны напряжений зависит от освобождающейся энергии (это функция таких параметров, как размер зоны движения, локальное поле напряжений до начала процесса, поверхностная энергия и упругие свойства материала) и акустических свойств импульсивно

разгружающейся зоны. Если длина возникающих упругих волн или величина зоны движения сравнимы по величине с размерами тела, колебаниям подвергается целое тело либо его макроскопическая часть. Частотный спектр возникающих акустических сигналов в значительной степени зависит от геометрии и механических характеристик образца и имеет характерные пики на частотах, совпадающих с собственными частотами системы образец – датчик. Многочисленными исследованиями установлено, что акустическая эмиссия проявляется в виде: а) «непрерывной эмиссии» – непрерывно следующих одна за другой всплески (шума) малой амплитуды с широким частотным спектром; б) эмиссии взрывного типа – импульсов сравнительно большой амплитуды с интенсивной низкочастотной составляющей спектра.

Непрерывная АЭ связывается большинством исследователей с пластической деформацией металлов. Двойникование, переориентация зерен, мартенситные превращения, дислокации являются причиной эмиссии этого типа. Установлено, что эмиссия, возникающая в начале пластической деформации, достигает максимальной скорости при пластическом течении материала. Интенсивность эмиссии (количество сигналов в единицу времени) зависит от скорости деформации, возрастая с ее увеличением. Минимальный сигнал, который может быть зарегистрирован, есть результат события, включающего движение 5...150 дислокаций. Чем больше анизотропия структуры, тем выше амплитуда сигналов непрерывной эмиссии.

Показано, что столкновение и последующая аннигиляция дислокаций противоположного знака сопровождаются излучением звуковых импульсов. Это излучение состоит из двух частей. Первая обусловлена нестационарным характером движения дислокаций, и ее интенсивность определяется величиной ускорения в моменты времени, предшествующие столкновению. Вторая часть представляет собой звуковой импульс, возникающий в момент столкновения. Амплитуда этого импульса зависит от значения относительной скорости дислокаций. Как правило, более интенсивная акустическая эмиссия проявляется в прочных хрупких материалах, обладающих более высокими энергиями, связанными с дислокационными скоплениями и отрывами их от точек закрепления. Акустические сигналы, излучаемые хрупкими материалами при пластическом течении, имеют характер более редких импульсов большей амплитуды, чем у более мягких материалов. Это позволяет с помощью акустической эмиссии обнаруживать развивающееся охрупчивание, например, при деформационном старении, а также радиационное охрупчивание. Однородность материала существенно влияет на акустические эффекты в материале. Присутствие включений, второй фазы или

комбинация различных материалов может привести к существенным различиям по сравнению с однофазным материалом.

Непрерывная акустическая эмиссия, чаще всего, используется для: определения уровня напряжений, ранее перенесенных материалом, и остаточных напряжений; изучения влияния термообработки и других видов поверхностной обработки на структуру материала; обнаружения фазовых превращений; исследования релаксации напряжений и нестационарной ползучести материалов. Не исключено применение непрерывной акустической эмиссии для решения других исследовательских задач. Например, в работе П. Хаттона (Hutton P.A. Acoustic emission in metals as an NDT tool. Material Evaluation/ 1968. V. 26. № 7. P. 125–129) показано, что окисный поверхностный слой при нагружении образца может производить шум, сходный с акустической эмиссией, наблюдаемой при пластической деформации основного материала. Отсюда следует возможность изучения прочности поверхностных защитных слоев – оксидных и т. п. пленок естественного и искусственного происхождения.

Частотный спектр сигналов непрерывной акустической эмиссии весьма широк. Отмечались составляющие непрерывной эмиссии с частотами до 30 МГц. Нижняя граница спектра трудно поддается определению из-за вибраций и низкочастотного шума испытательных установок. Частота максимума излучения при пластической деформации изменяется в процессе деформации от 3...7 кГц в начале нагружения до 15...30 кГц в конце.

Эмиссия взрывного типа характеризуется большой амплитудой (на 10–14 порядков большей энергией вспышки, чем непрерывная эмиссия) и сравнительно низкочастотным спектром. Взрывная эмиссия сопровождает процессы, связанные с макроскопическими дефектами, зарождением и распространением трещин, и поэтому позволяет прогнозировать разрушение конструкций. Сигналы эмиссии взрывного типа аperiodичны по своему происхождению, однако, по мере распространения в объекте трансформируются, приобретая осциллирующий характер.

Частотный спектр взрывной эмиссии имеет более интенсивные низкочастотные составляющие, чем у непрерывной эмиссии. Однако регистрация их обычно затруднена из-за окружающих акустических шумов. Поэтому для наблюдения взрывной эмиссии обычно определяют «частотное окно», в котором отчетливо проявляются высокочастотные составляющие взрывной эмиссии. Для углеродистой стали, например, вязкому разрушению соответствует максимум излучения в области 40...50 кГц, при хрупком разрушении частоты составляют 200...300 кГц и более.

Характеристики сигналов АЭ. Основными характеристиками сигналов АЭ являются: количество сигналов АЭ в секунду; пиковая

амплитуда импульса; энергия сигнала АЭ; характеристики формы импульса (длительность импульса, время нарастания и спада амплитуды и др.). Длительность импульсов при акустической эмиссии находится в диапазоне $10^{-8} \dots 10^{-4}$ с; энергия отдельных импульсов $10^{-9} \dots 10^{-5}$ Дж. Смещение колебаний поверхности образца за счет АЭ составляет от 10^{-14} до 10^{-7} м. Частотный диапазон АЭ простирается от области слышимости до сотен мегагерц.

Получаемые в ходе измерений значения параметров АЭ определяются свойствами испытуемого объекта (образца, конструкции), внешними условиями (температура, напряжение) и характеристиками регистрирующей аппаратуры. Проводится достаточно активная работа с целью связать частотный спектр эмиссии и форму волн с энергетическими характеристиками возникающих и развивающихся трещин. Тщательное исследование показало, что для продольных компонент деформации, вызываемой отдельной вспышкой в алюминии, энергия составляет около 25 МэВ, для поперечных 4000 МэВ. Амплитуды деформации при этом составили 2×10^{-9} и 2×10^{-8} м, соответственно. Амплитуда сигналов в 30 раз превосходила шумы регистрирующей аппаратуры.

2.3.3.2. Техника измерения сигналов акустической эмиссии при пластической деформации (статические измерения)

Метод акустической эмиссии (АЭ) успешно применяется при механических испытаниях металлов как для исследования процессов пластической деформации, в рассмотренных выше примерах, так и при образовании и росте трещин. Это представляет особый интерес для изучения материалов, содержащих большие концентрации водорода. К настоящему времени в ряде работ изучали связь параметров АЭ с деформацией в условиях насыщения водородом, однако пока эти данные не привели к разработке методов количественного описания наблюдаемых эффектов, поскольку результаты исследований в значительной степени зависят от методики измерений, характеристик регистрирующей аппаратуры и исследуемых материалов.

Измерение акустикой эмиссии в лабораторных условиях проводят при следующих вариантах использования контролируемых механических нагрузок: длительном измерении сигналов АЭ при стационарном действии приложенной силы (статическая нагрузка), равномерном постепенном растяжении или сжатии образца (до его разрушения) или при циклическом нагружении (динамические испытания). Забильский В.В. и Ильина С.Г. методом АЭ исследовали влияние электролитического наводороживания на характеристики трещинообразования в феррито-перлитной стали, предназначенной для производства газо- и нефтепро-

водных труб высокого давления. Регистрацию АЭ осуществляли в диапазоне частот 160...350 кГц. Несмотря на высокое количество вводимого водорода (16,2 см³ на 100 г металла), разрушение сопровождается значительной пластической деформацией. Одновременно были проведены сравнительные механические испытания гладких разрывных образцов на растяжение. Влияние водорода на АЭ состоит в уменьшении амплитуды дискретных импульсов и исчезновении максимума непрерывной АЭ. Полученный результат (ослабление интенсивности АЭ) вызывает значительный интерес, поскольку в случае водородного охрупчивания высокопрочных сталей наблюдается обратная картина, а именно, насыщение водородом приводит к усилению сигналов АЭ, что связано с развитием множественного микрорастрескивания.

Имеется несколько теоретических работ, в которых проведен расчет корреляции размеров трещин и параметров АЭ при монотонном нагружении. Под действием монотонно возрастающего поперечного напряжения, симметричного относительно плоскости размещения трещины, будет происходить ее скачкообразное развитие. Каждый такой скачок сопровождается упругой разгрузкой материала около поверхности трещины и вызывает появление сигналов АЭ взрывного типа, обладающих большой амплитудой. Теории показали, что амплитуда сигнала АЭ связана линейной зависимостью с длиной трещины.

Особенности акустической эмиссии при изучении акустико-эмиссионных характеристик материалов при циклическом нагружении рассмотрены в работе Похмурского В.И. Отмечается, что особенностью АЭ при циклическом нагружении металлов является то, что источником сигналов одновременно являются структурные, фазовые и иные превращения. АЭ может наблюдаться на разных этапах повторного нагружения, однако уровень сигналов существенно снижается по сравнению с первым нагружением. Метод связан с преодолением ряда трудностей: прежде всего это касается шума испытательных машин. На основе всестороннего обсуждения целесообразности применения метода АЭ для обнаружения и оценки усталостных трещин сделан вывод, что по зависимости суммарной эмиссии и интенсивности сигналов от числа циклов нагружения можно судить о процессе накопления усталостных повреждений и зарождения микротрещин при циклическом нагружении. Однако данные о влиянии водорода на характеристики сигналов АЭ при циклических нагрузках отсутствуют.

Статические испытания. Примером использования методики статического нагружения служит работа Кондратьева А.И. и др. («О применении метода АЭ для контроля качества покрытий при электроискровом легировании»), в которой метод АЭ применяется для оценки качества по-

крытий при электроискровом легировании стали. Эксперименты показали, что каждое покрытие имеет специфический характер сигналов АЭ. Отмечено, что при снятии нагрузки и повторном нагружении до прежнего уровня АЭ эмиссии не наблюдается, т. е. эффект Кайзера соблюдается.

Показано, что интенсивность акустической эмиссии непрерывно возрастает в пластичном материале при постоянной нагрузке, вызывающей ползучесть, вплоть до разрушения образца. Наблюдалась так называемая заторможенная эмиссия (эмиссия при постоянном напряжении). Экспериментальное исследование бериллия при комнатной температуре показало, что скорость регистрации сигналов акустической эмиссии N при постоянном напряжении описывается соотношением

$$N = Dt^M \exp(B\sigma), \quad (2.36)$$

где D , B и M – константы; t – время; σ – приложенное растягивающее напряжение.

Акустическая эмиссия при ползучести сжатия олова, свинца, меди и дюралюминия исследовалась авторами работы: Баранов В.М., Лавейкин Л.И., Набойченко К.В. «Методика исследования акустической эмиссии в процессе ползучести при сжатии» (в. кн. VIII Всесоюзн. Акуст. Конф. Рефераты докладов. Т. 1. М. 1973. С. 147–148). Сигналы эмиссии обнаружены для всех исследованных материалов, как в момент нагружения, так и в процессе ползучести. Зависимость количества зарегистрированных импульсов от приложенного напряжения в момент нагружения различна для разных материалов. Как показал анализ публикаций, несмотря на то, что установлено сильное влияние водорода на процессы разрушения металлов, АЭ при статических испытаниях титана и нержавеющей стали до настоящего времени не была исследована.

Наши исследования посвящены проблеме накопления и ликвидации дефектов в нержавеющей стали и титане при электролитическом насыщении в поле статических механических напряжений.

Экспериментальное оборудование. Для диагностики акустических сигналов применяли широкополосную систему, разработанную в Фраунгоферовском институте неразрушающих методов контроля (Германия). Спектрометр включал широкополосный датчик АЭ (MAS-3), настроенный на регистрацию сигналов с частотой от 20 кГц до 2 МГц. Датчик обладает температурной стабильностью сигналов до 5000С. Стандартный предусилитель сигналов (АЕ 3201А) работает с усилением 40 или 60 дВ. Наименьшее искажение усиливаемых акустических сигналов в диапазоне частот от 10 кГц до 2 МГц. Усилитель (3204) низкочастотного ультразвука позволяет менять усиление ступенчато (через 10 дБ) от 0 до 30 дБ. Порог регистрации сигнала можно регулировать

от 0 до 5000 мВ с шагом 5 мВ. Накопление и обработка информации осуществляется с помощью программы SEK-Mashin на базе 486 процессора в среде MS Windows 3.1. Программа позволяет получать следующие данные: зависимость числа импульсов, превышающих установленный порог регистрации, от времени измерения (с сохранением информации о времени измерения до 72 мин); длительность сигнала; энергию звукового сигнала; амплитуду сигнала. Одновременно, через заданный интервал времени (0,1 с), система позволяла измерять и заносить в память компьютера разность потенциалов между катодом и анодом при электролитическом наводороживании.

Было сконструировано малогабаритное механическое устройство, позволяющее проводить измерение сигналов АЭ в процессе электролитического насыщения металлических образцов водородом. При этом металлические элементы устройства не контактировали с раствором электролита и имели нулевой потенциал относительно катода. Устройство позволяло, не прерывая режима измерения, облучать образцы рентгеновскими лучами при контролируемой статической нагрузке (растяжение с предельной нагрузкой до 10000 Н).

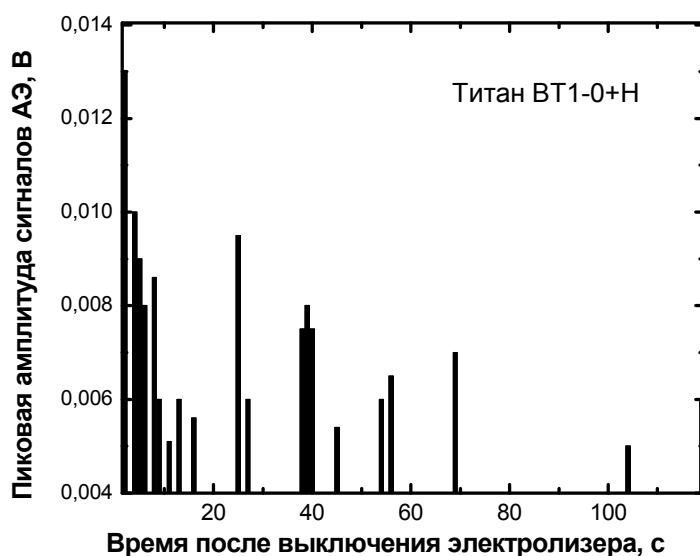


Рис. 2.16. Акустическая эмиссия титана, насыщенного водородом из раствора $LiOH+H_2O$ в течение 4 часов при токе $0,5 A/cm^2$. Насыщение и измерение сигналов АЭ проводили при статической нагрузке (деформация 5 %)

Плоские образцы толщиной 2 мм из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титана ВТ1-0, имеющие размер шейки $6 \times 45 \text{ мм}^2$, размещали в устройство для растяжения и осуществляли пластическую деформацию. Точность измерения относительного удлинения шейки об-

разца $\Delta l = \pm 0,05$ мм. Режимы подготовки образцов перед измерением не отличались от тех, которые указаны в разделе диссертации. Датчик АЭ крепился непосредственно к образцу через слой специальной смазки, а измерение проводили в статическом режиме нагружения, через 2...3 с после прекращения деформации. При любой величине деформации, вплоть до разрыва, энергия и амплитуда сигналов АЭ при релаксации (в пределах ошибки) не превышала уровень фоновых импульсов, измеряемых без деформации. Измерения АЭ проводили после выключения электролизера, в ином случае не было возможности выделить полезный сигнал на фоне «кипящего» электролита.

В качестве примера приведем результаты исследований сигналов АЭ в насыщенном водородом титане и стали сразу после выключения электролизера. Результаты измерений показаны на рис. 2.16, 2.17. Прекращение электролиза сопровождается сигналами АЭ, связанными с релаксационными процессами, включающими движение дефектов, стимулированное водородом. Амплитуда сигналов постепенно снижается и приблизительно через минуту достигает уровня фоновых импульсов.

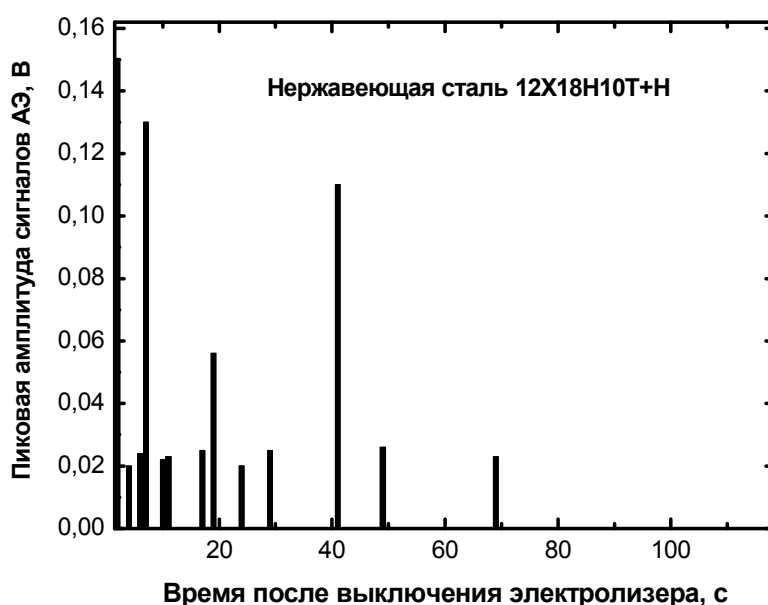


Рис. 2.17. Акустическая нержавеющая стали, насыщенной водородом из раствора $LiOH+H_2O$ в течение 4 часов при токе $0,5$ А/см². Насыщение и измерение сигналов АЭ проводили при статической нагрузке (деформация 5 %)

Эксперимент проводили при двух вариантах расположения детектора АЭ. В первом случае, образец вынимали вместе с растягивающим устройством из электролита и проводили измерение АЭ – детектор крепился через улучшающую акустический контакт смазку, непосред-

ственно на образце. Во втором случае, датчик крепили к растяжному устройству, и образец во время измерения оставался в электролите. Принципиально результаты этих измерений не отличаются, но за счет отдаленности детектора от источника АЭ (образца) амплитуда сигналов во втором случае значительно ниже. Акустической эмиссии, без наводороживания таких же образцов титана и нержавеющей стали или без стационарной нагрузки, не наблюдали. Результат объясняется более интенсивным характером протекания релаксационных процессов в металле, стимулированных движущимся водородом.

2.3.3.3. Техника измерений сигналов акустической эмиссии при электролитическом насыщении металлов водородом

Процесс наводороживания металлов сопровождается образованием дефектной структуры, созданием напряжений в решетке металла, появлением микро- и макротрещин как на поверхности, так и в объеме материала. Формирование структурных нарушений сопровождается акустическими колебаниями решетки металла. Наибольший интерес вызывают исследования, в которых рассматривается связь между характеристиками процессов накопления водородных дефектов и сопровождающими этот процесс импульсами акустической эмиссии. Хорошо известна серия работ Гольцова В.А. с соавторами, посвященных изучению флокеобразования в сталях при наводороживании. Сложность регистрации акустических импульсов при электролизе заключается в наличии интенсивных фоновых импульсов, возникающих в электролите в процессе образования, движения и разрыва газовых пузырей, возникающих на катоде и аноде. С разной степенью интенсивности эти сигналы охватывают частотный диапазон от единиц Гц до десятков мегагерц. Основным способом снижения уровня фоновых сигналов является выбор диапазона регистрации с пониженным уровнем шумов (как правило, регистрация осуществляется на высоких частотах).

Исследования акустической эмиссии при коррозионном растрескивании, сопровождающемся шумами кипящей жидкости, проведены в работе Хартбоувера (Hartbower C.E., Gerberich W.W., Crimmins P.P. Monitoring subcritical crack growth by detection of elastic stress waves. *Welding Research, Supplement*, 1968, v. 47, № 1, P. 1–18). Сигналы пьезодатчика усиливались усилителем, выбор полосы пропускания которого обусловлен необходимостью подавления шумов кипения жидкости, имеющих интенсивные составляющие с частотами ниже 40 кГц. Авторы исследовали надрезанные образцы малоуглеродистой низколегированной стали, подвергавшиеся воздействию статической нагрузки в условиях, когда возможно водородное охрупчивание материала образцов.

Водород в образец вводился посредством осуществления процесса электрохимического выделения и фиксировался в нем с помощью кадмиевого покрытия. Авторы этих работ признают, что не удается полностью подавить шумы кипения жидкости и сигналы фоновых импульсов при электролитическом насыщении металлов водородом.

Техника измерений. Значительный интерес представляет исследование механизмов формирования сигналов АЭ при электролизе и возбуждение АЭ в образцах со слоистой структурой в зависимости от плотности тока электролиза. Установка для исследований включает электролитическую ячейку, конструкция которой представлена на рис. 5.11 и спектрометр сигналов АЭ. Для исследования скорости счета сигналов, превышающих заданный амплитудный уровень и энергетического анализа использовался спектрометр, описанный в разделе 5.4.2. Сигналы АЭ регистрировались пьезодатчиком с резонансной частотой 214 кГц. Селективный усилитель SMV-11 с шириной пропускания 9 кГц был настроен на ту же частоту. Наши исследования, а также данные других авторов показали, что на этих частотах интенсивность шумов, создаваемых пузырьками электролита ниже уровня сигналов АЭ вызванной формированием структурных разрушений образцов.

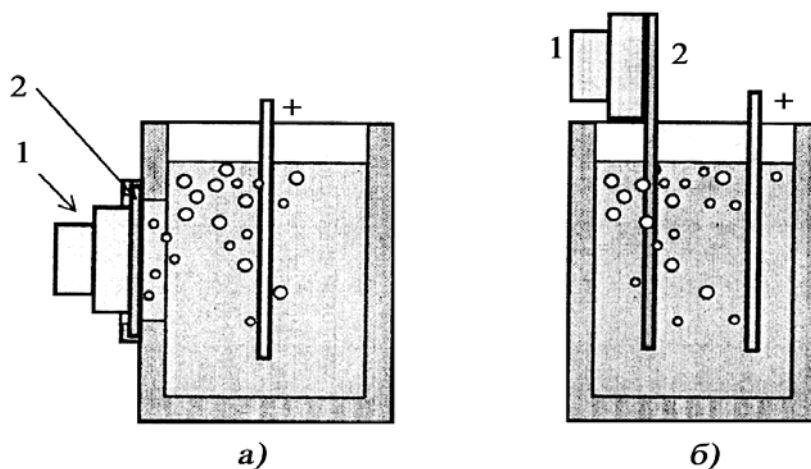


Рис. 2. 18. Схема электролитической ячейки для изучения параметров сигналов АЭ при катодном насыщении металлов изотопами водорода:

- а) для одностороннего насыщения водородом металлических пластин;
 - б) для насыщения водородом всей поверхности образца.
- 1 – детектор сигналов АЭ; 2 – исследуемый образец

При исследовании слоистых или плоских металлических образцов диаметром больше 30 мм использовалась электролитическая ячейка, показанная на рис. 2.18, а. Образец герметично закрывал собой окно в боковой стенке ячейки. С одной стороны образца, служившего катодом, крепился детектор АЭ, другая сторона насыщалась водородом из рас-

твора электролита. Второй электрод располагался в электролитической ячейке напротив катода.

Исследовались образцы титана и нержавеющей стали толщиной 0,2 мм, покрытых хрупкой полимерной диэлектрической пленкой, обладающей хорошей адгезией. Для создания покрытия поверхность металла со стороны, обратной электролиту, покрывали полосами жидкого полимера шириной около 1 мм на расстоянии 0,5 мм между полосами.

Толщина диэлектрического покрытия составляла около 0,1 мм. Для электролиза был использован 0,1 N кислотный электролит $H_2SO_4 + H_2O$, плотность тока $50 \div 150 \text{ mA/cm}^2$. Растрескивание и отслоение жесткого полимерного покрытия при насыщении образцов водородом проявляется в увеличении выхода АЭ (рис. 2.19) и появлении характерного пика АЭ, появляющегося после 40 – 50 мин после начала электролиза (рис. 2.20).

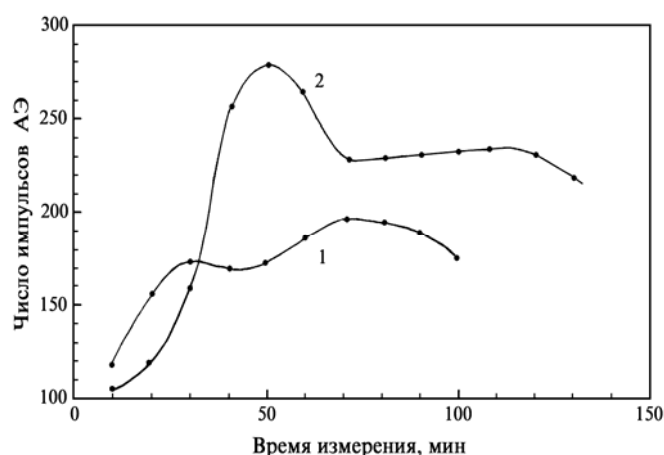


Рис. 2.19. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза (кислотный электролит на H_2O , плотность тока 130 mA/cm^2):
1 – титан с диэлектрическим покрытием; 2 – исходный образец

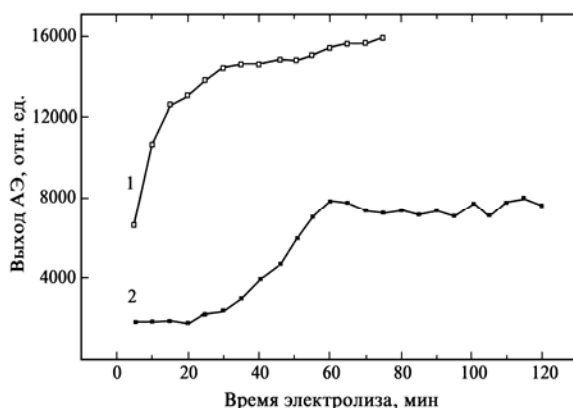


Рис. 2.20. Зависимость выхода АЭ от времени электролитического насыщения нержавеющей стали дейтерием:
1 – исходный образец; 2 – образец с диэлектрическим покрытием

Проведено изучение выхода АЭ при наводороживании образцов, имеющих покрытие в виде титановой пленки толщиной 0,4 мкм, нанесенной на поверхность материала путем магнетронного напыления. Для обеспечения наилучшей адгезии перед напылением поверхность материала подвергали пламенной чистке пучком аргона. На рис. 2.19 показана типичная кривая выхода АЭ при электролизе системы палладий – титан. После ~ 5 минут электролиза наблюдается увеличение скорости счета АЭ, связанное с разрушением титановой пленки. Это подтверждается результатами микроскопического исследования поверхности материалов после наводороживания.

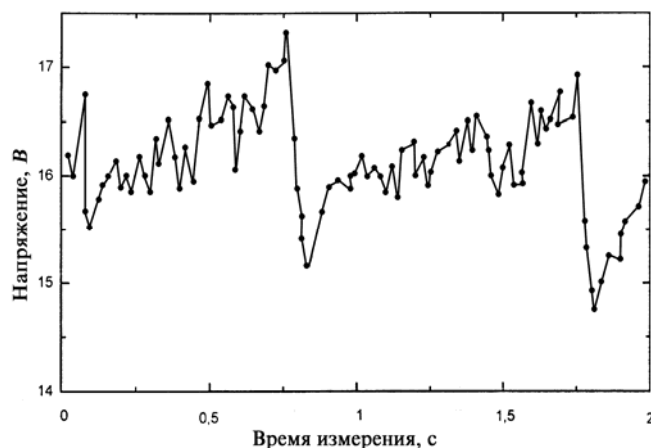


Рис. 2.21. Зависимость выхода АЭ от времени электролиза. Плотность тока 50 мА/см². Образец: Pd, покрытый Ti (0,4 мкм)

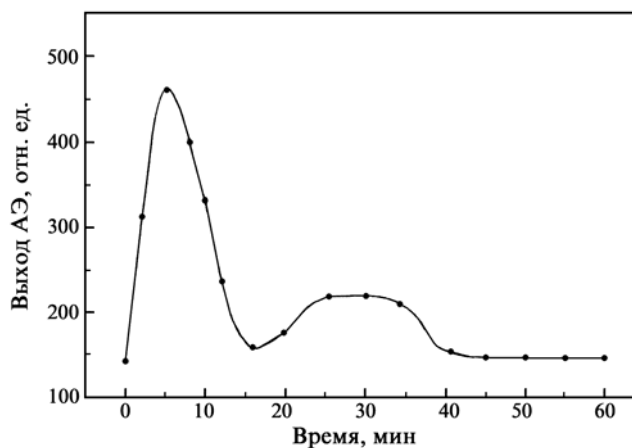


Рис. 2.22. Зависимость напряжения на электролизной ячейке от времени электролиза. Щелочной электролит LiOH (1 N). Плотность тока 2 А/см²

Поведение кривых непосредственно связано с характером протекания процесса насыщения металлов водородом. Наличие сигналов АЭ

при насыщении металлов водородом обусловлено двумя основными механизмами: а) формированием структурных нарушений и дефектов водородного происхождения; б) образованием, отрывом от поверхности металла и выходом пузырьков газа на поверхность электролита. Наиболее интересной частью сигналов являются акустические импульсы, вызванные растрескиванием металла. К сожалению, в чистом виде эти сигналы при электролизе мы наблюдать не можем.

Другая часть интересующих нас сигналов связана с миграцией водорода в металле. Движение водорода в глубину металла происходит под действием градиента концентрации максимальной на поверхности и снижающейся с ростом глубины. Часть водорода в металле жестко связывается с дефектами и образует химические связи с металлом (гидриды) или углеродородные соединения. Растворенный в металле водород имеет слабую связь с решеткой металла и может рассматриваться как подвижный газ, сдерживающийся в объеме, в основном, за счет высокой плотности Н в приповерхностном слое создаваемой перенапряжением источника питания. Внешние воздействия, меняющие состояние запорного слоя на поверхности вызывают выброс водорода, как в атомарном виде, так и в виде протонов и молекулярного Н. Массовый выброс газа могут стимулировать высокочастотные сигналы АЭ, сопровождающиеся бросками напряжения катод-анод при плотности тока более 1 А/см^2 (рис. 2.22).

2.3.4. Измерение скорости распространения звуковых волн в системах металл-водород

Акустические методы исследований широко используются для неразрушающего анализа металлических конструкций, в том числе, содержащих водород. Одним из методов, используемых для исследования свойств металлических конструкций, находящихся в поле механических напряжений, является измерение скорости звука. Несмотря на простоту измерения, метод практически не используется для анализа водородосодержащих материалов из-за сложной функциональной зависимости между скоростью звуковых волн и физико-механическими параметрами этих систем.

Известно, что скорость распространения ультразвука в металлах связана с их физическими (состав, структура, плотность) и механическими свойствами (предел прочности, предел текучести, твердость, ударная вязкость). По величине скорости звука можно определять сжимаемость, отношение теплоемкостей C_p/C_v , модули упругости твердого тела. При пластической деформации изменение скорости звука можно связать с увеличением плотности дислокаций в ходе пластического течения. Этот эффект не может быть велик, поскольку $V \approx (E/\rho_0)^{1/2}$, а мо-

дуть Юнга и плотность не меняется существенно при растяжении. При появлении в объеме материала макродефектов (разрывы, трещины) происходит быстрый спад величины скорости звука, что позволяет определить момент наступления опасной стадии разрушения металлических конструкций. Скорость звука в металлах зависит от действующих напряжений. Скорость звука в упругой области для монокристаллов Al в начале нагружения растет за счет подвижности дислокаций, затем при увеличении числа дефектов постепенно спадает. При значительной деформации отмечается более сложная картина зависимости скорости звука от напряжений, связанная с изменением структуры материала. Известно, что при электролитическом насыщении металла водородом постепенно увеличиваются внутренние напряжения в решетке материала, поэтому в области малых деформаций скорость звука может служить индикатором количества накопленного водорода в металле.

В настоящей работе исследуется возможность использования метода измерения скорости звука для неразрушающего контроля за состоянием металлических конструкций в процессе комплексного воздействия водорода и деформации. Была предпринята попытка установить корреляцию между скоростью накопления водорода в циркалое – 2 и скоростью звука. Из-за плохой корреляции результатов с данными, полученными другими методами анализа дефектов, сделан вывод, что контроль за параметрами системы Zr-H можно осуществлять только в узком диапазоне концентраций водорода.

2.3.4.1. Закономерности распространения ультразвуковых волн в металлах *Equation Chapter 4 Section 1*

Спецификой используемой нами методики измерения скорости звука является то, что для исследований применяются рэлеевские волны. Расположение пьезоэлементов относительно поверхности металла показано на рис. 2.25. Рэлеевская волна движется вдоль границы поверхности металл-воздух или металл-жидкость. Причем во втором случае наблюдается быстрое затухание волны из-за распространения волны в жидкости. Рэлеевская волна состоит из двух волн – продольной и поперечной, которые распространяются вдоль границы полупространства с одинаковыми скоростями. Уменьшение амплитуды волны при удалении от поверхности металла описывается экспонентой и при частотах 1...10 МГц волна распространяется на глубину 1...3 мм. Скорость распространения рэлеевских волн определяется выражением:

$$v_{\text{рел}} = \frac{0,87 + 1,12\sigma}{1 + \sigma} \sqrt{\frac{E}{2\rho(1 + \sigma)}}, \quad (2.37)$$

где E – модуль Юнга; ρ – плотность; σ – коэффициент Пуассона.

При пластической деформации, термическом воздействии, облучении в металле развиваются неупругие процессы, которые приводят к необратимым изменениям структуры материала. При этом меняются как упругие характеристики материала (модули упругости) так и его прочностные свойства (пределы прочности, текучести, упругости). Принято считать, что скорость распространения ультразвуковой волны в металлах определяется упругими модулями, в то время как процесс затухания связан с рассеянием на неоднородностях кристаллической решетки и поглощением, обусловленным вязкостью среды и тепловыми потерями. Модули упругости включают модуль Юнга и коэффициент Пуассона, модуль всестороннего сжатия и постоянные Ламе. Обычно скорость звука связывают с первыми двумя величинами. В свою очередь, модули упругости, хотя и слабо, но зависят от дефектности металлов.

Скорость звука и дефекты. К сожалению, до настоящего времени остается открытым вопрос о механизме связи скорости звука в сплавах с их структурным состоянием, дефектностью и напряжением. Исследования скорости звука в чистых ГЦК металлах при низкой температуре показали, что дислокационные линии снижают скорость распространения ультразвуковой волны. Облучение нейтронами и гамма-квантами ведет к образованию вакансий, которые закрепляют дислокации, что, вызывает увеличение скорости звука.

Монография Муравьева В.В., Зуева Л.Б., Комарова К.Л. «Скорость звука и структура сталей и сплавов» посвящена исследованию влияния структуры материалов на скорость звука. Особое внимание обращено на то, что после закалки стали образуются твердые раствор внедрения (по углероду). При этом скорость звука минимальна, а искажения решетки наибольшие. Причем, чем больше в стали углерода в виде раствора внедрения, тем меньше становится скорость звука. При уменьшении скорости закалки плотность дислокаций снижается от 10^9 до 2×10^8 см⁻².

Образующиеся при высокой температуре вакансии успевают мигрировать к границам зерен и в металле образуются области с пониженной вакансионной плотностью. Установлено, что скорость ультразвука снижается с уменьшением скорости закалки. Следовательно, наиболее высокая скорость звука соответствует малой концентрации вакансий. Для стали 1X18H9T скорость звука при режиме: нагрев 1050 °С, охлаждение в воде –равна 5766,97 м/с; при режиме: отжиг при 615 °С, охлаждение вместе с печью –равна 5784,44 м/с. Результат подтверждает предположение о росте скорости звука в образцах после отжига.

Плотность стали SAE 4150 и скорость распространения ультразвука (продольная волна), убывают в следующем порядке структур:

перлит + феррит, бейнит, мартенсит отпуска, мартенсит закалки. Аустенизация стали приводит к снижению скорости звука. Изменение количественного соотношения фаз, характеризующихся разной скоростью распространения в них звука, влечет за собой изменение скорости ультразвука в данном сплаве.

Влияние пластической деформации на скорость звука. В настоящее время установлена связь между стадийностью кривой пластического течения алюминия и низкоуглеродистой стали и скоростью ультразвука (СУ) в этих металлах. Определена форма зависимости скорости распространения ультразвука (волны Рэлея) от внешних и внутренних напряжений для материалов с ГЦК, ОЦК и ГПУ решетками и дано физическое обоснование природы этих зависимостей. Показано, что измеряя скорость распространения ультразвука в процессе деформации, можно получать информацию о кинетике движения очагов деформации в ходе пластического течения.

При исследовании влияния усталостных микрповреждений на скорость ультразвуковых волн в металлах отмечено снижение скорости волн с ростом числа циклов нагрузки. В пластически деформированном металле обнаружено возрастание плотности дислокаций. На заключительной стадии нагружения микродефекты переходят в макродефекты: поры и микротрещины. При этом отмечается наиболее существенное снижение скорости ультразвука. В работе показано, что скорость звуковой волны зависит от внутренних напряжений в твердом теле. Например, рост напряжений вызван их концентрацией на возникающих трещинах.

Деформационное старение насыщенных водородом металлов. В монографии Гельда П.В., Рябова Р.А., Кодеса Е.С. «Водород и несовершенства структуры металла» приводятся данные об исследованиях влияния водорода на механические свойства металлов. В исследуемых образцах развиваются процессы так называемого деформационного старения металлов в присутствии подвижной примеси. Деформационным старением принято называть широкий круг явлений, связанных с формированием примесных атмосфер вблизи дислокаций и соответствующим изменением свойств материалов. Оно имеет место в результате миграции к дислокациям атомов углерода, азота, кислорода и водорода. На эффективность подобной сегрегации примесных атомов вблизи дислокаций известное влияние оказывают и другие точечные дефекты. Известно, что в присутствии вакансий концентрация примесных атомов в атмосферах уменьшается из-за образования парных комплексов вакансия – внедренный атом, а также за счет формирования комплексов из примесных атомов вблизи вакансий.

Деформационное старение наблюдается, когда диффузионная подвижность примесей внедрения достаточно велика и обеспечивает их сегрегацию в поле напряжений дислокаций. Согласно Коттреллу и Билби, изучавших кинетику ранних стадий формирования примесных атмосфер, доля сегрегируемых у дислокаций атомов q растет со временем пропорционально $\tau^{2/(n+2)}$ (где для случая упругого взаимодействия примеси с дислокацией $n = 1$ при преобладании размерного фактора и $n = 2$ при преобладании различия упругих постоянных) и существенно зависит от температуры старения и диффузионной подвижности внедренных атомов. Соответственно с этим развивается блокировка дислокаций и, как следствие, изменение механических характеристик металла.

Наиболее ярко деформационное старение обнаруживается, когда после генерации (тем или иным способом) в металле «свежих» дислокаций создаются условия, обеспечивающие достаточно высокую подвижность примесных атомов в железе и никеле. При увеличении времени старения в соответствии с предсказаниями теории зависимость $\Delta\sigma/\sigma$ от времени усложняется, особенно при большом содержании водорода.

Нужно отметить, что процессы деформационного старения происходят и во время деформации. Скорость движения дислокаций увеличивается с напряжением по показательному закону ($v \sim \sigma^n$), в связи с чем, по достижении критического значения $v_{кр} \sim$ дислокации отрываются от окружающих атмосфер. В результате наблюдается интенсивное пластическое течение металла, сопровождаемое рождением новых свободных дислокаций и ростом их плотности. Это в свою очередь ведет к уменьшению σ , а, следовательно, и скорость звука (при постоянной скорости деформации). Скорость движения дислокаций становится меньше критической, и вокруг них формируются примесные атмосферы.

По мере роста прикладываемых напряжений, описанные процессы могут периодически повторяться, приводя к появлению серии «зубов» текучести; кривая растяжения приобретает прерывистый характер. Подобные особенности диаграмм растяжения наводороженных металлов неоднократно описывались многими исследователями. В частности, прерывистость кривой деформации отмечали для электрохимически наводороженного железа Роджерс, а для насыщенного газообразным водородом никеля – Григорьев и его соавторы.

Влияние H на модули упругости. Следует отметить, что при измерении модулей упругости в поликристаллических металлах при наводороживании имеются даже качественно не согласующиеся результаты. В работе (Chaudron G., Moreau L. C.R. Acad. Sci., V.218.1944.P.507) изучалось влияние электрохимического насыщения армко – железа водородом на модуль его упругости.

Было установлено, что он увеличивается с повышением содержания водорода в твердом растворе: от $E = 199$ ГПа при $c_H = 0$ до $E = 222$ ГПа при $c_H = 0,003$ ат. %. Последующая же дегазация образца хотя и восстанавливает его исходные упругие постоянные, но повторный цикл насыщения водородом сопровождается уже меньшим ростом модуля упругости (примерно до 208 ГПа), чем первый. Причину столь своеобразного влияния циклического насыщения водородом на механические характеристики армко – железа авторы поясняют возникающими в образце микроскопическими несовершенствами в которых скапливаются атомы водорода, понижая его концентрацию в регулярной решетке. Иными словами, авторами весьма существенная роль отводится присутствующим в образце и, особенно, дополнительно возникающим при растворении водорода двух- и трехмерным дефектам кристаллического строения, которые служат коллекторами водорода. Роль макроскопических дефектов при формировании физических и механических свойств сплавов Me – H получила в последнее время убедительное подтверждение.

Вместе с тем, результаты исследований, показывают, что в наводороженных образцах железа с ростом содержания водорода модуль упругости наоборот снижается.

Модули Юнга (в Паскалях) в титане, ванадии и ниобии в результате растворения в них водорода при 296 К линейно увеличиваются с ростом его атомной концентрации x_H .

$$\begin{aligned} 10^{-10} E_{Ti} &= 18,80 + 1,4x_H; & 10^{-10} E_V &= 12,6 + 6,1x_H; \\ 10^{-10} E_{Ni} &= 10,0 + 5,8x_H. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Наблюдаемое повышение модуля Юнга авторы объясняют тем, что снижение силовых констант Me – Me – взаимодействий, вызванное увеличением периодов решетки сплавов Me – H при растворении в них водорода, оказывается менее существенным, чем увеличение «цементирующего» действия растущего числа прочных Me – H-связей (что, естественно, отсутствует в системе Fe – H). Растворение водорода в сплаве титана с молибденом (18 вес. % Mo) обуславливает снижение и модуля Юнга, и прочностных его характеристик.

Приведенные примеры иллюстрируют сложный характер влияния водорода на упругие свойства металлов, зависящие от их атомного (макро- и микроскопического) строения.

На основании обзора литературных данных о связи скорости звука с характеристиками системы металл-водород можно сделать следующие выводы:

- появление дефектов (дислокаций, вакансий) в отожженном чистом металле приводит к снижению скорости звука. Особенно сильное

снижение скорости звука происходит при появлении макродефектов (трещин, газовых пузырей);

- на скорость звука влияют режимы отжига и закалки, время старения, наличие примесей. Жесткие режимы закалки, приводящие к росту структурной и химической неоднородности сплавов, при прочих равных условиях, ведут к снижению скорости звука;
- при насыщении металлов водородом существует сложная связь между скоростью звука и характеристиками системы Me-H. Рост скорости звука может вызвать увеличение плотности упаковки атомов, увеличение прочностных свойств, твердости металла и связанное с этим увеличение упругих модулей. Стабилизация дефектов атомами водорода, снижение подвижности дислокаций также ведет к росту $v_{зв}$. Наоборот, рост числа дефектов при накоплении водорода, образование вакансионных кластеров, скоплений метана на границах зерен в стали, приводит к снижению скорости звука;
- при исследовании систем металл-водород необходимо учитывать динамические изменения физико-механических свойств системы в процессе старения.

Теоретические представления о влиянии точечных дефектов и водорода на скорость звука в металлах. Перед нами стояла задача: дать физическую интерпретацию экспериментальной зависимости скорости звуковых волн в металлах от времени насыщения водородом. Ранее было экспериментально установлено (рис. 2.23), что имеет место сложная нелинейная зависимость скорости звука от концентрации H в металлах.

Распространение упругих волн в веществе характеризуется двумя величинами: затуханием и скоростью звуковой волны. Измерив, эти величины можно определить большое число других физических характеристик твердого тела: определить упругие модули, оценить количество внесенных дефектов. Для хорошо отожженных металлов

$$v = \sqrt{E / \rho}, \quad (2.39)$$

где v – скорость звуковой волны; E – модуль Юнга.

Относительное изменение скорости звука ($\Delta v/v_0$) связано с изменением модуля Юнга соотношением.

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E}{E_0}. \quad (2.40)$$

Традиционно, для анализа спектров внутреннего трения (ВТ) водородосодержащих материалов используют струнную модель дислокационного поглощения звука. Согласно этой модели, регистрируются толь-

ко дефекты, которые оседают на дислокациях, создавая точки закрепления. Поэтому при исследовании методом ВТ примеси Н в металлах исследуемые образцы до или после насыщения Н подвергали пластической деформации. Сильные точки закрепления – связь дислокации с узловыми атомами решетки, слабые – связи с атомами водорода. Количество «сильных» точек закрепления дислокационной линии в металле достигает 10^{11} см^{-3} (предел обнаружения метода ВТ находится на уровне 10^9 см^{-3}). Хорошо известно, что наличие дислокаций снижает скорость звука в металлах. Под действием периодически меняющихся механических напряжений начинается движение дислокаций. В результате жесткость вещества несколько снижается. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что упругие константы при этом могут снижаться на 1 %. Изменение упругих констант пропорционально плотности дислокаций. Плотность дислокаций может меняться практически от нуля для хорошо отожженных образцов, до 10^{12} см^{-2} в холоднокатанных образцах. Причем в разных частях поверхности их плотность может отличаться более чем на порядок.

При приложении достаточно большого напряжения происходит отрыв дислокации от места закрепления, и ее длина возрастает от L_c до L_N . Может произойти и обратный процесс, при котором длина дислокации вновь сокращается. При росте длины дислокаций L или увеличении их плотности Λ до некоторой критической величины скорость звука прекращает изменения.

Связь затухания α и скорости звука с характеристиками дислокационной сетки описываются следующими зависимостями:

$$\alpha = 8,86 \times 10^{-6} \left(\frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \right) \left(\frac{B}{\pi^2 C} \right) \Lambda L^4 \omega^2; \text{дб / мкс}$$

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \left(\frac{4Gb^2}{\pi^4 C} \right) \Lambda L^2. \quad (2.41)$$

$$v_0 = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2}.$$

где b – вектор Бюргера, G – модуль сдвига. C , B и A – константы дифференциального уравнения звуковых колебаний: A – эффективная масса на единицу длины дислокации; B – сила торможения, отнесенная к единице длины дислокации; C – эффективное напряжение изогнутой дислокации.

$$A = \pi \rho b^2, \quad C = \frac{2Gb^2}{\pi(1-\nu)}. \quad (2.42)$$

Используя уравнения (2.41) можно определить из опытов значения L и Λ .

$$L = \frac{1}{2\nu} \left[\frac{10^6}{8,86} \frac{B}{C} \frac{\alpha(\text{дб/мкс})}{\Delta\nu/\nu} \right],$$

$$\Lambda = 8,86 \times 10^6 \left(\frac{\pi^4 B}{Gb^2} \right) \nu^2 \left[\frac{\Delta\nu/\nu^2}{\alpha(\text{дб/мкс})} \right]. \quad (2.43)$$

ν – коэффициент Пуассона.

Дислокации могут быть закреплены точечными дефектами (примесными атомами, вакансиями) или вакансионными комплексами. Многочисленные эксперименты по облучению металлов и сплавов нейтронами и гамма-квантами показали увеличение скорости звука и снижение затухания со временем облучения (ростом дозы). Результаты объясняются, в первую очередь, закреплением отрезков дислокаций радиационными дефектами, возникающими при облучении. Если отношение $R = (\Delta\nu/\nu)\alpha^{1/2}$ в процессе облучения не меняется, делается вывод, что плотность дислокаций Λ остается постоянной.

Количество точек закрепления дислокаций можно оценить, считая, что первоначальная длина дислокаций L_0 снизится до значения

$$L = \frac{L_0}{1+c},$$

где c – число точек закрепления дислокаций, или число точечных дефектов, возникающих при облучении в окрестности дислокаций. Используя выражение (2.43) можно записать зависимость концентрации дефектов от величины затухания и скорости звуковой волны.

$$c(\alpha) = \left(\frac{\alpha}{\alpha_0} \right)^{-1/4} - 1,$$

$$c(\nu) = \left(\frac{\Delta\nu/\nu_0}{(\Delta\nu/\nu_0)_0} \right)^{-1/2} - 1. \quad (2.44)$$

Здесь, α_0 и ν_0 – начальные значения затухания и скорости звуковых волн.

Последнее выражение можно использовать, в частности, для оценки числа атомов водорода, закрепляющих дислокации.

Зависимость скорости звука от времени насыщения водородом стального образца деформированного на 1 % показана на рис. 2.23. На начальной стадии насыщения скорость звука резко возрастает и постепенно стремится к насыщению. При насыщении скорость звука становится практически равной скорости в отожженном образце ($\Delta\nu \rightarrow 0$). Особый интерес вызывает минимум в скорости звука, появляющийся после часа наводороживания (А). После прекращения насыщения образца водородом происходит резкое снижение скорости звука, вызван-

ное диффузией и выходом части водорода из металла. В дальнейшем на кривой наблюдается максимум (Б), связанный со сложными процессами перераспределения оставшегося в металле водорода между дефектами.

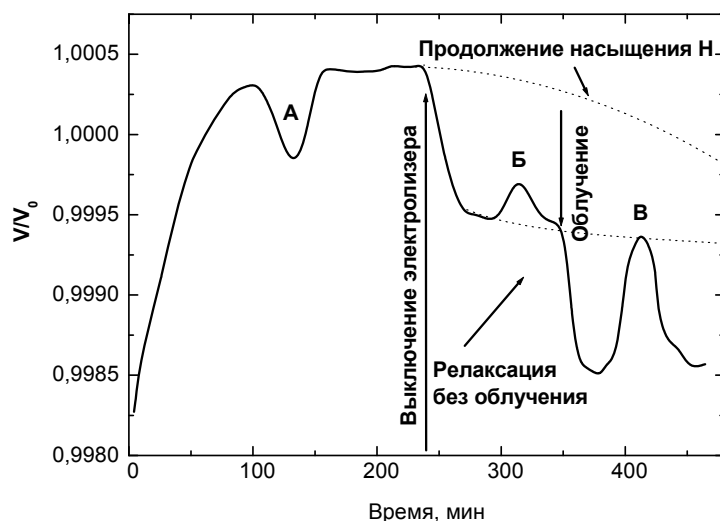


Рис. 2.23. Изменение скорости ультразвуковых волн при электролитическом насыщении водородом стали и в релаксационных процессах, сопровождающих прекращение наводороживания и облучение рентгеновскими квантами

Облучение образца рентгеновскими квантами, приводит к резкому снижению скорости звуковых волн. Приблизительно через 50 минут после прекращения облучения на кривой появляется максимум (В), при котором значение скорости звука практически достигает значения, которое наблюдалось до облучения.

Ранее подобную немонотонность изменения механических свойств стали при наводороживании (и старении) наблюдали Карпенко Г.В. и Крипякевич Р.И. («Влияние водорода на свойства стали». М.: Металлургиздат. 1962. 198 с.). При исследовании микротвердости стали при электролитическом насыщении микротвердость монотонно возрастала в течение 90 минут, затем постепенно снижалась. Интересно, что положение максимума не зависит от плотности катодного тока. Результат объясняется появлением вблизи поверхности металла микропузырьков, которые снижают микротвердость.

Поток протонов проникает в коллекторы, где происходит молизация H . С увеличением времени наводороживания давление в коллекторах повышается, и водород прорывается на поверхность, в результате чего происходит разрыхление поверхностного слоя.

Результаты исследования пластичности при старении наводороженных образцов также показали нерегулярность изменения механических

свойств металла со временем. На основании исследований процесса старения деформированной стали водородную хрупкость определяет не давление молекулярного водорода, сегрегированного в коллекторах, и не средняя концентрация водорода, растворенного в решетке металла, а только концентрация водорода в зоне максимальных объемных напряжений.

Проведенные оценки показывают, что относительное уменьшение модуля Юнга после деформации (до наводороживания) составляло $\Delta E/E \approx 0,35\%$. После облучения рентгеновскими квантами значение $\Delta E/E$ снижалось еще на $0,29\%$. Концентрация точечных дефектов сдерживающих дислокации (из расчета 1 дефект/дислокацию) после облучения согласно выражению (6) уменьшилась всего в 2×10^{-3} раза. Это означает, что значительная часть водорода находится в ловушках вакансионного типа и практически не принимает участия в диффузионном процессе (не покидает дислокации).

Известно, что водород находится в стали как минимум в трех различных состояниях: а) растворенный в идеальной (недеформированной) решетке металла и областях «максимальных трехосных напряжений» с повышенным содержанием Н, расположенных вблизи трещин и вакансионных пор; б) водород, связанный с дислокациями (облака Котрелла); в) водород, захваченный дефектами вакансионного типа (назовем их коллекторами водорода). Связанный с вакансиями водород может существовать в виде протонов, в атомарном виде (адсорбированный на внутренней поверхности вакансионных кластеров) и, наконец, в молекулярном виде (внутри этих кластеров). Таким образом, связанный с вакансиями водород имеет самый широкий спектр энергий связи. Отметим, что молекулярный водород не покидает места захвата до полного разрушения микропоры или трещины.

На рис. 2.24 схематично представлена динамика изменения концентрации водорода, для областей металла, содержащих водородные ловушки разного типа. Исходя из положений представленной выше теории о влиянии дислокаций на скорость звука, можно предположить, что изменение скорости звука при наводороживании (участок 1–2–3 кривой на рис. 2.24, а) связана с блокировкой водородом дислокаций. На следующей стадии насыщения (участок 3–4) идет снижение скорости звука.

Начало объединения вакансий в вакансионные кластеры (образование пор) приводит к тому, что после внезапного увеличения объема коллекторов под действием давления Н уровень давления в них падает. При этом растворенный водород, а также водород, связанный с дислокациями, начинает диффундировать к областям максимальных трехосных напряжений и захватываться коллекторами. В результате этого часть дислокаций оказывается разблокированными и скорость звука снижается.

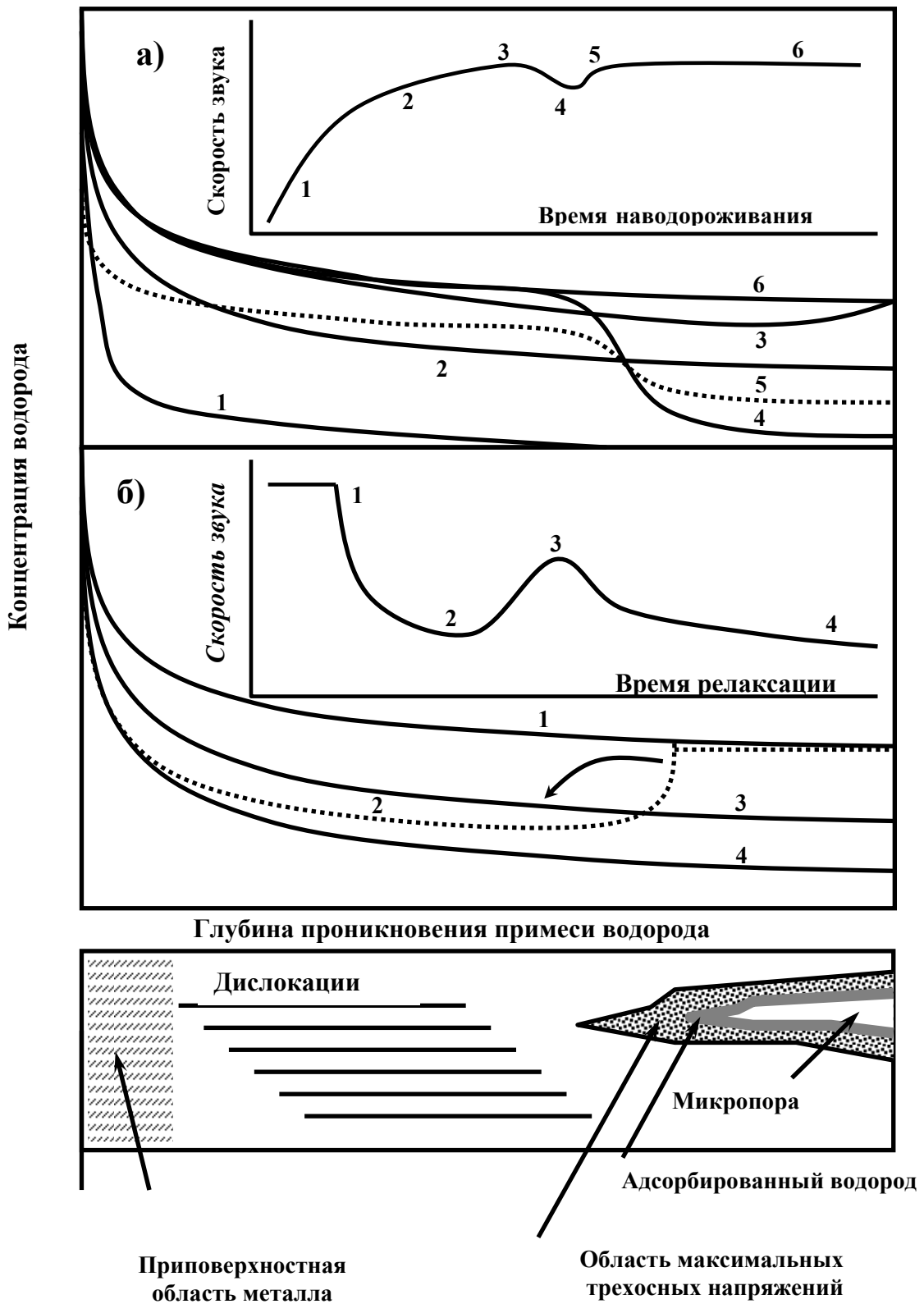


Рис. 2.24. Динамика перераспределения водорода при электролитическом насыщении (а) и в процессе релаксации (б) после выключения электролизера (или после облучения)

Продолжение насыщения (участок 4–5) приводит к росту давления в коллекторе и выравниванию концентрации водорода в металле. Блокировка дислокаций вновь ведет к росту скорости звука. В дальнейшем достигается насыщение, накопление водорода и появление новых дефектов уже не отражается на скорости звука (участок 5–6).

Выключение электролизера (участок 1–2 кривой 1б) ведет к резкому снижению скорости звука, связанному с выходом водорода из металла (освобождению дислокаций). Между тем, водород, находящийся в коллекторах и в областях максимальных трехосных напряжений, постепенно освобождается, но не сразу покидает металл, а захватывается дислокациями. В результате этого на кривой старения появляется максимум (точка 3). Этот водород через некоторое время выходит из металла, дислокации вновь разблокируются и скорость звука постепенно снижается (на участке 3–4) практически до того уровня, который был до начала насыщения водородом.

Динамика процессов, проходящих в металле после радиационного воздействия, в принципе, ничем не отличается от тех процессов, которые идут после выключения электролизера. Получив дополнительную энергию, часть атомов водорода отрывается от мест захвата, они освобождают дислокации, переходят в раствор и выходят из металла. В дальнейшем идет описанный выше процесс перезахват водорода различными типами дефектов.

Реальные процессы, проходящие в неравновесной системе металл-водород, безусловно, намного сложнее рассмотренной модели. Примером более строгого подхода к анализу систем металл-водород может служить представленная в работах А.А. Кацнельсона модель диффузионной эволюции структуры металлов, в которой рассмотрены наиболее вероятные механизмы самоорганизации в ансамбле, состоящем из областей локального ближнего порядка, водородосодержащих кластеров, дефектов и атомов водорода. Показано, что автоколебательные процессы в системе могут продолжаться 30 суток и более. Полученные результаты свидетельствуют о широких возможностях применения метода измерения скорости звука для углубления знаний о механизмах взаимодействия водорода с дефектами в металлах и сплавах.

2.3.4.2. Техника эксперимента

Измерения скорости звука проводились методом автоциркуляции импульсов на приборе АSTR. Суть метода заключается в том, что прошедший по образцу ультразвуковой импульс преобразуется в приемном пьезопреобразователе ультразвукового датчика в электрический сигнал, формирующий следующий вводимый в образец импульс. Встроенный

частотомер подсчитывает число импульсов, прошедших через исследуемый участок поверхности материала за 1 секунду. При этом частота импульсов автоциркуляции зависит от времени прохождения импульсом расстояния между преобразователями, а значит от скорости распространения ультразвука в контролируемом объекте. Ультразвуковой датчик присоединяется к поверхности образца через контактирующую жидкость (трансформаторное масло).

Измерение скорости звука можно проводить как после снятия механической нагрузки, так и в процессе измерения в режиме *in situ*. Расстояние между пьезопреобразователями фиксировано и не меняется при изменении длины образца во время измерения при растяжении. Скорость звука определяют как произведение измеряемой частоты на расстояние между пьезопреобразователями (32 мм). Электронно-измерительный блок прибора соединен с компьютером, что позволяет через заданные интервалы автоматически измерять временные зависимости скорости звука на протяжении длительного времени (сутки и более).

Технические характеристики прибора. Используемый прибор ASTR предназначен для измерения частоты автоциркуляции ультразвуковых колебаний в материалах, скорость распространения ультразвуковых рэлеевских волн в которых находится в диапазоне от 2000 до 3000 м/с (сталь, цветные металлы, сплавы и т. д.). Прибор включает ультразвуковой датчик УД-2,5-32 с двумя пьезопреобразователями и электронно-измерительный блок (ЭИБ). Технические характеристики прибора: погрешность измерений частоты автоциркуляции – 0,01 %; несущая частота ультразвуковых колебаний – 2,5 МГц; температурный диапазон измерений – от –20 до +40 °С. Изменение температуры датчика на 5 К приводит к изменению частоты на 2 кГц. Изменение шероховатости поверхности учитывается следующим выражением для частоты автоциркуляции: $\Delta f_{\text{ц}} = 4,3Rz$, где Rz – шероховатость поверхности в микронах.

Работа измерительного блока. Принципиальная схема прибора показана на рис. 2.23. Блок обеспечения автоциркуляции работает следующим образом. Генератор 8 парафазным напряжением формирует на выходе электронного коммутатора 10 короткий импульс, запускающий ключ 1 и первую ступень генератора 7. В результате срабатывания ключа акустический импульс посылается с пьезопреобразователя 2 в исследуемый образец 3. Прошедший по заданной базе изделия акустический сигнал принимается пьезопреобразователем 4 и подается на вход усилителя-формирователя 5. На выходе усилителя возникает пакет «импульсов-откликов», что связано с акустическими реверберациями в контролируемом изделии. Поскольку интересующий отклик приходит

(по времени) первым, формирователь, собранный по схеме одновибратора, срабатывая по первому импульсу, выдает импульс заданной длительности, несколько превышающий длительность пакета «импульсов-откликов». В дальнейшем обработка пакета ведется по переднему фронту импульса, вырабатываемого формирователем.

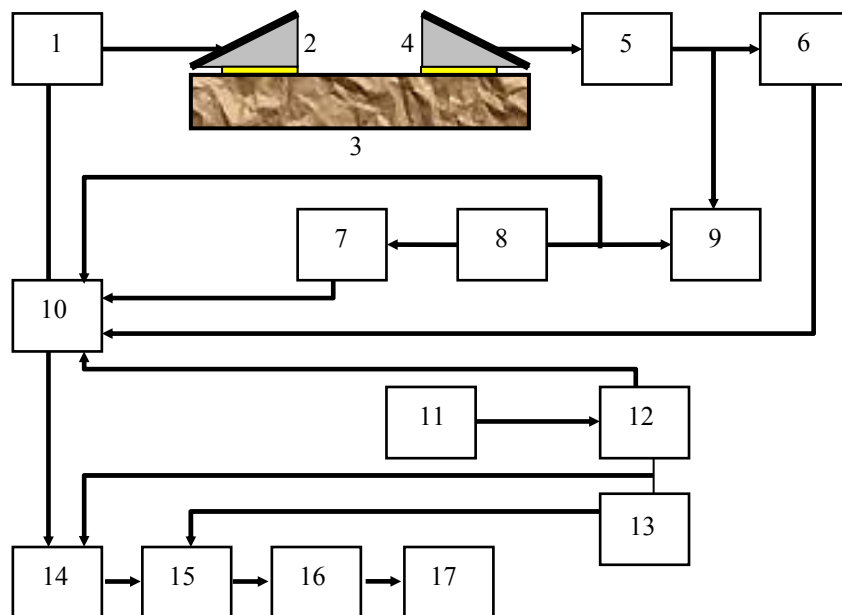


Рис. 2.25. Функциональная схема прибора ИСП-12

Блок автоциркуляции акустических импульсов:

1 – запускающий ключ; 2, 4 – пьезопреобразователь соответственно ввода и приема ультразвуковых импульсов; 3 – образец (изделие);

5 – усилитель-формирователь; 6 – генератор импульсов регулируемой длительности; 7 – первая ступень генератора парафазного напряжения; 8 – запускающий генератор; 9 – звуковой сигнал-индикатор;

10 – электронный коммутатор. Блок индикации результатов измерений:

11 – генератор; 12 – делитель; 13 – дешифратор; 14 – счетчик;

15 – регистр памяти; 16 – дешифратор результата; 17 – цифровой индикатор

2.3.5. Исследование электросопротивления систем металл-водород

Электросопротивление металлов является структурно-чувствительным параметром. Экспериментальные исследования показывают, что весьма небольшие изменения в структуре металлов, обусловленные, например, наличием точечных дефектов или дислокаций, приводят к заметным изменениям величины электросопротивления. Электросопротивление весьма чувствительно также к наличию в металлах атомов примесей (в том числе, атомов водорода). Заметно меняется оно и при изменении фазового состава материалов, в частности, в условиях термического и деформационного старения. В связи с этим прецизионное

измерение электросопротивления является весьма эффективным макроскопическим методом изучения структурного состояния металлов.

2.3.5.1. Физические основы исследования электросопротивления.

В соответствии с законом Ома электропроводность определяется соотношением

$$E = I/V, \quad (2.45)$$

где I – сила тока, V – разность потенциалов; удельная электропроводность – выражением

$$\sigma = L_0 E / \delta, \quad (2.46)$$

где L_0 – длина, E – электропроводность, δ – сечение проводника.

Исходя из соотношений (2.45) и (2.46), сопротивление R и удельное сопротивление ρ , соответственно, равны:

$$R = V / I; \quad \rho = \delta R / L_0 \quad (2.47)$$

Иногда для сопоставления значений электрического сопротивления или электропроводности различных металлов кубической системы и псевдоизотропных некубических кристаллов используют атомное электрическое сопротивление

$$R_A = \rho / V_M^{1/3} = \rho / (M_A / D)^{1/3}, \quad (2.48)$$

где V_M – молярный объем, M_A – атомная масса, D – плотность, или атомная электропроводимость E_A .

2.3.5.2. Зависимость электрического сопротивления от кристаллографического направления.

Вследствие анизотропии свойств металлов электрическое сопротивление зависит от направления в кристалле. Его величина в направлении под углом φ_0 к главной оси кристалла ρ_{φ_0} определяется выражением

$$\rho_{\varphi_0} = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2 \varphi_0 \quad (2.49)$$

где ρ_{\perp} и ρ_{\parallel} – удельное электрическое сопротивление, измеренное соответственно перпендикулярно и параллельно главной кристаллографической оси.

Среднее значение удельного электрического сопротивления для подобных кристаллов $\bar{\rho}$ находится из соотношения:

$$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{\rho_{\parallel}} + \frac{2}{\rho_{\perp}} \right) \quad (2.50)$$

Для поликристаллических материалов указанные выше соотношения выполняются только внутри каждого из зерен. Анизотропия электрических свойств в макрообъеме металла может быть вызвана только наличием осевой текстуры.

2.3.5.3. Зависимость электрического сопротивления металлов от температуры

Электрическое сопротивление металлов изменяется пропорционально температуре, а при низких температурах – пропорционально температуре в пятой степени. Во многих металлах при криогенных (гелиевых) температурах электрическое сопротивление практически становится равным нулю (явление сверхпроводимости здесь не рассматривается).

В диапазоне средних и высоких температур характеристикой температурной зависимости электрического сопротивления является температурный коэффициент электрического сопротивления

$$\alpha = \frac{1}{\rho_1} \frac{\rho_2 - \rho_1}{T_2 - T_1} = \frac{1}{\rho_1} \frac{d\rho}{\rho_1 dT} \quad (2.51)$$

где ρ_1 и ρ_2 – удельное электрическое сопротивление материала при температурах T_1 и T_2 соответственно. Для большинства металлов вблизи 290 К величина $\alpha \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Для изотропных металлов температурная зависимость электрического сопротивления в диапазоне $0,2 < T/\Theta_D < 1,2$ вполне удовлетворительно описывается соотношением $R_T/R_0 = 1,17T/\Theta_D - 0,17$.

Остаточное электрическое сопротивление ρ_0 определяется наличием в кристаллической решетке атомов примеси и дефектов, поэтому на практике отношением $\rho_{290}/\rho_{4,2}$ (удельного электрического сопротивления при 290 К и 4,2 К соответственно) часто пользуются как мера чистоты металла. На практике температура часто является определяющим фактором, влияющим на погрешность измерений.

2.3.5.4. Влияние структурных изменений на электрическое сопротивление

При фазовых превращениях, протекании процессов упорядочения и разупорядочения ход зависимости электрического сопротивления от температуры существенно отклоняется от обычного, что позволяет надежно устанавливать значения сопровождающего эти процессы изменения электрического сопротивления и температурные диапазоны их протекания.

Влияние деформации на электрическое сопротивление.

Упругая деформация.

В упругодеформированном состоянии продольный коэффициент электрического сопротивления $\alpha_{||}$ (параллельно приложенной нагрузке на единицу площади F_1) определяется выражением:

$$\alpha_{||} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial F_1} = \frac{1}{R} \frac{\partial R_1}{\partial F_1} - \frac{1+2\mu'}{E_0}, \quad (2.52)$$

а поперечный коэффициент электрического сопротивления α_{\perp} (перпендикулярно приложенной нагрузке на единицу площади F_2) – выражением:

$$\alpha_{\perp} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial F_2} = \frac{1}{R} \frac{\partial R_1}{\partial F_2} - \frac{1}{E_0} \quad (2.53)$$

В этих формулах E_0 – модуль упругости, а μ' – коэффициент Пуассона.

В табл. 1 представлены значения $\alpha_{||}$ и α_{\perp} ряда металлов. Там же приведены значения прироста удельного электрического сопротивления этих металлов после 10 % деформации растяжением при 90 К и 273 К. Значения $\Delta\rho/\rho$ при 90 К выше, чем при 273 К, вследствие более высоких скоростей протекания процессов возврата при 273 К и более быстрого отжига дефектов.

Таблица 1

Коэффициенты электрического сопротивления металлов под растягивающей нагрузкой и относительное изменение удельного электрического сопротивления при 10 % растяжении

Металл	$(1/E_0) \cdot 10^{10}$	μ'	$\alpha_{ } \cdot 10^{10} \text{ Па}^{-1}$	$\alpha_{\perp} \cdot 10^{10} \text{ Па}^{-1}$	$\Delta\rho/\rho \cdot 10^2$ при T, К	
					273	90
Медь	0,81	0,34	1,75	-2,4	0,55	3,9
Серебро	1,26	0,38	2,86	-0,04	0,5	4,2
Золото	1,25	0,42	3,878	-4,9	0,75	3,2
Железо	0,48	0,28	1,42	0,54	0,3	–
Палладий	0,89	0,39	1,37	0,51	–	–
Платина	0,59	0,39	1,78	0,30 (0,78)	–	3,1

Примечания: Без скобок приведены значения α_{\perp} в направлении, параллельном прокатке, в скобках – перпендикулярном ей.

Пластическая деформация. Электрическое сопротивление металла, в результате пластической деформации увеличивается, поскольку при

этом в металл вводятся дефекты кристаллического строения – вакансии, дислокации и т. д. При термообработке в деформированных металлах протекают процессы возврата и рекристаллизации, способствующие понижению электрического сопротивления вследствие отжига дефектов. Для некоторых металлов (медь, серебро, золото, алюминий и др.) частичный отжиг дефектов осуществляется уже при температурах, близких к комнатной. В связи с этим, влияние деформации на электрическое сопротивление этих металлов (деформирование и измерение) исследуется при низких и криогенных температурах. В табл. 2 показано влияние деформации на электрическое сопротивление некоторых металлов путем сопоставления значений удельного электрического сопротивления деформированных и рекристаллизованных металлов.

Таблица 2

Удельное электрическое сопротивление деформированных (1) и рекристаллизованных (2) металлов

Металл	ϵ_d , %	Температура рекристаллизационного отжига, К	$\rho \cdot 10^8$ Ом \times м	
			1	2
Медь	80	423	1,80	1,75
Серебро	90	423	1,80	1,72
Золото	90	423	2,50	2,41
Алюминий	75	473	2,81	2,79
Молибден	> 60	~ 1070	6,50	6,30
Вольфрам	> 60	~ 1270	6,75	6,15
Палладий	> 75	723	11,19	11,17
Платина	> 75	648	11,06	11,01

Зависимость электрического сопротивления от степени деформации ϵ_d определяется эмпирически и для каждого металла индивидуально. Так, для меди $\Delta\rho = a\epsilon_d^k$ где $a \approx 0,1 \times 10^{-8}$ Ом \times м, $k \approx 1,3$, а степень деформации ϵ_d выражается в процентах. Однако для монокристаллов меди эти параметры имеют другие значения ($a \approx 0,01 \times 10^{-8}$ Ом \times м, $k \approx 1,8$).

2.3.5.5. Влияние дефектов решетки на электрическое сопротивление металлов

Точечные дефекты. Для меди и никеля получены следующие оценки величины приращения электросопротивления, обусловленного присутствием вакансий: рост концентрации вакансий на 1 % приводит к приращению сопротивления на 1,2 мкОм \times см для меди и на 40 мкОм \times см для никеля. В оценках вклада междоузельных атомов в сопротивление металлов есть существенное расхождение: они лежат меж-

ду 0,75 и 11,5 мкОм×см на 1 % междуузельных атомов. Для оценок дополнительного сопротивления, возникающего за счет изолированных вакансий в металлах, обычно используют величину $(2,4 \pm 0,4)$ мкОм×см на 1 % вакансий. Дефекты упаковки дают $(1,8 \pm 0,3)10^{13} \beta$ Ом·см², где β – полная концентрация дефектов упаковки во всех плоскостях решетки, см⁻¹. Для Cu, Ag, Au электросопротивление повышается примерно на 2×10^{-8} Ом×м на каждый процент дефектов, как вакансий, так и междуузельных атомов.

Неравновесная концентрация вакансий, созданная закалкой металла от высоких температур, повышает электросопротивление. На рис. 1 приведена зависимость приращения электросопротивления от температуры закалки для золота. На рис. 2.26 представлена кинетика отжига вакансий, полученных закалкой от высоких температур в меди. Отжиг вакансий в меди происходит уже при температурах порядка 30 К.

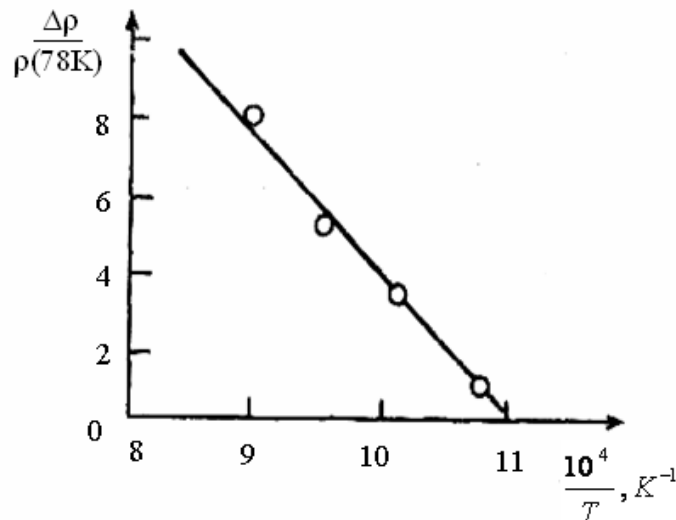


Рис. 2.26. Зависимость приращения электросопротивления от температуры закалки золота

Дислокации. Из экспериментальных данных найдено изменение электросопротивления, связанное с дислокациями. В эксперименте использовалась алюминиевая фольга толщиной 100 мкм, пригодная для изучения структуры в просвечивающем электронном микроскопе. После малых деформаций (до 10 %) растяжением измерялось электросопротивление, и с помощью методов электронной микроскопии определялась плотность дислокаций. Зависимость электросопротивления, связанного с дислокациями, от их плотности приведена на рис. 2.28.

Проведенный эксперимент показал, что зависимость $\Delta\rho_d(N_d)$ линейная, а величина $\Delta\rho_d/N_d$ не зависит от плотности дислокаций и их

распределения (при плотности дислокаций не выше $4 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$). Измерения $\Delta\rho_d$ при температурах 4,2 К и 70 К показали, что эта величина зависит от температуры: $\Delta\rho_d/N_d = 1,8 \cdot 10^{-19} \text{ Ом} \cdot \text{см}^3$ при $T = 4,2 \text{ К}$, $\Delta\rho_d/N_d = 2,9 \cdot 10^{-19} \text{ Ом} \cdot \text{см}^3$ при $T = 70 \text{ К}$. Сопротивление, связанное с плотностью дислокаций N_d в меди составляет $\Delta\rho_d/N_d \sim 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ Ом} \cdot \text{см}^3$. Таким образом, дислокации влияют не только на величину электросопротивления металла, но и изменяют зависимость электросопротивления от температуры (рис. 2.29).

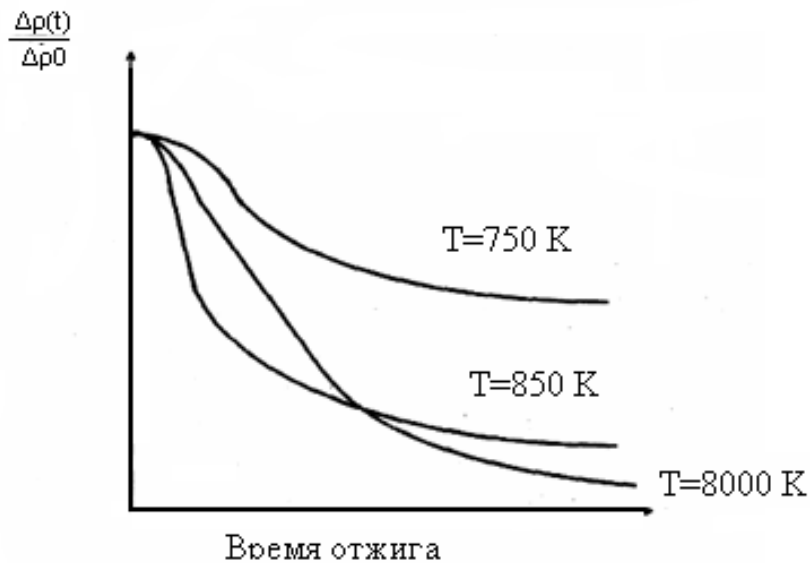


Рис. 2.27. Кинетика уменьшения электросопротивления меди, закаленной при разных температурах

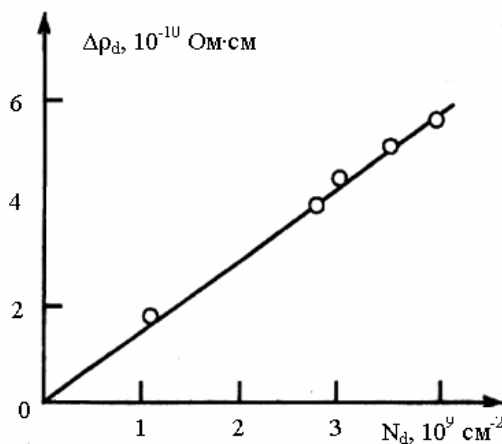


Рис. 2.28. Зависимость остаточного электросопротивления, связанного с дислокациями, в алюминии чистотой 99,96 %, измеренная при $T = 4,2 \text{ К}$, от плотности дислокаций

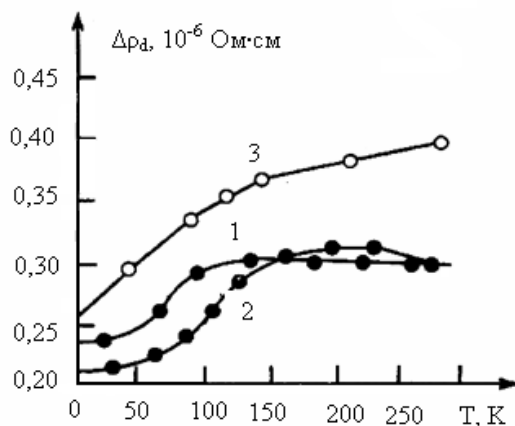


Рис. 2.29. Зависимость электросопротивления $\Delta\rho_d$ от температуры для деформированной меди (1), золота (2) и серебра (3)

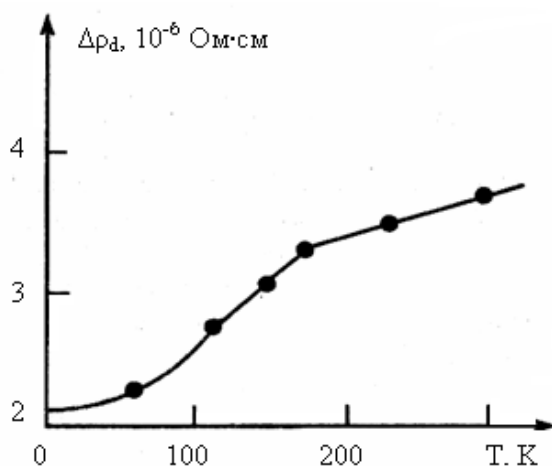


Рис. 2.30. Зависимость электросопротивления от температуры. Плотность дислокаций $N_d = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

Границы зерен. Электросопротивление, связанное с границами зерен, изучалось первоначально на поликристаллах, в которых присутствуют границы зерен с разными разориентировками. Такие эксперименты дают усредненное значение электросопротивления границ. На рис. 2.30 приведена зависимость электросопротивления меди, связанного с границами от их общей площади. Найденное таким образом сопротивление границ зерен равно $(4,8 \pm 0,3) 10^{-11} \text{ Ом} \times \text{см} / \text{мм}^2 / \text{мм}^3$. Остаточное электросопротивление, связанное с отдельной границей зерна, на бикристаллах алюминия в зависимости от типа границ зерен, находилось в пределах: от $2 \times 10^{-12} \text{ Ом} \times \text{см}^2$ (для малоугловой границы) до $4 \times 10^1 \text{ Ом} \times \text{см}^2$ для большеугловой границы зерна. Было показано, что электросопротивление зависит от типа границы и угла ее разворота ω . Удельное сопротивление специальной границы ρ_{gh} выражается уравнением:

$$\rho_{gh} = A \sin(\theta/2) + B \sin(\varphi/2) \quad (2.54)$$

где θ – угол наклона, φ – угол поворота, A и B зависят от типа границы.

Для когерентных двойниковых границ было получено значение $\rho_{gh} = 1,5 \times 10^{-17} \text{ Ом} \times \text{м}^2$. Вклад границ зерен с площадью 1 см^2 в электросопротивление металлов – составляет величину порядка $10^{-14} \text{ Ом} \times \text{м}^2$ в обычных металлах и порядка $10^{-12} \text{ Ом} \times \text{м}^2$ в металлах с содержанием примесей 10^{-3} .

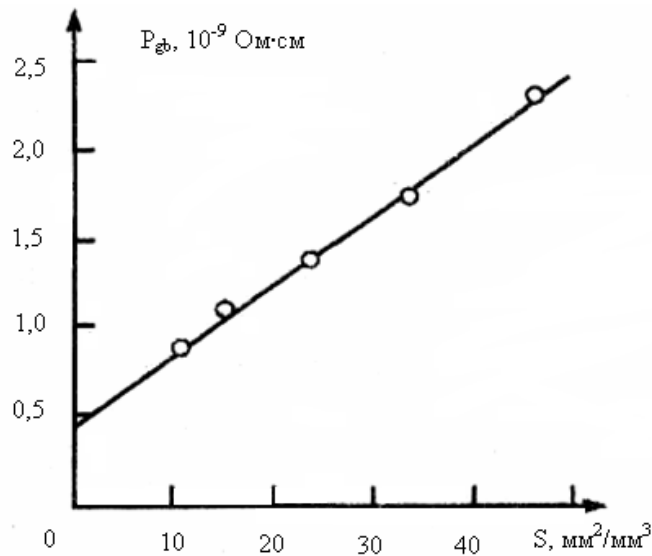


Рис. 2.31. Остаточное сопротивление меди (чистотой 99,999 %), измеренное при $T = 4,2 \text{ К}$, в зависимости от суммарной площади границ зерен

Влияние концентрации водорода на электросопротивление металлов.

Растворение водорода в металлах может существенно влиять на их остаточное удельное сопротивление ρ_0 в силу возникновения больших упругих напряжений, формирования широкой гаммы несовершенств различного рода, а в ряде случаев и образования макровыделений новой фазы. Кроме того, атомы водорода, неупорядоченно заселяющие часть междоузлий кристалла, с одной стороны, являясь источником несовершенств решетки, увеличивают остаточное сопротивление, а с другой – меняя электронный спектр и магнитную структуру, могут приводить и к уменьшению ρ_0 (например, в силу понижения $N(E_F)$ и подавления спиновых флуктуации). Таким образом, влияние водорода на ρ_0 весьма многогранно и его в общем виде вряд ли уместно обсуждать. Поэтому в последующем изложении в основном будут рассмотрены данные о зависимости ρ_0 от содержания водорода, полученные лишь в условиях пренебрежимо малого искажения равновесной атомной структуры растворителя.

Одним из наиболее подробно изученных и удобных для обсуждения влияния водорода на ρ_0 объектов являются β -гидриды палладия (а также твердые растворы на их основе), отличающиеся достаточно широкими концентрационными пределами гомогенности. С ростом содержания водорода остаточное сопротивление сплавов Pd–H меняется по экстремальному закону. Это видно из данных табл. 3 об относительном сопротивлении $r = R(\text{Pd} - \text{H})/R(\text{Pd})$ при 4,2 К.

Таблица 3

Относительное сопротивление металлов

n(H)	0	0,49	0,58	0,67	0,74	0,89
r	1,0	8,8	14,2	20,3	21,2	14,8

Подобного рода зависимость является естественным следствием «исправления» периодичности решетки как при $n \rightarrow 1$, так и при $n \rightarrow 0$, а, следовательно, говорит и об определяющей роли рассеяния электронов проводимости на структурных дефектах.

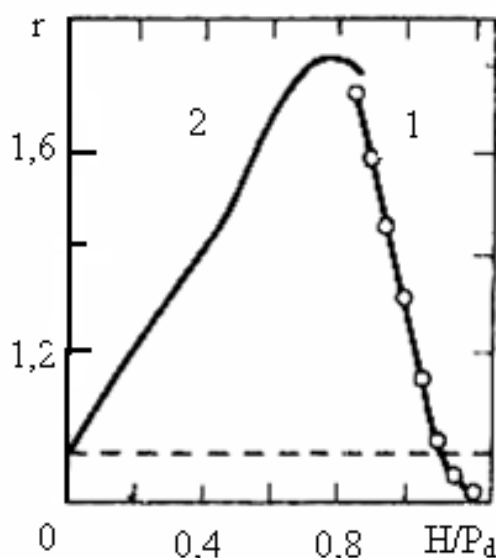


Рис. 2.32. Влияние концентрации водорода в сплавах Pd–H на их относительное электросопротивление при $T = 298 \text{ K}$

Эффект Кондо. Уже примерно полвека назад было установлено, что температурные зависимости различных кинетических характеристик нормальных и благородных металлов в области низких температур обнаруживают аномальные особенности. В частности, в ряде случаев их электросопротивление при понижении температуры существенно возрастает. Тщательные исследования показали, что это обусловлено присутствием

в рассматриваемых металлах весьма небольших количеств парамагнитных примесей. В случае же понижения их содержания указанный эффект ослабевает, смещается в область более низких температур и постепенно исчезает. Механизм эффекта долгие годы оставался неясным и лишь в работе Кондо получил надлежащее объяснение. Это удалось сделать в результате анализа особенностей процесса рассеяния электронов на парамагнитных примесях за счет спин-спинового взаимодействия во втором борновском приближении. Как известно, в первом борновском приближении спиновая часть взаимодействия электрона с парамагнитной примесью вносит в электросопротивление дополнительный вклад, не зависящий от температуры. Однако рассеяние электрона за счет спин-спинового взаимодействия во втором борновском приближении приводит к появлению логарифмически зависящего от температуры вклада.

Электрон-фононное рассеяние. Изучение политерм электросопротивления твердых растворов водорода в металлах, в которых не обнаруживаются ранее рассмотренные низкотемпературные аномалии, является одним из путей получения важной экспериментальной информации о механизмах рассеяния электронов проводимости и, в частности, роли в них электрон-фононного рассеяния на оптических и акустических колебаниях. Кроме того, полученные при этом сведения могут быть с успехом использованы для оценки как дебаевской, так и эйнштейновской температур сплавов Me–H(D), а также для установления влияния водорода на их электронную структуру.

Для примера рассмотрим результаты исследование влияния водорода на удельное электросопротивление сплавов Pd–H. Как видно из данных, приведенных на рис. 2.33, эквивалентный β -гидрид палладия обладает в области низких температур ($T < 100$ K) существенно меньшим электросопротивлением, чем чистый палладий (отношение ρ_{Pd}/ρ_{Pd-H} существенно увеличивается с понижением температуры). Это обусловлено прежде всего тем, что электроны растворяющихся в решетке металла атомов водорода заполняют d -дырки в электронном спектре и существенно снижают роль s – d -рассеяния электронов проводимости. В этих условиях электросопротивление сплава в основном определяется рассеянием электронов проводимости на акустических фононах (рис. 2.33, кривая 1). С повышением же температуры (при $T > 100$ K) происходит возбуждение оптической моды и роль рассеяния носителей на колебаниях внедренных атомов резко усиливается (рис. 2.33, кривая 2). При этом можно полагать, что электросопротивление β -фазы гидроксида палладия в широком интервале температур определяется суммой вкладов (рис. 2.33, кривая 3), обусловленных рассеянием на акустических и оп-

тических фононах, первый из которых доминирует при достаточно низких температурах и описывается дебаевской моделью, в то время как второй – эйнштейновской моделью.

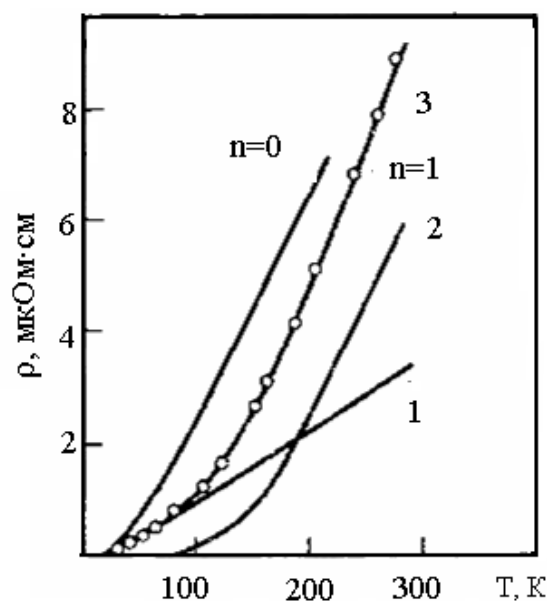


Рис. 2.33. Температурная зависимость удельного электросопротивления палладия и его гидрида, а также вкладов рассеяния на акустических и оптических фононах (о – эксперимент, сплошные кривые – расчет)

2.3.5.6. Приборы и оборудование

Для исследований может использоваться автоматический программируемый измеритель LCR WK4265/4270 высокоточных измерений значений сопротивления, емкости и индуктивности. Базовая погрешность измерений равна 0,1 %. Измеритель обладает функциями автоматического выбора диапазона и режима измерений. Это помогает выполнять измерения быстро и точно и проводить диагностику широкого диапазона пассивных компонентов электрических схем.

Значения характеристик, выражены в числовой форме, с указанием пределов погрешности гарантируются производителем. Указанные числовые значения без приведенных пределов погрешностей показывают, что они являются номинально ожидаемым средним значением по группе идентичных приборов. Характеристики действительны после самопрогрева инструмента в течение 30 минут.

Измеряемые параметры: сопротивление R , емкость C , индуктивность L , добротность Q , диэлектрические потери D , импеданс Z , фазовый угол Φ , напряжение на измеряемом объекте V_x , сила тока через измеряемый объект I_x .

Режимы цепи: параллельное или последовательное включение.

Тестовые частоты: постоянный ток (прибор с блоком DC), 50, 60, 100, 120 Гц, 200 Гц – 20 кГц с шагом 100 Гц, 100 кГц.

Частоты для режима FAST: 200 Гц – 20 кГц с шагом 200 Гц, 100 кГц.

Пределы погрешности установки частоты: $\pm 0,01\%$, кроме частот 10,9 кГц. Для этой частот погрешность установки составит $\pm 0,033\%$.

2.3.6. Исследование магнитных характеристик металлов при наводороживании

Магнитные методы неразрушающего контроля применяют в основном для контроля изделий из ферромагнитных материалов, т. е. из материалов, которые способны существенно изменять свои магнитные характеристики под воздействием внешнего (намагничивающего) магнитного поля. Операция намагничивания (помещения изделия в магнитное поле) при этом виде контроля является обязательной. Съём информации может быть осуществлен с полного сечения образца (изделия) либо с его поверхности. В зависимости от конкретных задач НК, марки контролируемого материала, требуемой производительности метода могут использоваться те или иные первичные информативные параметры. К числу наиболее распространенных относятся следующие информативные параметры: коэрцитивная сила, намагничённость, индукция (остаточная индукция), магнитная проницаемость, напряжённость, эффект Баркгаузена.

По способу получения первичной информации различают следующие методы магнитного вида контроля: магнитопорошковый (МП), магнитографический (МГ), феррозондовый (ФЗ), эффекта Холла (ЭХ), индукционный (И), пондеромоторный (ПМ), магниторезисторный (МР). С их помощью можно осуществить контроль: сплошности (методами дефектоскопии) (МП, МГ, ФЗ, ЭХ, И); размеров (ФЗ, ЭХ, И, ПМ); структуры и механических свойств (ФЗ, ЭХ, И).

Из перечисленных методов только магнитопорошковый требует обязательного участия в контрольных операциях человека; остальные методы позволяют получать первичную информацию в виде электрических сигналов, что делает возможным полную автоматизацию процессов контроля. Методы МП и МГ обнаружения несплошностей являются контактными, т. е. требуют соприкосновения преобразователя (магнитный порошок или магнитная лента) с поверхностью изделия; при остальных методах контроля съём информации осуществляется бесконтактно (хотя и на достаточно близких расстояниях от поверхности).

С помощью магнитных методов могут быть выявлены закалочные и шлифовочные трещины, волосовины, закаты, усталостные трещины и другие поверхностные дефекты шириной раскрытия несколько мик-

рометров. Такие методы, как ФЗ, ЭХ, И, МГ, можно использовать на грубых поверхностях, при этом минимальная глубина выявляемых дефектов составляет трехкратную высоту шероховатостей поверхности. В связи с необходимостью сканировать поверхность изделия методы ФЗ, ЭХ, И особенно удобно применять для контроля цилиндрических изделий. Метод МГ успешно применяют для контроля сварных швов.

Из геометрических параметров с помощью магнитных методов наиболее часто определяют толщину немагнитных покрытий на магнитной основе, толщину стенок изделий из магнитных и немагнитных материалов.

Контроль структуры и механических свойств изделий осуществляют путем установления корреляционных связей между контролируемым параметром (температурой закалки и отпуска, твердостью и т. д.) и какой-либо магнитной характеристикой (или несколькими). Успешно контролируется состояние поверхностных слоев (качество поверхностной закалки, азотирования и т. д.), а также наличие α -фазы.

2.3.6.1. Физические основы исследований магнитных свойств вещества

Ферромагнитные тела состоят из областей, в которых спины имеют определенное направление, совпадающее с направлением одной из кристаллографических осей. Такие области называют доменами. Применяемые на практике ферромагнитные материалы состоят из множества микрочастиц, являются поликристаллическими средами. Направления вектора намагниченности в различных ферромагнитных областях поликристаллического тела различны. Разделение тела на области (домены) происходит таким образом, что создаваемый этими областями магнитный поток замыкается внутри тела. В каждой такой области намагниченность однородна и по величине равна намагниченности насыщения ферромагнетика при данной температуре.

В природе не бывает абсолютно жестких изменений физических свойств. Поэтому на границе между ферромагнитными областями, в которых моменты спинов ориентированы антипараллельно (то есть навстречу друг другу) или перпендикулярно друг к другу, находится слой атомов, магнитные моменты которых постепенно переходят от одной ориентации к другой. Толщина граничных слоев (их называют стенками Блоха) оценивается в несколько десятков, а иногда и в несколько сотен ангстрем.

Воздействие на ферромагнетик внешнего магнитного поля приводит к перемещению граничного слоя и с ростом поля – к увеличению доменов, магнитные моменты которых составляют острый угол с направлением внешнего поля. Рост доменов происходит за счет обла-

стей, магнитные моменты которых неблагоприятно ориентированы по отношению к внешнему полю. В результате этого процесса появляется избыточный магнитный момент тела в направлении внешнего поля, который и определяет собой его намагниченность. При перемещении граничного слоя изменяется направление спинов как в атомах самого граничного слоя, так и в атомах того объема ферромагнетика, который он уже пересек. В слабых полях процесс смещения является обратимым. С повышением напряженности поля все большую и большую роль начинает играть необратимый процесс смещения.

Наличие в ферромагнетике пор, включений и неоднородностей кристаллической структуры уменьшает магнитную проницаемость, так как препятствует перемещению граничных слоев. Вокруг пор и неферромагнитных включений, размеры которых больше ширины граничных слоев, образуются дополнительные домены, получившие название субобластей, или субдоменов. Образование субдоменов энергетически выгодно, так как энергия, затрачиваемая на их создание, меньше энергии, необходимой для создания магнитных полюсов в районе пор, неоднородностей и других дефектов.

Намагничивание ферромагнетиков, особенно в сильных полях, происходит также в процессе вращения. Этот процесс заключается в том, что спины, преодолевая силы магнитокристаллической анизотропии, стремящиеся удержать их в направлении легкого намагничивания, поворачиваются в направлении внешнего поля.

Намагничивание ферромагнитных сред неразрывно связано с явлением магнитострикции. Это явление заключается в том, что под воздействием магнитного поля ферромагнитное тело изменяет свои размеры. При положительной магнитострикции тело удлиняется в направлении намагничивания, при отрицательной – сжимается. Отрицательная магнитострикция характерна для большинства ферромагнетиков, в том числе и для сталей.

Размеры тела можно изменить механическим воздействием. Оказывается, что при растяжении ферромагнетиков с положительной магнитострикцией их намагниченность возрастает. У ферромагнетиков с отрицательной магнитострикцией намагниченность возрастает при сжатии тела, а при растяжении – уменьшается.

2.3.6.2. Влияние водорода на магнитные свойства металлов

Известно уже давно, что водород существенно влияет на магнитные свойства железа, кобальта и никеля, а также сплавов на их основе. Еще в середине прошлого столетия Маттисен обнаружил соответствие в изменениях коэрцитивной силы и твердости электролитического же-

леза, полученного в различных условиях. Некоторые связывают это с влиянием внедренных в решетку железа атомов водорода на межатомное взаимодействие. Однако чаще описанную корреляцию рассматривали как результат деформационного воздействия растворенного водорода, атомы которого располагаются не только в междоузлиях решетки металла, но и скапливаются в несплошностях, создавая огромные давления, обуславливающие наклеп металла, который существенно влияет на его свойства.

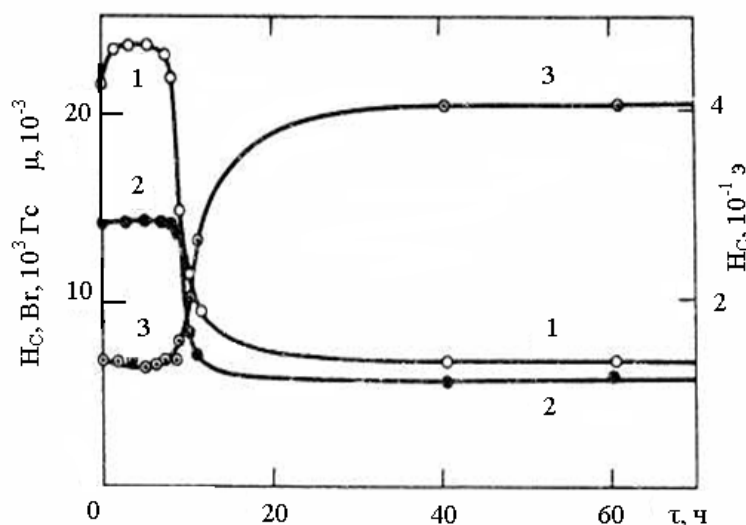


Рис. 2.34. Зависимость 1 – коэрцитивной силы H_c ;
2 – остаточной индукции B_r ;

3 – магнитной проницаемости μ от времени насыщения водородом

Следуя таким представлениям, можно считать, что растворение водорода в металлах будет сопровождаться рядом эффектов, в зависимости от его внедрения и концентрации по-разному влияющие на их физические свойства. При этом особое внимание должны привлекать как «неравновесные» эффекты, вызванные наклепом, так «равновесные», связанные с дилатацией решетки и изменением электронного спектра твердого раствора.

Уже давно было замечено, что большинство металлов и сплавов, пересыщенных водородом в процессе их электроосаждения, химического травления или быстрого охлаждения от высоких температур, обладают магнитными (и другими) свойствами, существенно зависящими от их предыстории. При этом обнаруживается достаточно четкая корреляция между содержанием водорода, с одной стороны, и основными механизмами и магнитными характеристиками, а также доменной структурой, с другой стороны.

В качестве примера рассмотрим влияние продолжительности катодного наводороживания ($j = 12 \text{ A/cm}^2$) на характеристики μ , H_c и B , технического железа при 293 К. Как видно из полученных результатов (рис. 2.34), максимальная магнитная проницаемость μ железа в течение первых 10 ч электролиза меняется относительно слабо. Однако последующее увеличение продолжительности процесса сопровождается резким уменьшением μ , величина которой после 15 ч поляризации стабилизируется и в дальнейшем остается неизменной. Аналогичный характер имеет и изотерма остаточной индукции B_c , в то время как коэрцитивная сила H_c с увеличением времени электролиза образца растет, достигая насыщения после 40 ч электролиза. Полученные результаты практически не зависели от толщины исследованных образцов. Это позволило утверждать, что экспериментальные данные характеризуют их объемные свойства.

Сведения о зависимости магнитных характеристик различных бинарных (и более сложных) систем, образуемых металлами триады железа с водородом, от их состава не отличаются желаемой полнотой и однозначностью. Так, если информация о влиянии водорода на свойства растворов в никеле и сплавах на его основе достаточно разносторонняя, то для систем на основе кобальта и железа она существенно беднее и неоднозначна (что в значительной мере обусловлено их сильным ферромагнетизмом и малой растворимостью в них водорода). В связи с этим целесообразно, прежде всего, рассмотреть сведения о магнитных характеристиках сплавов Ni – H и Ni~Me – H, позволяющие более четко установить их зависимость от концентрации водорода.

Кроме того, следует отметить, что существенный прогресс в изучении рассматриваемого вопроса был в значительной мере связан с изучением особо богатых водородом сплавов Me – H. В этом плане большие успехи были достигнуты при использовании для насыщения металлов водородом метода катодной поляризации, а также техники высоких давлений. При сопоставлении полученных данных следует иметь в виду, что применение указанных методических приемов хотя и приводит к качественно хорошо согласующимся результатам, но в количественном плане не всегда обеспечивает их совпадение друг с другом. Одна из причин, по-видимому, та, что при катодной поляризации, осуществляемой при относительно низких температурах, неизбежно развитие побочных процессов, о которых речь шла выше (трудно достижимая равномерность в распределении водорода по сечению образца, а также значительный его наклеп). Не случайно в образцах, подвергнутых дегазации после электрохимического насыщения водородом, наблюдаются, как правило, остаточные эффекты.

2.3.6.3. Экспериментальная установка для исследования магнитных свойств металлов

Исследования проводились на магнитном спектрометре для ЗМА, которая позволяет измерять магнитную проницаемость, коэрцитивную силу, комплексную ЭДС и шумы Баркгаузена. Схематически установка представлена на рис. 2.35.

ЗМА представляет собой измерительный прибор для неразрушающего контроля (определения) характеристических параметров изделий из ферромагнитных материалов. При использовании ЗМА отпадает обусловленное обычным механическим испытанием разрушение образцов, за счет чего можно значительно сократить время и стоимость контроля. Метод позволяет осуществлять полную автоматизацию и может быть интегрирован в процесс производства, присущая ему высокая скорость, контроля позволяет осуществлять 100%-й контроль при большинстве применений.

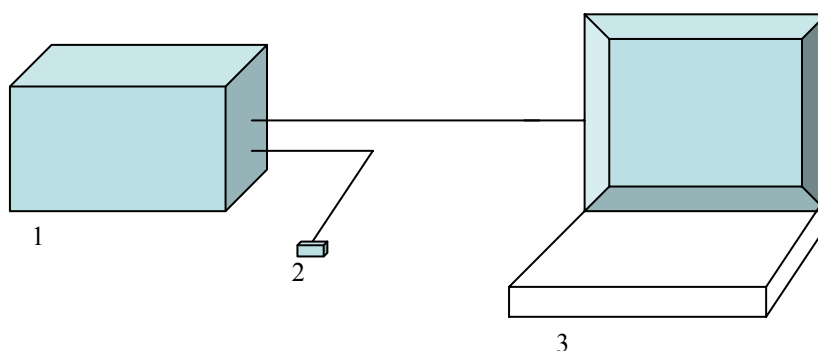


Рис. 2.35. Схема экспериментальной установки ЗМА:
1 – блок автоматизации; 2 – измерительный датчик;
3 – компьютер с программным обеспечением

ЗМА представляет собой приборно-техническую и методическую комбинацию следующих микромагнитных методов контроля:

- метод шумов Баркгаузена (BR);
- метод динамической магнитной проницаемости ($\mu\Delta$);
- метод высших гармоник для тангенциальной составляющей магнитного поля (H_t);
- многочастотный вихретоковый метод (MFWS).

Благодаря комбинации методов контроля могут измеряться несколько физических параметров одновременно. Они поставляют взаимодополняющую информацию о микроструктуре исследуемого материала и реализуют анализ на различных глубинах. Контролируемые параметры зависят в различной степени от мешающих факторов, спо-

собных нежелательно повлиять на результат измерений. Посредством процедуры калибровки информационные ЗМА – параметры комбинируются в одной или нескольких функциях обработки (многопараметровый метод). С помощью этих функций обработки могут быть количественно определены сравнительные значения измеряемых величин. К таким измеряемым неразрушающим способом величинам относятся:

- твердость, профиль распределение твердости, глубина упрочненного слоя (R_{hb} , E_{hb} , N_{ht});
- механические характеристики испытаний на растяжение (R_m , R_e и др.);
- остаточное напряжение (на поверхности и на глубине);
- остаточное содержание аустенита, величина зерен;
- удлинение ползучести.

Определение измеряемых параметров при помощи калиброванной системы ЗМА не зависит в широком диапазоне от мешающих факторов, таких как температура, покрытия и т. д. Кроме того, можно определять распределение значений измеряемых величин в зависимости от глубины, при этом глубина анализируемого слоя может меняться от 20 мкм до нескольких мм в зависимости от применяемого сенсора.

Магнитные характеристики металлов.

Намагниченность есть векторная физическая величина, характеризующая состояние вещества при его намагничивании (воздействии на него магнитного поля H):

$$M = \lim_{V \rightarrow 0} (\sum m) / V, \quad (2.55)$$

где V – объем вещества; m – элементарный магнитный момент.

Намагниченность, как и магнитное поле, измеряется в А/м.

Магнитной индукцией называется силовая характеристика магнитного поля (величина векторная):

$$B = \mu_0 (H + M), \quad (2.56)$$

где $\mu = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м – магнитная постоянная; H – напряженность магнитного поля.

Единица измерения магнитной индукции – тесла ($Tл$).

Магнитная восприимчивость – безразмерная величина χ_m , характеризующая способность вещества (магнетика) намагничиваться в магнитном поле. Для изотропного магнетика

$$\chi = M/H. \quad (2.57)$$

У диамагнетиков $\chi < 0$, у парамагнетиков $\chi > 0$, у ферромагнетиков $\chi \gg 0$ (104 и более).

Кривыми намагничивания называют графические изображения функции $B = f(H)$. В зависимости от способа получения этих функций различают несколько типов кривых намагничивания:

- начальную – получают постепенным увеличением H из состояния $B = 0$ и $H = 0$ до B_{max} ;
- безгистерезисную (идеальную) – получают так же, но при измерении индукции в каждой точке кривой намагничивания при воздействии переменным полем с убывающей до нуля амплитудой (возможны другие воздействия, например механические, облегчающие процесс намагничивания);
- основную (коммутационную) – получают при циклическом перемагничивании (кривая является местом вершин симметричных петель гистерезиса).

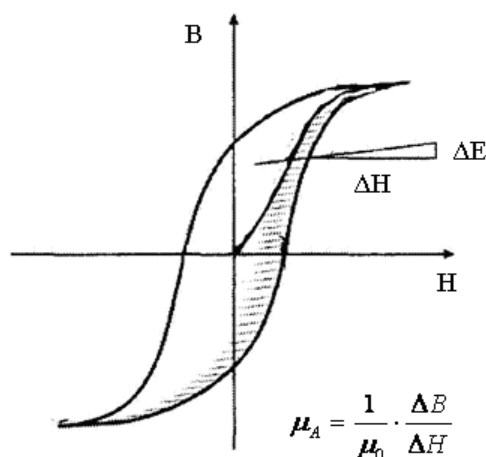


Рис. 2.36. Петля магнитного гистерезиса

Гистерезис. При циклическом перемагничивании ферромагнетика функция $B(H)$ образует петлю магнитного гистерезиса (рис. 2.36). Различают предельную петлю гистерезиса, получаемую переключением H_m (при $H > H_m$). Если перемагничивание производится не из состояния $B = 0$, $H = 0$, то имеют место частные петли гистерезиса; амплитуда перемагничивающего поля $H < H_m$. Эти петли гистерезиса являются симметричными. При уменьшении размагничивающего поля получают частные петли возврата.

Магнитной индукцией насыщения B , называют индукцию, соответствующую максимуму H [дальнейшее увеличение B с ростом H осуществляется только за счет изменения (приращения) H].

Остаточной магнитной индукцией B_2 называют индукцию, которая остается в предварительно намагниченном до насыщения материале после снятия магнитного поля.

Коэрцитивная сила H_c – напряженность магнитного поля, необходимая для полного размагничивания предварительно намагниченного ферромагнетика (получения $B = 0$ по предельной петле гистерезиса). Различают H_c по индукции и H_c по намагниченности H_{cm} – их значения различаются существенно только для магнитно-твердых материалов [$c H_c > (800 \dots 8000) \text{ А/м}$].

Магнитная проницаемость. Относительная магнитная проницаемость μ – безразмерная физическая величина, характеризующая магнитные свойства магнетиков: $\mu = 1 + X_m$ – имеем

$$B = \mu_0 \mu H \quad (2.58)$$

Величину $\mu_a = \mu_0 \mu$ называют абсолютной магнитной проницаемостью. Различают максимальную, начальную и дифференциальную магнитные проницаемости.

При перемагничивании по петле гистерезиса используют значения μ_d , при этом зависимость $\mu_d(H)$ для восходящей и нисходящей ветвей разная. Магнитная проницаемость тела $\mu = B/\mu H_e$.

Коэффициент размагничивания. При намагничивании изделий разомкнутой формы во внешнем поле H_p на их концах образуются полюсы, создающие размагничивающее поле H_p , так что поле внутри изделия $H_i = H_e - H_p$. Приближенно

$$H_p = NM, \quad (2.59)$$

где N – коэффициент размагничивания (по намагниченности).

2.4. Математическое обеспечение методов исследования водорода и дефектов в металлах

2.4.1. Извлечение информации из энергетических спектров ЯО

2.4.1.1. Описание энергетического спектра ЯО водорода

Источником информации о распределении исследуемой примеси по глубине образца в методе ядер отдачи служит энергетический спектр ЯО.

Выделим на глубине t_0 некоторый монослой Δt . Тогда энергия ядер отдачи вылетающих из него под углом θ будет определяться как:

$$E_2 = k \left(E_0 - \int_0^{t_0/\sin\Psi} S_{ib} dt \right) = kE_1. \quad (2.60)$$

Здесь S_{ib} – тормозная способность образца для налетающих ионов. Энергию регистрируемых в ЭС спектре ядер отдачи с учетом их потерь в поглотителе можно записать в виде:

$$E_3 = E_2 - \int_0^{t_0/\sin(\theta-\psi)} S_{tr} dt - \int_0^{t_a} S_{ar} dt. \quad (2.61)$$

Здесь: S_{tr} и S_{ar} – тормозные способности образца и поглотителя. Если пренебречь энергетическим разбросом частиц, то идеализированный ЭС ядер отдачи можно представить в виде:

$$N = N_0 \Delta \omega n(t) \sigma(E, \theta) \Delta E \frac{S_{tr}(kE_1)}{S_{tr}(E_2)} \frac{1}{[kS_{tb}(E_1)/\sin \psi + S_{tb}(E_2)/\sin(\theta - \psi)]}. \quad (2.62)$$

Здесь: ΔE – ширина канала анализатора; $n(t)$ – концентрация примесных атомов на глубине t ; N_0 – число анализирующих частиц, упавшее на мишень.

Из этих выражений видно, что шкала энергий ЯО однозначно связана с глубиной залегания примеси, а выход ЯО с концентрацией примеси на этой глубине. Таким образом, можно решая, уравнения (2.60–2.62) относительно t и n , получить распределение концентрации N по глубине образца. Однако экспериментально измеренные энергетические спектры имеют значительные искажения по сравнению с идеальным случаем. Вклад в искажение ЭС вносится целым рядом параметров. Кроме того, значения N и $\Delta \omega$ обычно не удается получить с необходимой точностью.

2.4.1.2. Моделирование энергетических спектров ЯО

Для извлечения информации о распределении концентрации примеси и функции возбуждения упругого рассеяния был использован метод машинного моделирования ЭС ЯО. Расчет модельных ЭС производился отдельно для ЯО изотопов водорода, гелия или других легких ЯО. При этом делали соответствующие изменения расчетных параметров в блоке начальных данных. Перед началом расчетов производилась процедура сглаживания ЭС ядер отдачи и, при необходимости, коррекция ЭС ЯО водорода с целью устранения искажающего влияния пучка по методике, приведенной в разделе 2.4.2.

Рассмотрим схему формирования модельного ЭС ядер отдачи более подробно. На первом этапе формировали пучок ионов, задавая его энергетический разброс в виде гауссовского распределения в некотором заданном интервале энергий ΔE . Далее организуется цикл по « k » для различных глубин анализируемого слоя. Для каждой глубины производится расчет потерь энергии и по формуле (2.62) определяется выход ЯО в соответствии с сечением и заданной концентрацией примеси.

При каждом фиксированном значении t организуется цикл по поперечнику ионного пучка с шагом ΔE_s , внутри которого определяются

соответствующие параметры углов вылета и энергий ЯО. Далее находится максимальный энергетический разброс ЯО и производится вычисление интеграла:

$$\int_{\Delta\omega} \frac{d\sigma(E_s, \theta_s, k)}{d\omega} \Delta\omega, \quad (2.63)$$

где $d\sigma/d\omega$ вычисляется по формуле Резерфорда, либо берется из таблиц. Формируется гистограмма энергетической шкалы анализатора. Вычисления повторяются для всех слоев « k » и энергий E_s , а результат заносится в массив $(s-k)$. Далее для каждого слоя производится учет вклада страгглинга, многократного рассеяния и разрешения спектрометра, заданных в виде гауссовских распределений с полушириной равной энергетическому разрешению. В первом приближении, концентрация примеси задается постоянной. Затем, путем сравнения экспериментального спектра с расчетным методом итераций получаем распределение примеси с заданной точностью.

Этот метод расчета можно с успехом использовать в аналитических целях, например, для определения оптимальных параметров эксперимента или определения сечений рассеяния. Но для практического использования удобнее применять другой способ обработки спектрометрической информации. Он заключается в том, что на основании имеющихся экспериментальных параметров и с учетом реальной энергетической шкалы ЯО производится расчет идеализированного ЭС по формуле (2.3). При этом для каждого значения энергии определяется соответствующий вклад искажающих факторов, включая конечную геометрию эксперимента, многократное рассеяние и др. Далее производим суммирование этих вкладов, заданных в виде гауссовского распределения, в соответствующие каналы шкалы анализатора согласно выражению:

$$N_i = \sum_j Y_{j,n} \Delta N_i, \quad (2.64)$$

где $Y_{j,n}$ – амплитуда идеализированного спектра в j – м канале; ΔN_i – вклад в амплитуду искажающих факторов, заданных в виде гауссовского распределения для каждого i – го канала анализатора.

Амплитуда парциального спектра запишется в виде:

$$Y_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\delta E_i} \exp\left(-\frac{(E_i - E_n)^2}{2\delta E_i^2}\right), \quad (2.65)$$

где E_j, E_n – энергии регистрации в j -м и n -м канале ЭС; δE_i – определяется на основании расчетов энергетического разрешения

(см. разд. 1.3.2). В дальнейшем, производим вычисление профиля концентрации методом итераций.

Если нужно определить не концентрацию, а функцию возбуждения упругого рассеяния тяжелого иона на ядрах водорода, можно пользоваться этими же программами. В этом случае, вначале сечение задается постоянным, затем производится моделирование ЭС при известной концентрации примеси Н в образце. В данном случае рассматривается расчет для абсолютных измерений. На практике удобнее пользоваться относительным способом измерения сечений и концентраций, поскольку абсолютные измерения не обладают необходимой точностью.

2.4.1.3. Относительный способ определения концентрации водорода

Наиболее удобным способом определения концентрации позволяющим получить результат с наименьшими погрешностями, является относительный способ измерения. При этом концентрация примеси в исследуемом образце определяется по формуле:

$$C = C_0 \frac{M_0 \Delta t_{0i} N_i}{M_i \Delta t_i N_{0i}}. \quad (2.66)$$

Здесь C_0 – концентрация исследуемой примеси в эталоне; N_i и N_{0i} – число импульсов в i -ом канале анализатора для образца и эталона; M_0 и M_i – соответствующие показания мониторов; Δt_{0i} и Δt_i – толщина слоя образца и эталона, соответствующая ширине канала анализатора.

$$\Delta t_i = \frac{\Delta E}{k S_b(E_1) / \sin \psi + S_r(E_2) / \sin(\theta - \psi)}. \quad (2.67)$$

Если исследуется примесь изотопов Н или другого элемента (например гелия), и отсутствует соответствующий эталонный образец, то для определения концентрации можно использовать Н-содержащий эталон (лавсан). В этом случае неизвестную концентрацию (например для He) определяют по формуле:

$$C_i^{He} = C_{0j} \frac{M_0 \Delta t_{0i} N_i^{He} \sigma^H(E_j)}{M_0^{He} \Delta t_i^{He} N_{0j}^H \sigma^{He}(E_i)}. \quad (2.68)$$

$$\Delta t_i^{He} = \frac{\Delta E}{k^{He} S_b / \sin \psi + S_r^{He} / \sin(\theta - \psi)}; \quad (2.69)$$

$$\Delta t_0^H = \frac{\Delta E}{k^H S_b / \sin \psi + S_r^H / \sin(\theta - \psi)}; \quad (2.70)$$

Здесь C_N – концентрация Н в лавсане; $\sigma^H(Ej)$ и $\sigma^{He}(Ei)$ – сечения упругого рассеяния анализирующих ионов на ядрах Н и He.

2.4.2. Описание программы, использованной для моделирования ЭС РОР и ЯО (SIMNRA)

Программа предназначена для моделирования ЭС РОР и ЯО. Программа способна моделировать ЭС РОР и ЭС ЯО при любой комбинации ион-мишень, в любой геометрии эксперимента используя резерфордовское дифференциальное сечение рассеяния с необходимыми поправками. В случае, если сечение значительно отличается от резерфордовского, программа включает более 300 нерезерфордовских сечений дифференциального рассеяния легких частиц на ядрах. Дополнительно нерезерфордовские сечения в нужном формате находятся на Интернет-сайте <http://ibaserver.physics.isu.edu/sigibase> (или <http://pixe.gns.cri.nz/>). Эти сечения легко конвертируются в сечения для симметричных реакций при моделировании ЭС ЯО. Необходимость введения экспериментально измеренных сечений вместо резерфордовских демонстрирует рис. 2.37, где показано отличие модельного ЭС ЯО водорода для разных сечений. Несмотря на различия экспериментальных данных, все измеренные сечения упругого α -р рассеяния значительно превышают резерфордовское сечение упругого рассеяния.

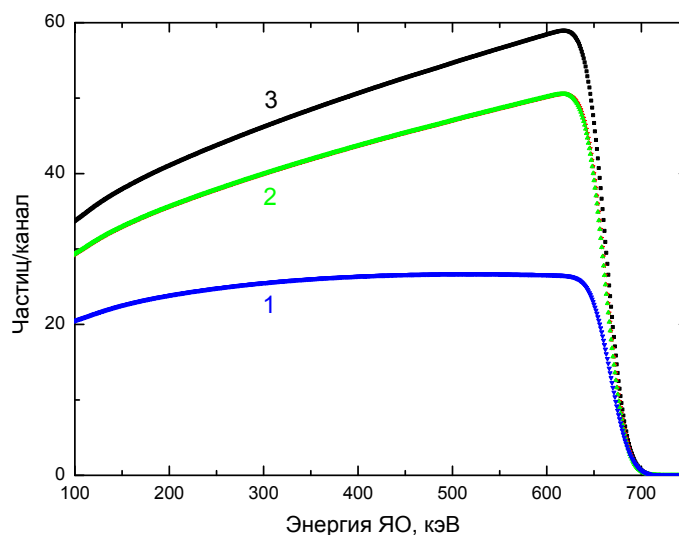


Рис. 2.37. Модельные спектры ЯО водорода (содержание 1 ат. %) в титане рассчитанные для разных сечений α – р рассеяния:

1 – резерфордовское сечение рассеяния;

2 – по данным работы: Baglin J.E.E. et. al. Nucl. Instr. Meth. B64 (1992) 469;

3 – по данным работы: Kim C.-S et. al. Nucl. Instr. Meth. B155 (1999) 229–237

Перед детектором может быть установлена многослойная фольга любого состава. Для расчета могут быть выбраны электронные сечения торможения ионов Зиглера – Берсака или Андерсена – Зиглера.

В используемом нами диапазоне энергий трансформация ЭС при расчете с разными сечениями торможения незначительна и не превышает 2...3 %. Расчет страгглинга в программе проводится по теории Бора с корректирующими поправками Чу. Важным моментом является то, что в программе учитывается влияние шероховатости поверхности на форму ЭС. В программе имеется две возможности учета геометрических дефектов мишени: а) внесение разброса толщины заданного слоя (ширина распределения на половине высоты) $FWHM = 2,35482 \cdot \sigma$, где σ – среднеквадратичное отклонение; б) внесение параметра шероховатости подложки (или любого слоя, лежащего на большей глубине).

Программа позволяет путем подгонки (на первом этапе визуальной) сравнивать экспериментальный и расчетный ЭС. Для этого исследуемая мишень представляется в виде сэндвича, состоящего из слоев, число которых, толщину и элементный состав (но не более 20 элементов в слое) задает пользователь. Одновременно задаются остальные параметры эксперимента: энергия и тип налетающих ионов, геометрические параметры эксперимента, энергетическое разрешение детектора и ионного пучка, калибровочные коэффициенты энергетической шкалы анализатора, число падающих ионов. Вносится тип и толщина фольги, установленной перед детектором.

Для точного сопоставления экспериментального и модельного спектра в программе присутствует операция подгонки расчетного ЭС к экспериментальному. Подгонка для каждого заданного слоя осуществляется по следующим параметрам: энергия, число падающих частиц, толщина слоя, состав слоя. Формально подгонка осуществляется методом наименьших квадратов путем минимизации функции

$$\chi^2 = \sum \frac{(N_{\text{экс}}(i) - N_{\text{расч}}(i))^2}{\sigma_i^2}. \quad (2.71)$$

Здесь $N(i)$ – количество импульсов в i -м канале анализатора.

Отличие тормозных способностей и пробегов программы SIMNRA от стандартной программы Д. Зиглера SRIM-97 в основном заключается в способах обработки данных, поэтому разница в результатах не превышает 1 %. Эта программа преобразует энергетические спектры в профили концентрации.

Энергетический спектр в программе SIMNRA представлен в виде

$$S(E) = \int_0^{\infty} S_0(E') f(E', \sigma^2(E')) dE', \quad (2.72)$$

где $S_0(E)$ – энергетический спектр до конволюции. $f(E, \sigma^2)$ – распределение Гаусса с шириной на половине высоты равной $\sigma^2 = \sigma_{Стрел}^2 + \sigma_{Дет}^2$.

Количество частиц в канале определяется как

$$N_i = \int_{E_{\min}^{(i)}}^{E_{\max}^{(i)}} S(E') dE'. \quad (2.73)$$

В случае если проводится расчет взаимодействия легких ионов с тяжелыми атомами мишени можно использовать резерфордовское сечение рассеяния, которое в ЛСК запишется в виде:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} [\text{мбн/стер}] = 5.1837436 \times 10^6 \left(\frac{Z_1 Z_2}{E [\text{кэВ}]} \right)^2 \frac{\left\{ (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right\}^2}{M_1 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}. \quad (2.74)$$

Однако в области низких и высоких энергий реальное сечение отличается от резерфордовского. Низкоэнергетические отклонения вызваны экранированием ядра электронными оболочками, окружающими оба взаимодействующих ядра.

Экранирование учитывается поправочным коэффициентом F , который для углов рассеяния $\theta > 90^\circ$:

$$\sigma = F \sigma_R. \\ F = 1 - \frac{0,049 Z_1 Z_2^{4/3}}{E_{СЦМ} [\text{кэВ}]}. \quad (2.75)$$

Например, для 1 МэВ ионов ${}^4\text{He}$ рассеянных на золоте $F(2.53) = 0,035$.

Для углов рассеяния $\theta < 90^\circ$ используется поправка Андерсена.

$$F_{Анд} = \frac{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{V1}{E_{СМ}} \right)^2}{\left\{ 1 + \frac{V1}{E_{СМ}} + \left[\frac{V1}{2E_{СМ} \sin \frac{\theta_{СМ}}{2}} \right]^2 \right\}^2}. \quad (2.76)$$

$$V_1 [\text{кэВ}] = 0,04873 Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}. \quad (2.77)$$

В обоих случаях поправка $F < 1$.

Для ядер отдачи сечение рассеяния задано в резерфордовском виде:

$$\sigma_R^{ERD} [\text{мбн/стер}] = 2,0731 \times 10^7 \frac{[Z_1 Z_2 (M_1 + M_2)]^2}{(2M_2 E [\text{кэВ}])^2 \cos^3 \theta}. \quad (2.78)$$

SIMNRA использует правило Брэгга для определения тормозной способности в мишени произвольного состава. Это правило предполагает, что взаимодействие иона с атомом данного элемента не зависит от типа окружающих атомов. Однако физико-химическое состояние материала оказывает значительное влияние на тормозные потери. При этом отклонение от правила Брэгга больше всего (до 20 %) в максимуме тормозной способности ионов для мишеней содержащих легкие примеси. Имеется модель Д. Зиглера и Д. Маноуна (так называемая САВ – модель) для расчета тормозных способностей двухкомпонентных материалов с большим содержанием легких примесей. Содержание примесей Н, С, О в этих мишенях должно быть заранее известно. В этой связи в программе SIMNRA используется независимый от энергии поправочный коэффициент f , который учитывается отдельно для каждого выделенного глубинного слоя.

$$S(E) = fS_{\text{Брэгг}}(E), \quad (2.79)$$

где $S_{\text{Брэгг}}$ – тормозная способность, рассчитанная по правилу Брэгга.

Энергетический разброс ионного пучка в используемой программе включает следующие компоненты:

1. Энергетический страгглинг электронных тормозных потерь ионов в веществе.
2. Энергетический страгглинг ядерной тормозной способности ионов.
3. Разброс энергии за счет конечной геометрии эксперимента.
4. Разброс энергии связанный с многократным рассеянием.
5. Разброс в толщине выделенной по глубине области, разброс энергии, связанный с шероховатостью подложки, неравномерность толщины поглотителя.

Пример 1. Водород в титане.

В качестве примера на рис. 2.38 показаны экспериментальный и модельный ЭС ядер отдачи водорода, адсорбированного на поверхности титана. Энергия налетающих ионов ${}^4\text{He}$ составляла 3,45 МэВ. При моделировании распределения водорода в виде гауссианы, модельный спектр совпадает с расчетным при условии, что ширина распределения на половине высоты составляет 0,04 мкм ($2,3 \times 10^{17}$ Ti/см²), а максимум содержания водорода на поверхности Н/Тi = 0,05/0,95. Относительное содержание атомов водорода в приповерхностной области (в левой части энергетического спектра) составляет Н/Тi = 0,002/0,998. Расчеты выполнены с учетом реальных размеров пучка и детектора. Учтены вклады в энергетическое разрешение страгглинга, многократного рассеяния и разброса ионного пучка.

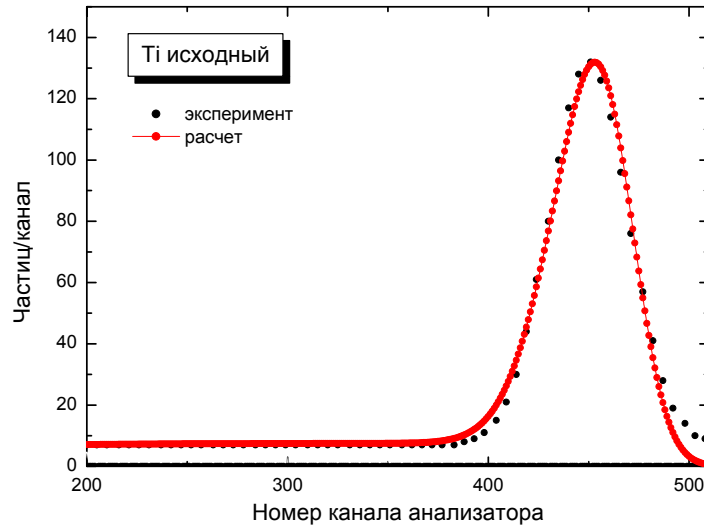


Рис. 2.38. Пример моделирования ЭС ядер отдачи водорода. Адсорбированный водород на поверхности титана

Пример 2. Водород и He в нержавеющей стали.

Другим примером может служить моделирование ЭС водорода и гелия имплантированного в нержавеющую сталь 12Х18Н10Т.

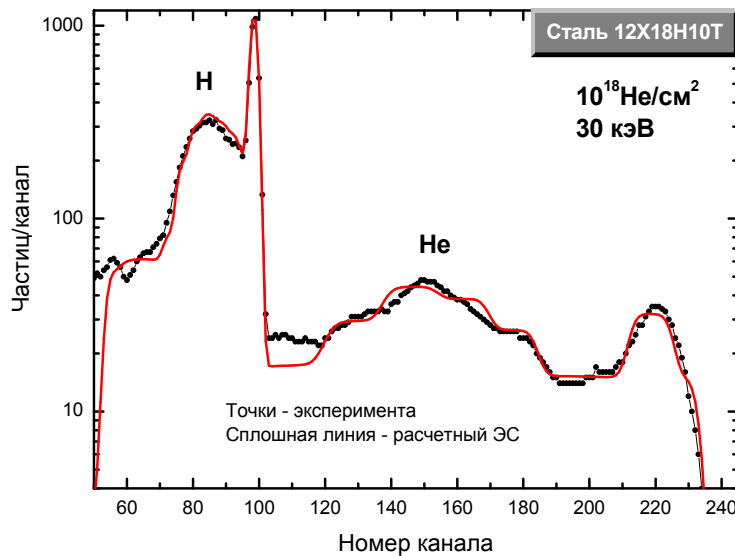


Рис. 2.39. Экспериментальный и расчетный (SIMNRA) ЭС ЯО H и He для стального образца облученного гелием дозой 10^{18} He/cm² с энергией 30 кэВ. Энергия анализирующих ионов азота 16 МэВ

На рис. 2.39 сравниваются экспериментальный и расчетный ЭС ЯО H и He, измеренные для стального образца, облученного гелием дозой 10^{18} He/cm² с энергией 30 кэВ. Энергия анализирующих ионов азота 16 МэВ. Моделирование проведено с помощью программы SIMNRA.

Разница между экспериментальным и модельным спектрами объясняется недостаточным количеством глубинных слоев (10), заданных при моделировании. Полученные профили распределения примесей приведены на рис. 2.40. При дозе 10^{18} He/cm² водород захватывается гелиевыми дефектами и выделяется в виде пика на глубине $1,3 \times 10^{18}$ ат/см². В распределении имплантированного гелия на этой глубине наблюдается провал.

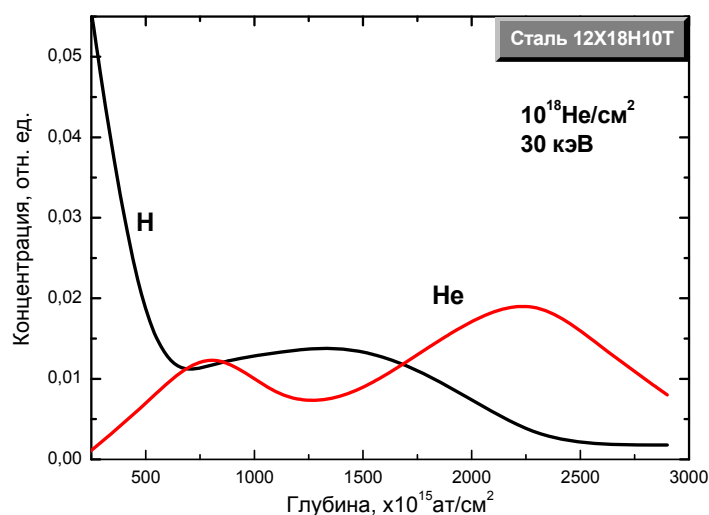


Рис. 2.40. Профили распределения H и He в нержавеющей стали облученной гелием дозой 10^{18} He/cm² и энергией 30 кэВ. Энергия анализирующих ионов азота 16 МэВ

2.4.3. Моделирование профилей распределения имплантированных ионов H и He

Для расчета профилей распределения имплантированных ионов H и He использованы табличные данные Буренкова А.Ф. Комарова Ф.Ф., Кумахова М.А., Темкина М.М. «Таблица параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей», в которой параметры пространственного распределения имплантированной примеси получены методом прямого численного решения интегральных уравнений для моментов. Для нахождения функции глубинного распределения практически достаточно знать несколько низших моментов распределения. Возможность довольно точной аппроксимации глубинного распределения ионов с помощью двух-трех моментов обусловлена тем, что искомая функция гладкая и при переходе к бесконечности стремится к нулю. Для построения нормального распределения $f(x)$ требуется знать лишь два момента — проективный пробег $R_p = \mu_1 = \langle x \rangle$ и продольный страгглинг $\Delta R_p = \mu_2 = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$, где μ_n — центральный момент n-го порядка.

$$f(x) = \frac{D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2} \right]. \quad (2.80)$$

Из-за заметной асимметрии распределений внедренной примеси гауссова форма аппроксимации экспериментальных профилей оказывается неудовлетворительной. Асимметричные распределения имеют ненулевой третий центральный момент

$$\mu_3 = \langle X^3 \rangle - 3\langle X^2 \rangle \langle X \rangle + 2\langle X \rangle^3. \quad (2.81)$$

Удобной мерой асимметрии является так называемая «скошенность»:

$$S_k = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}}. \quad (2.82)$$

Величина «скошенности» может быть как положительной, так и отрицательной. Отрицательные значения S_k соответствуют более плавному спаду $f(x)$ к поверхности и резкому падению за максимумом. Простейшим способом построения асимметричных профилей является метод полугауссиан с различной дисперсией, соединенных в максимуме распределения. Однако он не позволяет проводить профилирование с большой степенью асимметрии. Поэтому для аппроксимации был использован классический метод Пирсона. Лишь распределение Пирсона IV типа (из VII известных) имеет колоколообразную форму и может быть использовано для построения ионно-имплантированных профилей. Распределение Пирсона IV типа имеет вид:

$$f^{\text{II}} = k \left[1 + \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right]^{-q} \exp \left(-v \operatorname{arctg} \frac{x}{a} \right). \quad (2.83)$$

При использовании распределения Пирсона максимум функции распределения R_M (или модальный пробег) отстоит от среднего проективного пробега R_p на величину

$$\Delta_M = \frac{av}{q(2q-2)}. \quad (2.84)$$

Функция f^{II} будет зависеть только от одного параметра асимметрии S_k если в качестве аргумента введены безразмерные единицы $X = (x - R_p) / \Delta R_p$.

При построении профиля распределения внедренных ионов H и He в металлах использованы значения R_p , ΔR_p и S_k .

Таблица 1

Данные для построения распределений профилей
распределения H (10 кэВ) и He (30 кэВ) в некоторых металлах

	H				He			
	R_p	ΔR_p	ΔY	S_k	R_p	ΔR_p	ΔY	S_k
Al	1167	453	469	-1,53	2248	756	859	-1,24
Ti	878	434	444	-1,10	1526	654	696	-1,11
Сталь	627	382	388	-0,82	953	448	478	-0,96
Ni	553	351	355	-0,77	898	457	483	-0,87
Nb	510	337	317	-0,90	844	472	460	-0,96

R_p – средний проективный пробег; ΔR_p – среднеквадратичный разброс пробегов; ΔY – среднеквадратичное отклонение пучка в поперечном направлении; S_k – асимметрия профиля внедрения.

Концентрационный профиль ионно – имплантированной примеси в абсолютных единицах (ион/см³) рассчитывается согласно формуле

$$n(x) = 10^8 \frac{D}{\Delta R_p \sqrt{2\pi}} F^{\Pi}(x), \quad (2.85)$$

где D – доза имплантированной примеси (ион/см²); $F^{\Pi}(x)$ – значение функции Пирсона с рассматриваемой асимметрией.

В качестве примера на рис. 2.39, 2.40 приведены распределения H и He в титане и нержавеющей стали.

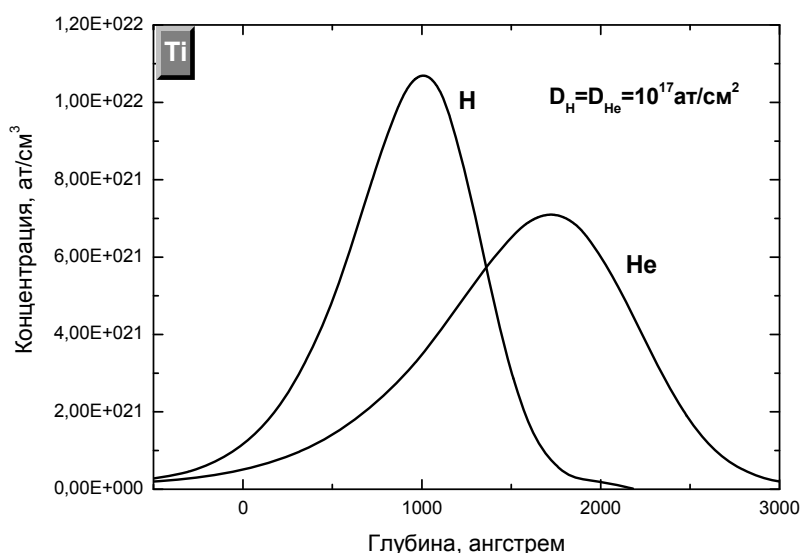


Рис. 2.41. Профили распределения 10 кэВ водорода и 30 кэВ гелия в титане

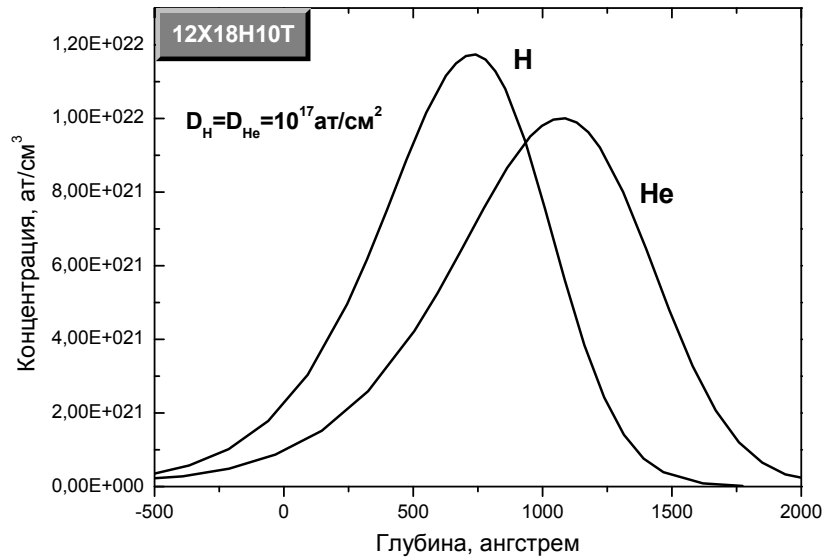


Рис. 2.42. Расчетные профили распределения 10 кэВ водорода и 30 кэВ гелия в стали

Используя расчетные профили распределения имплантированной примеси H и He можно моделировать энергетические спектры ядер отдачи и сравнивать их с экспериментальными ЭС.

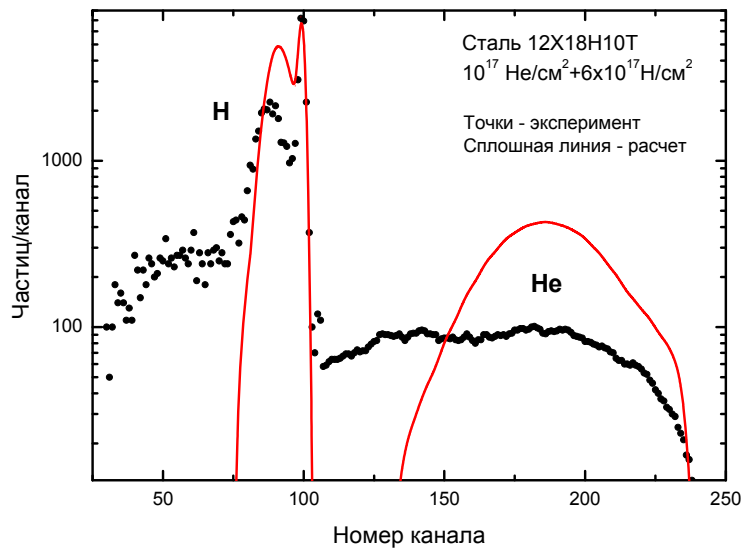


Рис. 2.43. Сравнение экспериментального (точки) и расчетного (SIMNRA, сплошная линия) ЭС ЯО для образца нержавеющей стали имплантированного при комнатной температуре последовательно гелием, затем водородом

На рис. 2.43 Показаны экспериментальный и расчетный ЭС ЯО для образца нержавеющей стали имплантированного последовательно гелием, затем водородом. Измерения и расчет, соответственно, проведены для налетающих ионов азота с энергией 12 МэВ. Геометрия эксперимента следующая: $\theta = 30^\circ$, $\psi = 25^\circ$, поперечный размер ионного пучка и детектора 1 мм, расстояние мишень-детектор 100 мм. Энергетическое разрешение детектора 25 кэВ, разброс пучка по энергии 120 кэВ.

Видно, что распределение имплантированного водорода сдвинуто в сторону больших глубин, где как видно из рис. 2.42 содержится наибольшее количество гелия. Распределение имплантированного He также существенно отличается от расчетного (рис. 2.43). Профиль существенно размывается, и гелий проникает на глубину значительно превышающую средний проективный пробег ($R_p = 953 \text{ \AA}$).

2.5. Заключение

1. На основании приведенного в главе краткого сравнительного обзора ядерно-физических и атомных методов анализа водорода в металлах сделан вывод, что применение неразрушающих ядерно-физических методов анализа более эффективно, поскольку они позволяют проводить многократные (или круговые) измерения одних и тех же образцов непосредственно в процессе воздействия температуры, деформации или облучения. Это дает возможность изучать динамические характеристики системы металл-водород.

2. Исследованы аналитические характеристики, обсуждены методические особенности методов анализа водорода и дефектов, использованных в диссертационной работе для комплексного исследования систем металл-водород. Для анализа водорода использованы два неразрушающих ЯФ метода (методы ядер отдачи и резерфордского обратного рассеяния), метод ВИМС, методы термо- и электронно-стимулированной десорбции, а также объемно-весовые методы анализа. Представлены приборы и оборудование, использованные для реализации ядерно-физических методов анализа водорода.

3. Анализ процессов накопления и выхода H из металлов невозможен без анализа дефектов, возникающих при накоплении водорода. В главе рассмотрены физические основы и характеристики, использованных в работе методов изучения дефектов в системах металл-водород. Дефекты в объеме материалов изучали методами позитронной аннигиляции и термоволновой микроскопии. Дефекты на поверхности металлов исследовали с помощью оптической и растровой электронной микроскопии. Для исследования дефектов были привлечены также акустические методы анализа (измерение скорости распространения уль-

тразвука, метод акустической эмиссии). Описано оригинальное экспериментальное оборудование для реализации этих методов.

4. Представлены способы извлечения информации из энергетических спектров ядер отдачи и резерфордовского обратного рассеяния. Приведены основные соотношения для расчета энергетического спектра ядер отдачи и ROP для идеального случая, и описаны использованные расчетные программы.

5. Приведены результаты моделирования профилей распределения имплантированных ионов H и He. Для расчета профилей распределения имплантированных ионов H и He использованы данные пространственного распределения имплантированной примеси, полученные методом прямого численного решения интегральных уравнений для моментов. Расчетные профили использовали для моделирования ЭС ЯО, которые сравнивали с расчетными ЭС. Максимум распределения имплантированного водорода в экспериментальном распределении H сдвинут в сторону больших глубин, где содержится наибольшее количество гелиевых дефектов. Экспериментальное распределение имплантированного He также существенно отличается от расчетного. Профиль существенно размывается, и гелий проникает на глубину, значительно превышающую средний проективный пробег ($R_p = 953 \text{ \AA}$).

2.6. Контрольные вопросы к главе 2

1. В чем отличие и схожесть резонансных и энергетических ядерно-физических методов анализа материалов? Приведите примеры ядерных реакций, на основе которых возможна реализация этих методов.
2. Проведите расчет энергии ядер отдачи водорода, выбиваемых с поверхности мишени ионами гелия, кислорода и азота с энергией 1 МэВ/нуклон на угол 30 градусов от направления движения ионного пучка.
3. Какая полученная информация, на Ваш взгляд, является базовой при проведении исследований ядерно-физическими методами? Перечислите аналитические характеристики ядерно-физических методов.
4. Каким образом, используя ядерно-физические методы, можно определить абсолютное содержание исследуемых примесей?
5. Как выглядит энергетический спектр ионов гелия, рассеянных на тонкой пленке золота, расположенной на алюминиевой подложке? Каким образом изменится энергетический спектр, если пленку алюминия нанести на подложку из золота?
6. Как и от каких параметров зависит выход продуктов ядерных реакций (рассеянных частиц, ядер отдачи) ядер отдачи?

7. Воспользуйтесь условно-бесплатной программой *SIMNRA* и получите энергетический спектр рассеянных частиц, приведенный на рис. 2.4. Постройте модельные спектры ядер отдачи для водорода, дейтерия, трития распределенного равномерно и с одинаковой концентрацией в металле.
8. Укажите основные проблемы (артефакты) возникающие при анализе водорода ядерно-физическими методами и методом ВИМС.
9. Какие типы ионы в большинстве случаев используют для анализа водорода методом ВИМС, ядер отдачи, РОР? Указать диапазоны энергий используемых ионов, как получают эти ионы?
10. Почему и каким образом наводороживание влияет на время жизни позитронов в металлах? Какие процессы, происходящие в системах металл-водород при облучении позитронами, ответственны за рост времени жизни позитронов, а какие за снижение этого параметра?
11. Объясните принцип формирования временных спектров аннигиляционных квантов при изучении систем металл-водород методом позитронной аннигиляции.
12. Основная область применения магнитного метода неразрушающего контроля. Какие магнитные свойства вещества вы знаете?
13. Расскажите о влиянии различных факторов на магнитные свойства металлов. Что называют явлением магнитострикции? Какие информативные параметры можно получить на приборе 3 МА?
14. Расскажите о влиянии водорода на магнитные свойства металлов. Как выглядит зависимость магнитной проницаемости μ от времени насыщения водородом?
15. Расскажите о влиянии дефектов на электрическое сопротивление. Как меняется электрическое сопротивление металлов в зависимости от его деформации?
16. Что такое температурный коэффициент электрического сопротивления?
17. Как изменяется электросопротивление при внедрении водорода.
18. Опишите принцип работы микроинтерферометра Линника. Что в микроинтерферометре используется в качестве разделяющей системы?
19. От чего зависят форма интерференционных полос, направление и интервал между ними? Чем отличаются рисунки поверхности, полученные для желтого и зеленого фильтров?
20. Опишите физические принципы работы термоволнового микроскопа.
21. Почему возникают сигналы акустической эмиссии при наводороживании металлов? Как устроен спектрометр сигналов АЭ?

22. От чего зависит скорость звуковых волн в металлах? Как влияет водород и дефекты на скорость звуковых волн в металле?
23. Как меняется скорость звуковых волн и потери акустической энергии при пластической деформации металла?
24. Пользуясь данными работы [267] и консультацией преподавателя постройте профили распределения (распределения Пирсона) водорода в титане и алюминии для энергии 25 и 50 кэВ.

2.7. Литература к главе 2

1. Terreault B. Depth profiling of implanted gases in solids // Proc. IX IVC-V ICSS. – Madrid, 1983. – P. 599–613.
2. Bottiger J. Review: depth profiling of hydrogen of helium isotops // J. of Nucl. Mat. – V. 78. – P. 161–181.
3. Ziegler J.F. Wu C.P., Williams P. e.a. Profiling hydrogen in materials using ion beams // Nucl. Instr. and Meth. – 1978. – V. 149. – P. 18–09.
4. Terreault B., Martel J.G., St-Jacques R.G., Lecuyer J. Depth profeling of light elements in materials with high-energy ion beame // J. Vac. Sci. Technol. – 1977. – V. 14. – N1. – P. 492–500.
5. Сулема В.Н., Полонский В.В., Черданцев Ю.П. Шадрин В.Н. Ядерно-физический способ определения водорода. АС 1296899. 1986.
6. Davis J.C. Efevre H.W.,Poppe C.H. e.a. The H(t,n)He reaction for depth profiling of hydrogen by neutron time-of-flight // Nucl. Instr. and Meht. 1978. V.149. – F. 41–45.
7. Bottiger B., Jensen P.S., Littmark U. Depht profiles of He ions implanted into solids at energies beetween 20 to 60 keV. // J. Appl. Phis. – V. 49(3). – P. 965–970.
8. Артемов К.П., Гольдберг В.З., Петров И.П. Новый метод определения изотопов водорода и гелия в тонких образцах // Атомная энергия. – 1973. – Т. 34. – Вып. 4. – С. 26&–270.
9. Cohen B.L., Fink C.L., Degnan J.H. J. Appl. Phys. – 1972. – V. 43. – № 1. – P. 19–25.
10. Кадушкин В.Н., Киселева З.П., Скородумов Б.Г. Исследование распределения по глубине водорода в металлах методом р-р рассеяния Атомная энергия. 1083. Т.54. Вып. 1. – С. 49–53
11. Скородумов Б.Г., Яцевич И.О., Хабибуллаев П.К. и др. Вопросы атомной науки и техники. Серия АВЭ и Т. 1985. Вып. 2. – С. 42–45.
12. Валиев А.Н., Скородумов Б.Г., Хабибуллаев П.К. и др. Атомная энергия. 1085. Т.58. Вып. 1. – С. 27–32.
13. Джазаиров-Кахраманов В., Ибрагимов Ш.Ш. Профили распределения имплантированных ионов водорода

14. Рыжков В.А., Черданцев Ю.П., Рагулин А.Ю. ЖАХ. 1995. Т. 50. Т. 11. – С. 1214–1216.
15. Crittin M., Jolie J., Kern J. et. all. Hydrogen detection by prompt gamma-ray activation analysis (PGAA). J. of Alloys and Compounds. 1997. V. 253–254. – P. 156–157.
16. Чернов И.П., Шадрин В.Н. Анализ содержания водорода и гелия методом ядер отдачи. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 129 с.
17. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н. Ядерно-физический метод анализа водорода в приповерхностных слоях материалов // ЖФХ. – 1980. – Т. 54. – № 11. – С. 2831–2835.
18. Paszti F., Kotai E., Mezey G. et. al. Hydrogen and duterium measurements by ERD using alpha particles. Nucl. Instr and Meth. B 15. 1986. – P. 486–491.
19. Berning P.R., Benenson R.E. An ERD based study of the electroigration of hydrogen in V, Ta, Nb, Ti. Nucl. Instr and Meth. B 94. – 1994. – P. 130–136
20. Arai T., Kunimatsu A., Takahiro K. et. al. Migration of hydrogen ions in SrCeO₃ studies by ERD analyses. Solid State Ionics. – 1999. – V. 121. – P. 263–270.
21. Nolte H., Assmann W., Huber H. et. al. Blocking- and channeling-ERDA with heavy ions. Nucl. Instr. and Meth. B 136–138. – 1998. – P. 587–593.
22. Черданцев Ю.П. Особенности одновременного анализа Н и Не методом ядер отдачи. Автореферат диссертации. 1996.
23. Белянин О.П., Мамонтов А.П., Сулема В.Н. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н. Миграция водорода в различных материалах под действием ионизирующего излучения. Материалы 9-й Всесоюзной конференции «Взаимодействие атомных частиц, с твердым телом». – 1989. М Т. 2. – С. 258–260.
24. Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Черданцев Ю.П., Кренинг М., Баумбах Х. Радиационно – стимулированный выход водорода из металлов и сплавов. Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 2. – С. 9–13.
25. Матусевич В.А., Чернов И.П. Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н. Метод определения содержания водорода в поверхностных слоях материалов // Использование ускорителей в элементном анализе. – Ташкент.: ФАН, 1980. – С. 182–185.
26. Шадрин В.Н. Применение упругого рассеяния тяжелых ионов для анализа распределений водорода в приповерхностных слоях материалов. Диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м.н. 1982. – 169 с.

27. Белянин О.П., Гусева М.И., Сулема В.Н., Столярова В.Г., Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Шадрин В.Н. Использование метода ядер отдачи для изучения влияния гамма-излучения на поведение Н в нержавеющей стали. Изв. ВУЗов. Физика. 1987. Деп. ВИНТИ. N7864–В87 от 10.11.87. 17 с.
28. Крючков Ю.Ю., Чернов И.П. Основы ядерного анализа твердого тела. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 350 с.
29. Рязанов М.И., Тилинин И.С. Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 200 с.
30. Voerma D.O. Report on the round table session on: Near surface analysis and charge exchange studies with high-resolution spectrographs. Nucl. Instr. and Meth. In Phys research B. 1998. V. 136–138. – P. 42–46.
31. Прикладная ядерная спектроскопия. Сборник статей. Вып. 6. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 320.
32. Гвердцители И.Г., Гулдомашвили А.И., Диасамидзе Э.М., Куликаускас В.С. Труды Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М., 1976. – С. 236–239.
33. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Сохорева В.В., Кобзев А.Н. Применение методов ядер отдачи резерфордовского обратного рассеяния для изучения поведения водорода в титане. Тезисы докладов XXXIII международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва, МГУ, 26–28 мая 2003 г. – М.: УНЦ ДО, 2003. – С. 146.
34. McIntyre N.S., Davidson R.D., Weisener C.G. et al. SIMS studies of hydrogen diffusion through oxides on Zr-Nb alloy. Surface and interface analyses. 1991. V. 17. P. 757–763. ц с кристаллами. Москва, МГУ, 26–28 мая 2003 г. – М.: УНЦ ДО, 2003. – С. 146.
35. Scholz J., Zuchner H., Palulus H., Muller K.-H. Ion bombardment induced segregation effect in VDx studies by SIMS and SNMS. J. of Alloys and Comp. 1997. V. 253–254. P. 459–462. ц с кристаллами. Москва, МГУ, 26–28 мая 2003 г. – М.: УНЦ ДО, 2003. – С. 146.
36. Casey H.C., Jr. And Chang-Ho Chen, Zavada J.M., Novak S.W. Analysis of hydrogen diffusion from proton-exchanged layers in LiNbO₃. Appl Phys. Lett. 1993. V. 63(6). P. 718–721. ц с кристаллами. Москва, МГУ, 26–28 мая 2003 г. – М.: УНЦ ДО, 2003. – С. 146.
37. Никитенков Н.Н., Черданцев Ю.П., Воронина Е.В. Особенности исследования изотопов водорода в металлах методом ВИМС. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2003. 21 с.: Деп. в ВИНТИ № 1242 – В2003 от 26.06.03 г. ц с кристаллами. Москва, МГУ, 26–28 мая 2003 г. – М.: УНЦ ДО, 2003. – С. 146.

38. Changqi Shan, Aiju Wu, Yongjig Li et al. The behavior of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel with coating of TiC and TiN+TiC. *J. of Nucl. Mat.* 1992. V. 191–194. – P. 221–225.
39. Nagai Y., Saito Y., Matuda N. Hydrogen desorption from copper during ion bombardment measured by SIMS. *Vacuum.* 1996. V. 47. – P. 737–739.
40. Chene J., Lecoester F., Brass A.M., Nel D. SIMS analysis of deuterium diffusion in alloy 600: the correlation between fracture mode and deuterium concentration profile. *Corrosion Science.* – 1998. – N1. – P. 49–60.
41. Guseva M.I., Birukov A.Y., Gureev V.M. Investigation of the beryllium ion-surface interaction. *J. of Nucl. Mat.* 1996. V. 233–237. – P. 860–864.
42. Loheide F., Scholz J., Zuchner H. Hydrogen (deuterium) bonding properties in ZrV2 Dx studied by SIMS and SNMS. *J. of Alloys and Comp.* 1997. V. 253–254. – P. 463–466.
43. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Физическое распыление твердых тел. Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
44. Блинов Ю.Ф., Серба П.В. Искажение профилей распределения примеси при измерении методом ВИМС // *Поверхность.* – 2000. – № 3. – С. 71–74.
45. Макарец Н.В., Фалько Г.Л., Федорченко В.М. Распыление поверхности мишени и радиационно-стимулированная диффузия примеси // *Поверхность.* – 1984. – № 5. – С. 29–34.
46. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. – М.: Мир, 1989. – 564 с.
47. Зелинская Г.А. О правильности определения водорода методом вакуум нагрева // Зелинская Г.А. Методы исследования и определения газов в металлах и неорганических материалах. – Л.: Наука, 1979. – С. 8–83.
48. В.Н. Кудрявцев, Ю.П. Валакин и др. О количественном определении водорода в стали // *Завод. Лаб.*, 1968. – 24. – № 2. – С. 196–199.
49. Чернов И.П., Мамонтов А.П., Тюрин Ю.И. Миграция водорода в стали и сплавах, стимулированная ионизирующим излучением // *Изв. вузов.* – 1994. – № 11. – С. 72–79.
50. Chernov I., Tjurin J., Cherdantsev J., Kroning M., Vaumbach H. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects. *Intern. J. Hydrogen Energy.* – V. 24. – 1999. – P. 359–362.
51. Тюрин Ю.И., Черданцев Ю.П., Воронина Е.В. Особенности исследования систем металл-водород методом термостимулированной десорбции. Том. политехн. ун-т. – Томск, 2003. – 43 с.: Деп. в ВИНИТИ № 1155 – В2003 от 16.06.03 г.

52. Koehler B.G., George S.M. Laser-induced desorption of H₂ from Si (111)7x7. *Surface Science*. 1991. V. 248. – P. 158–172.
53. Vicanek M., Colla T.J., Simon G. Hydrogen enrichment in laser beam welding of aluminium. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 1994. V. 27. – P. 2284–2290.
54. Boivin R., Ross G.G., Terreault B. A method pulses-laser desorption of hydrogen // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73(4). – P. 1936–1942.
55. Boivin R., Terreault B. Desorption and other effects of pulses-laser annealing of hydrogen-implanted silicon // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73(4). – P. 1942–1951.
56. Bikel A., Sopchyshn C., McRae A. et fl. Determination of hydrogen and deuterium in Zr-2,5Nb by laser ablation. *Nucl. Instr. and Meth. B*. 1998. V. 140. – P. 217–228.
57. Schiettekatte F., Keroack D., Ross G.G., Terreault B. H and D depth profiles in implanted and laser-annealing berillium. *Nucl. Instr. and Meth. B*. 1994. V. 90. – P. 401–404.
58. Keroack D., Terreault B. Laser desorption study of deuterium implanted in Be. *J. of Nucl. Mat.* 1994. V. 212–215. – P. 1443–1447.
59. Походня И.К., Швачко В.И., Степанюк С.Н. Водородные ловушки в сварных швах. Водородная обработка материалов. Труды 3-й Международной конференции ВОМ-2001. Донецк-2001. Часть 2. – С. 297–298.
60. Маркин А.В., Захаров А.П. Термодесорбция дейтерия из бериллия, облученного ионами дейтерия. *Поверхность. Сер. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 1998. № 6. – С. 77–85.
61. Залужный А.Г., Калинин Б.А., Копытин В.П. и др. Выделение водорода из образцов аустенитной стали, облученных потоками высокотемпературной плазмы // *ЖТФ*. – 2001. – Т. 71. – Вып. 1. – С. 31–35.
62. San-Qiang Shi, Abramov E., Thomption D.A., Smeltzer W.W. Thermal desorption of duterium from polycrystalline nickel pre-implanted with helium. *J. of Nucl. Mat.* 1991. V. 182. – P. 128–134.
63. Rezaie-Serej S., Outlaw R.A. Thermal desorption of CO and H from degassed 304 and 437 stainless steel. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1994. V. 12(5). – P. 2814–2819.
64. Mavrikakis Manos, Schwank W., Gland L. The effect of exposure time and pressure on the temperature-programmed desorption spectra of system with bulk states. *Surface Science*. 1996. V. 355. – P. L385–L392.
65. Лидер А.М. Динамика накопления водорода и дефектов в титане и нержавеющей стали при электролитическом насыщении водородом. Автореферат кандидатской диссертации. – Томск, 2002. – 18 с.
66. Гольданский В.И. Физическая химия позитронов и позитрония. – М.: Наука, 1968.

67. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества. УФН. 2002. Т. 172. № 1. – С. 67–83.
68. Жихарев А.Н. Изучение дефектной структуры титана после водородного насыщения с помощью позитронов // Тезисы докладов всесоюзной конференции «Холодный ядерный синтез». – М., 1991. – С. 58.
69. Ohkubo H., Sugiyama S., Fukuzato K., Takenaka M., Tsukuda N., Kuramoto E. Positron-lifetime study of electrically hydrogen charged Ni, austenitic stainless steel and Fe. J. of Nucl. Mat. 2000. № 283–287. – С. 858–862.
70. Hansen H.E., Nielsen H.K., Nielsen B., Bentson M.D., Lideroth S., Petersen K. Hydrogen in electron and neutron irradiated iron. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore.
71. Lopes Gil G., Ferreira M.F., De Lima A.P. Positron annihilation studies on electrolytically hydrogen charged ss316. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore.
72. Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. – Киев: Наукова думка, 1975. – 416 с.
73. Гольданский В.И., Шанторович В.П. Позитроний в радиохимии и химии радиоизлучения // Радиохимия. – 1976. – № 4. – С. 598–618.
74. Мирон Н.Ф., Штоцкий Ю.В., Быков В.Н. Термическое подавление образования позитрония в облученном ниобии. Препринт Физико-энергетического института. ФЭИ-1555. Обнинск-1984. – 8 с.
75. Алексеева О.К., Гаков В.Н., Левдик В.А., Мирон И.Ф., Шанторович В.П. Аннигиляция позитронов в облученном гидриде циркония. Препринт Физико-энергетического института. ФЭИ-1037. Обнинск-1980. – 11 с.
76. Купчишин А.И., Фудченко Р.Г., Мукашев К.М. Взаимодействие позитронов с деформационными и радиационными дефектами в сплавах Ti-Zr, облученных нейтронами // Металлофизика. – 1988. – Т. 10. – № 1. – С. 28–31.
77. Силантьев В.И., Фудченко Р.Г., Купчишин А.И. и др. Исследование методом аннигиляции позитронов энергетической зависимости концентрации радиационных дефектов при облучении протонами // Металлофизика. – 1987. – Т. 9. – № 6. – С. 70–75.
78. Колчин В.А. и др. Взаимодействие позитронов с радиационными дефектами и атомами водорода в нержавеющей сталях // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1987. – Вып. 3(41). – С. 21–25.

79. Мукашев К. Эволюция дефектной структуры металлов переходных групп и их сплавов при радиационно-стимулированных фазово-структурных превращениях.
80. Hungary A., Aubertin F., Fries S.M., Gonser U. Positron lifetime and Mossbauer study on hydrogen ZrFe alloy. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore. – P. 111–113.
81. Jena P., Ponnambalam M.J. Positron annihilation in metal-vacancy-hydrogen complexes. Rphysical revie B. 1981. V. 24. N5. – P. 2884–2887. 176
82. Lengeler B., Mantl S., Ttifshauser W. Interaction of hydrogen and vacanciec in copper investigated.
83. Hansen H.E., Nielsen H.K., Nielsen B., Bentson M.D., Lideroth S., Petersen K. Hydrogen in nutron irradiated Mo. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore. – P. 497–499.
84. Cao B., Ichinose H., Yu W. Et al. Investigation of hydrogen induced defects in iron by PAT and HREM. Vft. Sci. Forum 1992. Vols. 105–110. – P. 917–920.
85. Wei-Zhong Yu., Bi-Song Chen, Jia-Jion Xiong et. al. The study of hydrogen damage of Fe-Ni-Co. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore. – P. 896–897.
86. Bi-Song Cao, Wei-Zhong Yu., Jia-Jion Xiong. The investigation of the interaction between hydrogen and defects in iron by positron annihilation. Positron annihilation. 1985. World Scientific Publ. Co, Singapore. – P. 582–583.
87. Gopaliengar R., Wallace J.P., Orian R.A. Positron annigilation study of effect of hydrogen during the plastic deformed of a steel Mat. Sci. and Engineering. 1984–1985. V. 68. – P. 191–196.
88. Арефьев К.П., Позитроний и центры аннигиляции позитронов в дефектных кристаллах. Дисс. д.ф.-м.н: 01.04.07. – Томск:, 1984. –310 с.
89. Dlubek G., Sourkov A., Depetasse S. Meyendorf N. Analysis of Deformation-Induced Microstructure Using Positron Annihilation: Dislocations and Vacancies in Nickel and Steel // Deformation-Induced Microstructures: Analysis and Relation to Properties. – 1999. – P. 305–311.
90. Методы позитронной диагностики и расшифровки спектров аннигиляции позитронов / отв. Ред. Хабибуллаев П.К. – Ташкент: Изд. «ФАН» Узбекской ССР, 1985. – 134 с.
91. Чернов, А.М. Лидер, Ю.П. Черданцев, Гаранин, Н.Н. Никитенков, М. Кренинг, Х. Баумбах. Дефекты в титане инициированные водородом // Физическая мезомеханика. – 2001. – Т. 3. – № 6. – С. 97–103.
92. Kizkegaard P., Eldrup M. Positronfit: a versatile program for analysis positron lifetime spectra. – Roskilde. – 1971. –23 p.

93. Yatabe H., Yamada K., De los Rios E.R. Formation of hydrogen-assisted intergranular cracks in high strength steels. *Fatigue Fract. Mater. Struct.* 1995. Vol.18. No.3. – P. 377–384.
94. Chen Q.Z., Zhou G.H., Huang Y.Z. Hydrogen-inducing nanovoids in thin crystals of 310 stainless steel // *J. of Mat. Sci.* – 1998. – V. 33. – P. 4813–4819.
95. Баранов М.А., Дроздов А.Ю., Чудинов В.Г. Атомные механизмы развития микротрещины в чистых ГЦК и ОЦК металлах с примесью водорода // *ЖТФ.* – 2000. – Т. 70. – Вып. 4. – С. 46–51.
96. Алексеенко Н.Н., Кузнецов А.А., Николаев В.А. и др. Водородная хрупкость стали 15Х3МФА под облучением и вопросы надежности корпусов реакторов // *Радиационные эффекты в металлах и сплавах. Материалы 3 Всесоюзного совещания.* Алма-Ата. 1985. – С. 68–77.
97. Кеворкян Ю.Р., Платонов П.А., Турсунов И.Е. Влияние микроструктурных неоднородностей на водородное охрупчивание нержавеющей стали // *Радиационные эффекты в металлах и сплавах. Материалы 3 Всесоюзного совещания.* Алма-Ата. 1985. – С. 135–141.
98. Чернов И.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Никитенков Н.Н., Кренинг М., Баумбах Х. Исследование динамики образования трещин в нержавеющей стали и титане при насыщении водородом // *Физика и химия обработки материалов.* – 2001. – № 2. – С. 18–25.
99. Chernov P., Cherdantzev Y.P., Lider A.M., Garanin G.V., Nikitenkov N.N. Dynamics of defects accumulation during hydrogen charge of titanium and stainless steel. *The 5 Korea-Russia Int. Symposium on Sci. And Technology. Proceedings KORUS-2001.* Tomsk. 2001. – P. 241–244.
100. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Кренинг М., Баумбах Х. Эрозия поверхности нержавеющей стали и титана при насыщении водородом // *Материалы 15-й Международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью».* ВИП-2001. Том 1. М. 2001. – С. 175–180.
101. Hartikainen J., Jaarinen J. and Luukkala M. Microscopic thermal wave non-destructive testing. *Advances in optical and electron.* Academ. Press Limited. 1991. – P. 313–359.
102. Siu F., Siores E., Taube A. Variable frequency microwaves for non-destructive testing. *Non-destructive characterization of materials IX.* Sydney. Australia. 1999. V. 497. – P. 63–68.
103. Krening M., Wenschuh E., Winterberg K.-H. // *Proc. Inter. Conf. On Monitor. and Predict. Of Pl. And Struct.* – 1992. – P. 67.
104. Бобренко В.М., Вагнели М.С., Куценко А.Н. Акустические методы контроля напряженного состояния материала деталей машин. – Кишнев: Штиинца, 1981. – 147 с.

105. Баранов В.М. Ультразвуковые измерения в атомной технике. – М.: Атомиздат, 1975. – С. 264.
106. Ботаки А.А., Ульянов В.Л., Шарко А.В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. – М.: Машиностроение, 1983. – 80 с.
107. Логан Х.Л. Коррозионное растрескивание металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 220 с.
108. Постников В.С. Внутреннее трение металлов. – Металлургиздат, 1963. – 330 с.
109. De P.K., John T.J., Banerjee S. Assessment of hydrogen level in Zircaloy-2 by non-destructive testing. *J. of Nucl. Mat.* 1998. V. 252. – P. 43–54.
110. Clough R.B., Wadley H.N.G. Indentation loading studies of acoustic emission from temper and hydrogen embrittled A533B steel. *Metallurgical Transactions. Ser.A.* 1982.V.13A. – P. 1965–1975.
111. Serbyn M.R., Andrews F.A. Measurement of the phase of vibrational displacement by a laser interferometer. – *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1969, ч. 46, N 1, pt. 1. – P. 2–5.
112. Mishory J., Boief D. 1. Acoustic measurements using the Mossbayer effect. – *Ultrasonics*, 1969, ч. 7, № 2. – P. 121–122.
113. Dunegan H.L., Green A.T. Factors affected acoustic emission response from materials // *Mater Res. And Stand.* – 1971. – V. 11. – N3. – P. 21–24.
114. Бойко В.О. и др. Звуковое излучение двойникующих дислокаций // *ФТТ.* – 1970. – Т. 12. – № 6. – С. 1753–1755.
115. Liptai R.G., Harris D.O., Engle R.B. Tatro C.A. Acoustic emission technique in materials researches // *Int. J. of Nondestructive Testing.* – 1971. – V. 3. – N2. – Н. 215–275.
116. Нацик В.Д., Чишко К.А. Звуковое излучение при аннигиляции дислокаций // *ФТТ.* – 1972. – Т. 14. – Вып. 11. – С. 3126–3132.
117. Hutton P.A. Acoustic amission in metals as an NDT tool. – *Material Evalution.* – 1968. – V.26. – N7. – P. 125–129.
118. Гузь И.С., Финкель В.М. Зависимость спектра волн, излучаемых растущей трещиной, от запаса упругой энергии в ее вершине // *ФТТ.* – 1972. – Т. 14. – № 7. – С. 1865–1869.
119. Stephens R.W.B., Pollock A.A. Wave form and frequence spectrum of acoustic emission. *J. Acoust. Soc. Amer.* 1971. V.50. N3. Pt.2. – P. 904–910.
120. Gavin A.P., Anderson T.T. Immersible piezoelectric sensors. – *USAES Rep. ANL-7905.* Dec. 1971. – P. 24–26.
121. Забильский В.В., Ильина С.Г. Влияние водорода на акустическую эмиссию и характеристики трещиностойкости высоковязкой стали // *Физика металлов и металловедение.* – 2000. – Т. 90. 3. – С. 105–107.

122. Болотин Ю.И., Маслов Л.А. Полуниин В.И. Установление корреляций между размером трещины и амплитудой импульсов АЭ // Дефектоскопия. – 1975. – № 4. – С. 119–122.
123. Пожела И.П., Пранявичус Л.И., Рагаускас А.В., Урбонас Д.-Т.А. Исследование упругих колебаний в твердом теле в процессе ионной имплантации // Поверхность. – № 2. – 1985. – С. 38–42.
124. Похмурский В.И., Дзьоба Ю.В., Яремченко Н.Я. Современные методы исследования начальной стадии усталостного разрушения металлов // Физико-химическая механика материалов. – 1983. – Т. 19. – № 4. – С. 3–15.
125. Грешников В.А, Дробот Ю.Б. Акустическая эмиссия. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 272 с.
126. Кондратьев А.И., Маслов Б.Я., Николаенко С.В., Коротеев В.А. О применении метода АЭ для контроля качества покрытий при электроискровом легировании. – С. 86–90.
127. Баранов В.М., Лавейкин Л.И., Набойченко К.В. Методика исследования акустической эмиссии в процессе ползучести при сжатии. В. кн. VIII Всесоюзн. Акуст. Конф. Рефераты докладов. Т. 1. – М., 1973. – С. 147–148.
128. Чернов И.П., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Кренинг М., Баумбах Х. Исследование динамики образования трещин в нержавеющей стали и титане при насыщении водородом. Тезисы докладов 30 Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.: МГУ, 2000. – С.144.
129. Мурадова Р.Г., Гольцов В.А, Ищенко Н.А. Флокены и акустическая эмиссия при образовании флокенов в конструкционных сталях // Водородная обработка материалов. Труды конференции ВОМ-2001. Донецк. 2001. Часть 1. – С. 406–407.
130. Гольцов В.А., Ищенко Н.А. Акустическая эмиссия при образовании флокенов в стали // Докл. АН СССР.– 1981.–Т. 261, № 5. – С. 1122–1126.
131. Goltsov V.A., Kuzin A.P., Muradova R.G., Zakharov V.A. A quantitative method of estimation of steel susceptibility to flakes // Hydrogen in Metals, Proc. 2 Int. Congr., Paris, 6–10 June, 1977, Oxford e.a., 1978. – P. 11 9/1–1F 9/6.
132. Гольцов А.В., Слюсарев В.Ю., Ищенко Н.А., Мюрадова Р.Г. О роли диффузии в образовании водородных трещин в стали // Физико-химическая механика материалов. – 1991. – Т. 13. – № 4. – 156–157.
133. Hartbower C.E., Gerberich W.W., Crimmins P.P. Monitoring subcritical crack growth by detection of elastic stress waves. Welding Research, Supplement, 1968, v. 47, N 1. – p. 1–18.

134. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Мельникова Т.Н., Кренинг М., Баумбах Х. // Известия Вузов (ФТТ). – 1998. – № 7. – С. 36–41.
135. Баранов В.М., Молодцов К.И. Исследование коррозионного растрескивания материалов методом АЭ. В сб. Неразрушающий контроль напряженно-деформированного состояния конструкционных материалов и изделий с использованием эмиссии волн напряжений. – Хабаровск, 1972. – С. 8–10.
136. Муравьев В.В., Зуев Л.Б., Комаров К.Л. Скорость звука и структура сталей и сплавов. – Новосибирск: Наука, 1996. – 185 с.
137. Черданцев Ю.П., Семухин Б.С., Воронина Е.В. Влияние водорода и дефектов на скорость звука в металлах и сплавах. Том. политехн. ун-т. Томск. 2003. 41 с.: Деп. в ВИНТИ № 339 – В2003 от 19.02.03 г.
138. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972. – 308 с.
139. Семухин Б.С. Материаловедческие основы акустической диагностики деталей и конструкций в процессе их эксплуатации. Автореферат докторской диссертации. – Новосибирск, 2001. – 39 с.
140. Келли А., Николсон Р. Дисперсионное твердение. – М.: Metallurgia, 1966. – 300 с.
141. Ньюкерк Дж.Б. Общая теория, механизм и кинетика // Старение сплавов. – М.: Metallurgia, 1962. – С. 12–142.
142. Андерсон В.А. Стареющие сплавы на алюминиевой основе // Там же. – М.: Metallurgia, 1962. – С. 143–201.
143. Щукин В.А. Скорости распространения ультразвуковых волн в различных металлах и сплавах // Дефектоскопия. – 1977. – № 3. – С. 65–68.
144. Paradahs E.P. Ultrasonio. attenuation and velocity in three transformation products in steel // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35, N 5. – P. 1474–1482.
145. Семухин Б.С., Бушмелева К.И., Зуев Л.Б. Скорость распространения ультразвука и явление текучести в стали 09Г2С // Metallofizika и новейшие технологии. – 1998. – Т. 20. – № 5. – С. 68–71.
146. Попов Е.А., Иванова В.С., Терентьев В.Ф. К вопросу о классификации дислокационных структур и анализ многоуровневой динамики ансамблей дефектов // Синергетика и усталостное разрушение металлов. – М.: Наука, 1989. – С. 153–170.
147. Бениева Т.Я. Влияние пластической деформации на упругие свойства никель-хромовых сплавов // Применение ультразвуковых колебаний для исследования свойств контроля качества и обработки металлов и сплавов. – Киев: Изд-во АН УССР, 1960. – С. 62–67.

148. Бобренко В.М. Ультразвуковые методы и устройства для контроля качества механических напряжений // Дефектоскопия. – 1983. – № 12. – С. 8–11.
149. Ho Her P., Schneider E. Nondestructive stress and microstructure analysis by ultrasonics // *Elast. Waves and Ultrason. Nondestruct. Eval: Proc. IUTAM Symp. Elast. Wave Propag. and Ultrason. Eval.*, Boulder, Colo. July 30 Aug. 3, 1989. – P. 325–332.
150. Fisher M.J., Herrmann G. Acoustoelastic measurements of residual stress. *Rev. Prog. Quant. Nondestruct. Eval // Proc. 10th Ann. Rev.*, Santa Cruz., Calif. Aug. 7–12, 1983. – P. 1291.
151. Tietz H.D. Non-destructive characterization of surface hardening // *Residual Stress Sci. and Technol: Int. Conf.*, Garmish. Partenkirchen. 1986. Oberursel, 1987. V. 1. 2. – P. 825–829.
152. Okada Kenichi. Ultrasonic measurement of anisotropy in rolled materials using surface wave // *Jap. J. Appl. Phys.* 1986. Pt 1, 25. Suppl., N 1. – P. 197–199.
153. Власов Н.М., Любов Б.Я. // *Взаимодействие дефектов и свойства металлов.* – Тула.: Изд. ТПИ, 1976. – С. 5–9.
154. Коттрелл А.Х. – В кн.: *Структура и механические свойства металлов.* Пер. с англ. – М.: «Металлургия», 1967. – С. 210–224; с ил. Cottrell A.H., Bildey B.A. // *Proc. Phys. Soc.* 1949. V. A62. № 1. – P. 49–62.
155. Rogers H.C. // *Acta Metall.* – 1957. – V. 5. – № 2. – P. 112–113.
156. Григорьева Г.М., Мамнева О.Г., Нечай Е.П., Попов К.В., Чипчеева Э.А. // *ФХММ.* – 1965. – Т. 1. – № 3. – С. 289–292.
157. Chaudron G., Moreau L. *C.R. Acad. Sci.*, V. 218. 1944. – P. 507.
158. Moreau L., Chaudron G., Portevin A. *C.R. Acad. Sci.* – V. 214. – 1942. – P. 554.
159. Bastien P, Azou P. *C.R. Acad. Sci.*, V. 231. 1950. – P. 147.
160. Wriedt H.A., Oriani R.A. // *Scripta Met.* – V. 8. – 1974. – P. 203.
161. Paton N.A., Buck O., Williams J.C. // *Scripta Met.* – V. 9. – 1975. – P. 687.
162. Шадрин В.Н., Черданцев Ю.П. Извлечение количественной информации из энергетических спектров ядер отдачи методом моделирования // *Труды 13 Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами.* – М.: МГУ, 1984. – С. 170–173.
163. Mayer M. SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut f. Ur Plasmaphysik, Garching, Germany, 1997.
164. Mayer M., Duggan J.L. and Morgan I.L. SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA, Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Re-

- search and Industry. American Institute of Physics Conference Proceedings 475. – P. 541 (1999).
165. Eckstein W. and Mayer M., Rutherford Backscattering from layered Structures beyond the Single Scattering Model, Nucl. Instr. Meth. B153 (1999) 337.
 166. Baglin J.E.E. et. al. Nucl. Instr. Meth. B64 (1992) 469.
 167. Kim C.-S et. al. Nucl. Instr. Meth. B155 (1999) 229–237.
 168. Ziegler J.F., Biersack J.P., and Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids, vol. 1 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter. Pergamon Press, New York, 1985.
 169. Andersen H.H. and Ziegler J.F. Hydrogen – Stopping Powers and Ranges in All Elements, vol. 3 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter. Pergamon Press, New York, 1977.
 170. Ziegler J.F. Helium – Stopping Powers and Ranges in All Elements, vol. 4 of The Stopping and Ranges of Ions in Matter. Pergamon Press, New York, 1977.
 171. Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T. Numerical Recipes. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1988.
 172. Буренков А.Ф. Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Таблица параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей. – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
 173. Gibbons J.F., Mylroie S. // Estimation of impurity profiles in ion implanted amorphous targets using joined-Gaussian distributions. Appl. Phys. Lett., 1973. V. 22. – P. 268.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ АНАЛИЗА СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

3.1. Разработка ядерно-физических методов анализа водорода

В данном разделе представлены результаты авторских разработок методов и методик исследования содержания водорода и методов исследования его миграции в металлах. Представлен способ снижения погрешностей измерений содержания водорода, вызванных воздействием анализирующего пучка. Сечения взаимодействия анализирующих частиц с атомами водорода, необходимые для разработки ядерно-физических методов, были получены методом ядер отдачи.

3.1.1. Измерение сечений упругого рассеяния водорода на легких и средних ядрах методом ядер отдачи

Основа количественного анализа методами ядерных реакций – знание зависимости дифференциальных сечений упругого рассеяния от энергии (функции возбуждения ядерной реакции). Если для анализа используется участок с гладкой функцией возбуждения, то можно использовать для определения величины $\sigma^H(E_j)/\sigma^{He}(E_i)$ формулу Резерфорда. Однако значения сечений взаимодействия водорода и легких ядер с энергиями около кулоновского барьера, как правило, превышают резерфордовское. Причем с увеличением угла рассеяния отношение $\sigma_{экс}/\sigma_{рез}$ возрастает. Значительную роль в этом играют интерференционные процессы.

Сечение рассеяния быстрых ионов на ядрах вещества включает чисто кулоновское рассеяние, ядерное резонансное, ядерное потенциальное и некогерентные члены рассеяния. Отклонение сечений от резерфордовского при низких энергиях вызвано эффектами, связанными с экранированием взаимодействующих ядер электронными оболочками. При энергиях выше кулоновского барьера существенную роль в упругом рассеянии начинают играть ядерные силы, и в сечениях проявляется структура взаимодействующих ядер. Резонансный член значительно увеличивает вклад в полное сечение рассеяния на углах рассеяния близких к 180° , что приводит к нарушению монотонности функций возбуждения. Сечение вблизи резонанса связано с резонансным сечением упругого рассеяния известной формулой Брейта – Вигнера

$$\sigma(E) = \frac{\sigma(E_{рез})(\Gamma/2)^2}{[(E_0 - E_{рез})^2 + (\Gamma/2)^2]} \quad (3.1)$$

Здесь Γ – ширина резонансной линии.

Функции возбуждения упругого рассеяния, измеренные методом «толстых мишеней», имеют не только практическую ценность, связанную с определением абсолютного содержания примесей ядерно-физическими методами, но содержат также важные фундаментальные данные, необходимые для изучения α -кластерных состояний легких ядер. Сечения в области энергий взаимодействия частиц с энергиями близкими к кулоновскому барьеру характерны тем, что как выше, так и ниже кулоновского барьера присутствует целый ряд интересных резонансов. Некоторые из них достаточно хорошо исследованы и используются в анализе. Например, 3,034 МэВ резонанс в $\alpha - {}^{16}\text{O}$ рассеянии, сечение которого в 22,7 раза превышает резерфордовское на угле рассеяния 170° .

Измерения сечений упругого рассеяния проводили на циклотроне НИИ ядерной физики Томского политехнического университета. Энергетический разброс пучка составлял $\approx 0,7\%$. Ускоренный коллимированный ионный пучок ($2 \times 0,5 \text{ мм}^2$) падал на мишень, расположенную в центре вакуумной камеры рассеяния. Ядра отдачи Н регистрировали кремниевым поверхностно-барьерным детектором с энергетическим разрешением не более 20 кэВ. Телесный угол детектора составлял $\approx 0,005$ ср, ток ионов на мишени $\approx 0,05$ мкА.

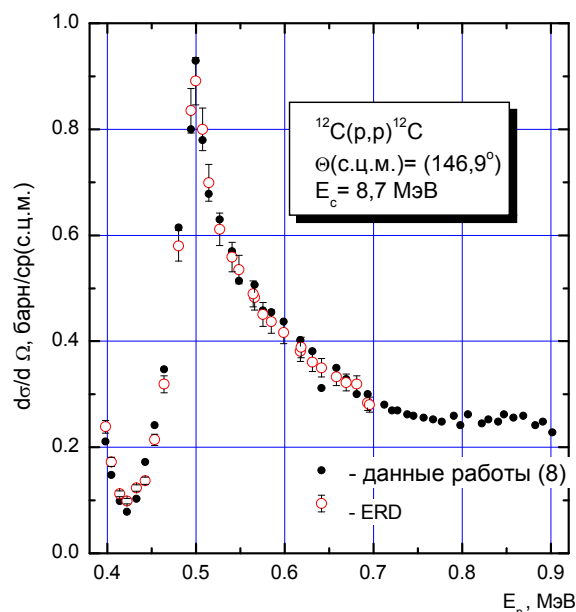


Рис. 3.1. Функции возбуждения упругого рассеяния ${}^{12}\text{C}(p,p){}^{12}\text{C}$ измеренные методом ядер отдачи (ERD). Энергия ионов углерода 8,7 МэВ

Расчеты показывают, что суммарное энергетическое разрешение метода учитывая кинематический коэффициент, составляет не более

40...50 кэВ. В шкале энергий возбуждения исследуемой инверсной реакции (в СЦМ) этот разброс будет еще меньше, и не будет превышать 10 кэВ. Таким образом, удастся получать на циклотроне ядерные данные практически не уступающие в детальности данным, полученным с помощью тандемных ускорителей.

В качестве примера на рис. 3.1–3.9 показаны измеренные методом ЯО функции возбуждения упругого рассеяния Н на ядрах ^{12}C , ^{14}N , ^{16}O при энергиях близких к кулоновскому барьеру на углах рассеяния от 140 до 180° . На этих же рисунках приведены сравнительные данные из других работ, в которых измерены сечения рассеяния протонов на легких ядрах.

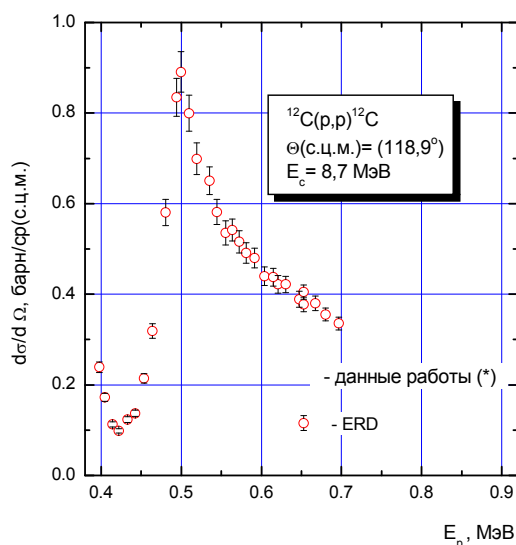


Рис. 3.2. Функции возбуждения упругого рассеяния $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ измеренные методом ядер отдачи (ERD).

Для удобства сравнения все сечения показаны для инверсных реакций в СЦМ. Для проверки работоспособности методики был выбран хорошо исследованный ранее на углах $15...35^\circ$ резонанс в функции возбуждения $^{12}\text{C}-^1\text{H}$ рассеяния при энергии $4,7$ МэВ. Эксперименты показали, что величина сечения и форма функции возбуждения слабо меняется в диапазоне углов $0\div35^\circ$ (рис. 3.1, 3.2). Измерены функции возбуждения $^{14}\text{N}-^1\text{H}$ рассеяния при начальной энергии ионов азота $10,5$ МэВ (рис. 3.3÷3.5) и $17,5$ МэВ (рис. 3.6÷3.8) на углах регистрации ядер отдачи водорода $10\div25^\circ$. Исследован резонанс при энергии протонов ~ 1 МэВ. Как показано на рисунках, во всем исследованном диапазоне величина сечения значительно превышает резерфордовское сечение рассеяния. Сечения $^{16}\text{O}-^1\text{H}$ рассеяния, измеренные при $E_0 = 11$ МэВ на углах от 10 до 25° , не отличались от резерфордовского сечения рассеяния (на рис. 3.9 показаны данные для угла $\Theta = 25^\circ$).

Измеренные методом ЯО сечения, в перекрывающихся диапазонах энергий, хорошо совпадают с данными других авторов, где эти сечения измеряли для инверсных реакций (* – работа *Jeckson H.L. et.al. The $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ differential cross section // *Phis. Rev. 1953. V. 98. № 2. P. 365–369).**

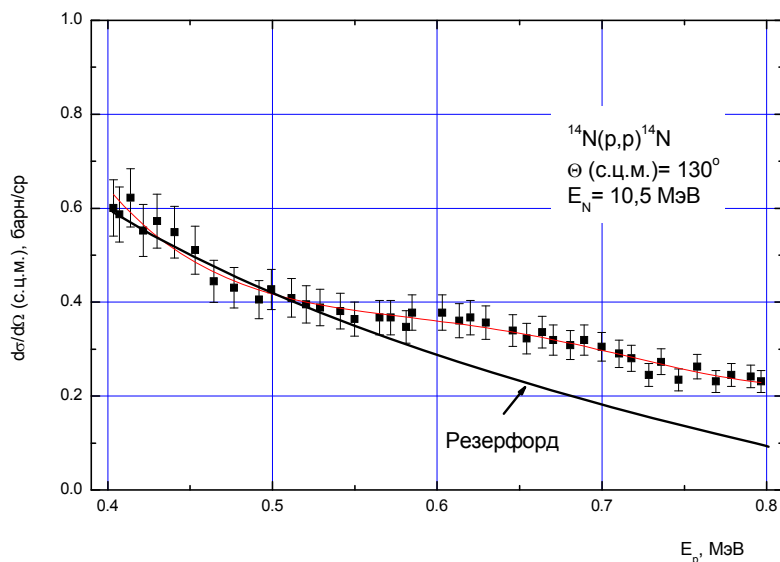


Рис. 3.3. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренная методом ядер отдачи. Угол регистрации ядер отдачи 25° в л.с.к.

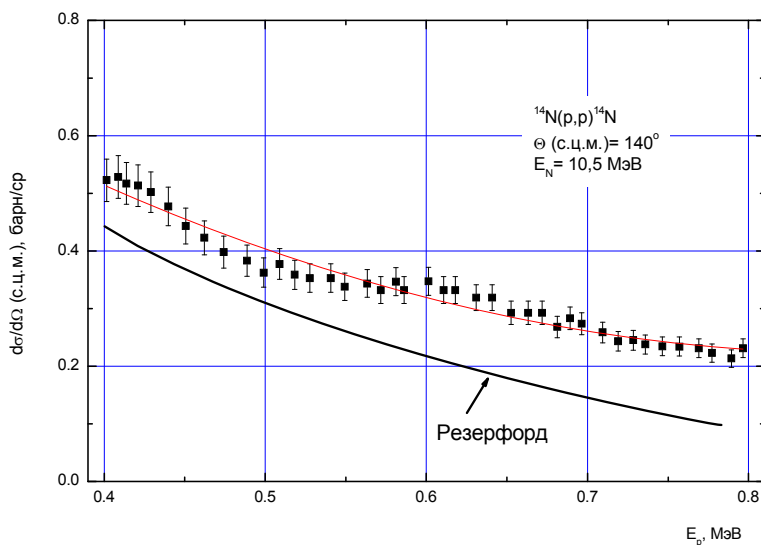


Рис. 3.4. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренная методом ядер отдачи. Угол регистрации ядер отдачи 20° в л.с.к.

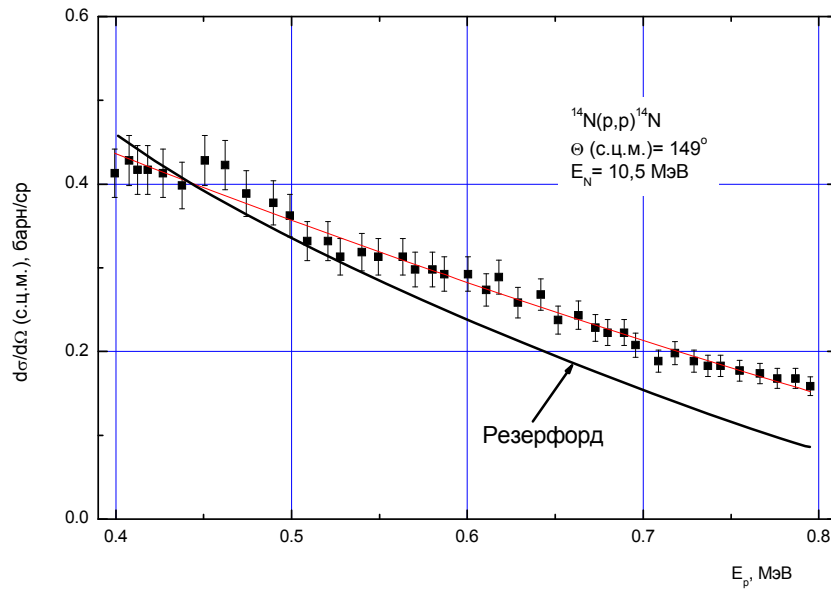


Рис. 3.5. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренные методом ядер отдачи. Угол регистрации ядер отдачи $15,5^\circ$ в л.с.к.

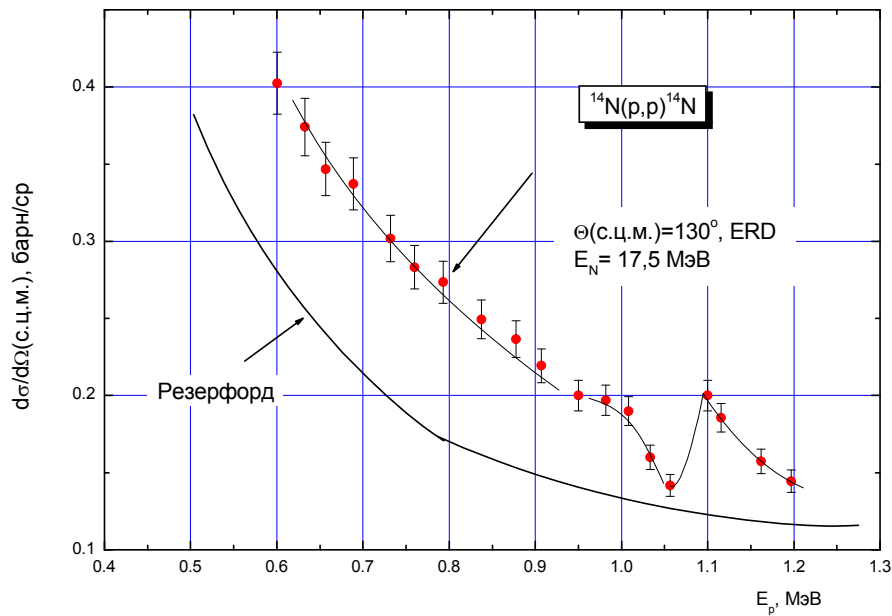


Рис. 3.6. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренные методом ядер отдачи. Угол регистрации ядер отдачи 25° в л.с.к.

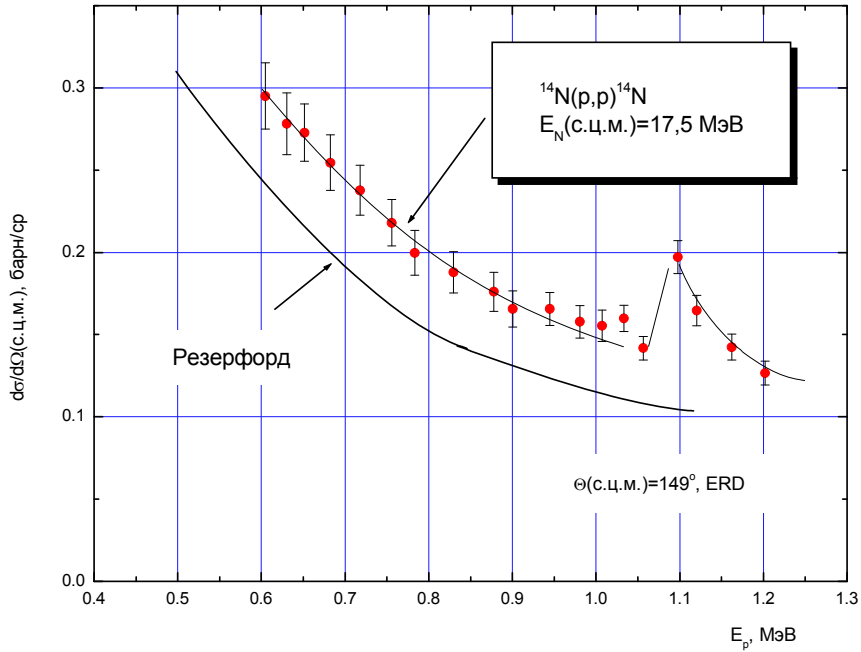


Рис. 3.7. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренные методом ядер отдачи

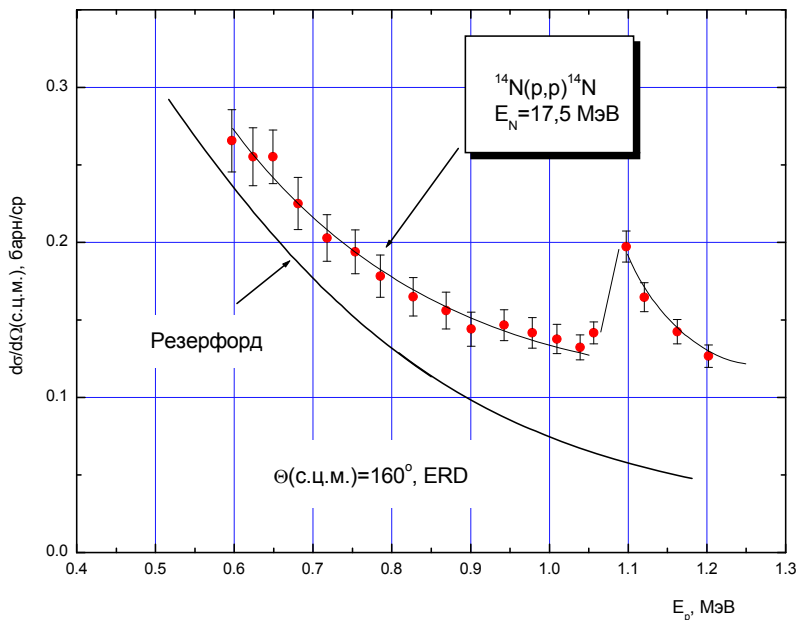


Рис. 3.8. Функция возбуждения упругого рассеяния $^{14}\text{N}(p,p)^{14}\text{N}$ измеренная методом ядер отдачи

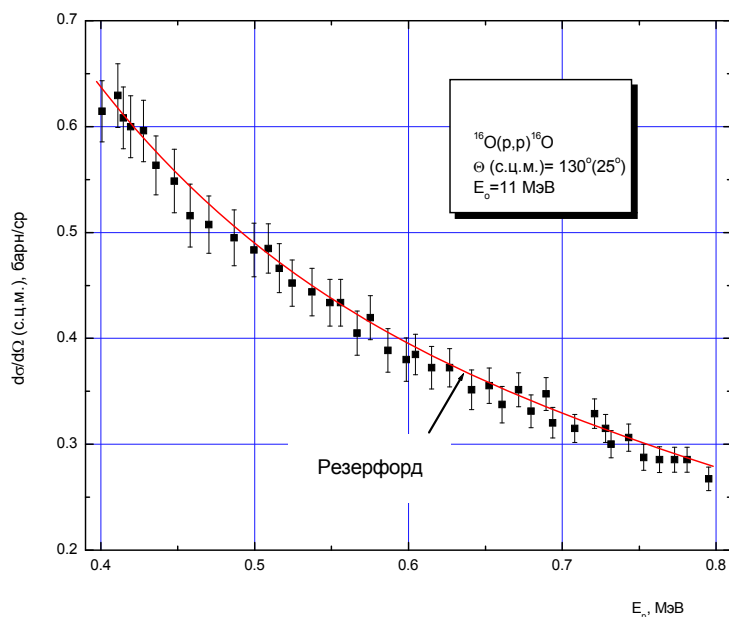


Рис. 3.9. Функции возбуждения упругого рассеяния $^{16}\text{O}(p,p)^{16}\text{O}$ измеренные методом ядер отдачи. Угол регистрации ядер отдачи 25° в л.с.к.

3.1.2. Использование резонанса 1,735 МэВ в упругом рассеянии $^1\text{H}(^{12}\text{C},p)^{12}\text{C}$ для анализа водорода

В разделе 3.1.1 пособия отмечалось, что использование резонансов в сечении ядерного взаимодействия в ряде случаев позволяет значительно улучшить аналитические характеристики ядерно-физических методов исследования материалов. Известно, что на передних углах наиболее ярко проявляются резонансы в упругом рассеянии заряженных частиц на атомных ядрах. Это связано с тем, что ядерные силы являются короткодействующими и их наиболее сильное проявление следует ожидать на углах, соответствующих наименьшему значению прицельного параметра. Этот эффект соответствует аномальному увеличению сечения рассеяния на задних углах (близких к 180°) в методе РОР, где сечения максимальны. При использовании метода ЯО появляется уникальная возможность регистрировать ядра отдачи, вылетающие под 0° относительно направления падающего пучка, что соответствует рассеянию частиц на 180° . В этом случае отношение сечения в резонансе к резерфордовскому сечению рассеяния максимально. Этот факт можно использовать для создания группы методов анализа легких примесей. Впервые такая возможность была реализована в нашей работе для анализа гелия с помощью резонанса 12,188 МэВ в реакции $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$. Метод имеет значительное отличие от традиционных, поскольку реги-

стрируются энергетические спектры упруго рассеянных ядер отдачи Н, а не спектры гамма-излучения. Предложенный способ объединяет достоинства резонансных методов анализа с высокой чувствительностью, свойственной способам, основанным на упругом рассеянии.

К рассмотренной группе методов относятся предложенный нами способ анализа водорода использующий резонанс 1,735 МэВ в упругом рассеянии $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ для анализа водорода (рис. 3.10).

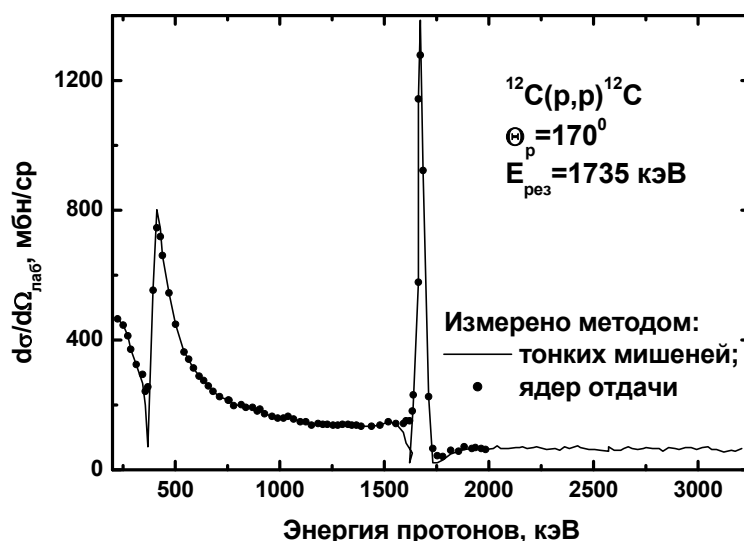


Рис. 3.10. Резонанс 1,735 МэВ в сечении упругого p - ^{12}C рассеяния. Сплошная линия – данные работы (Gurbich A.E. Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for carbon. Nucl. Instr. and Meth. 1998. В136–138. Р. 60–65). Точками показаны данные, измеренные методом ядер отдачи для угла регистрации 5°

Для проведения измерений необходимо иметь пучок ионов углерода с энергией превышающей резонансную энергию ($E_C = 20,82 \text{ МэВ}$). Такие пучки с плавной регулировкой энергии ускоренных многозарядных ионов можно получить, например, с помощью тандемного генератора. Схема анализа в трансмиссионной («пролетной») геометрии показана на рис. 3.11. Мишень толщиной 10...20 мкм устанавливается нормально к направлению падающего пучка. Регистрация протонов отдачи осуществляется под углом $\theta = 0 - 5^\circ$ в трансмиссионной геометрии телескопом ΔE - E детекторов. Перед ΔE детектором устанавливается поглотитель, предназначенный для дискриминации упруго рассеянных на матрице ионов углерода. Такая система регистрации позволяет выделить парциальный ЭС ядер отдачи водорода при наличии других легких примесей. При измерении концентрации Н выполняют серию измерений ЭС ЯО Н, первое из которых проводят при энергии пучка ионов равной резонансной (20,82 МэВ). При этой энергии получают информа-

цию о содержании примеси водорода на поверхности образца, обращенной к пучку. Затем, увеличивая энергию с шагом 300...500 кэВ, проводят необходимое число измерений, пока энергия пучка, прошедшего через образец не сравняется с резонансной энергией. Естественным ограничением увеличения энергии ионного пучка является появление фона от реакций неупругого рассеяния ионов углерода на ядрах матрицы и появление в энергетическом спектре ядер отдачи водорода от резонанса 4,8 МэВ в упругом рассеянии $^{12}\text{C}(p,p)^{12}\text{C}$ (рис. 3.12).

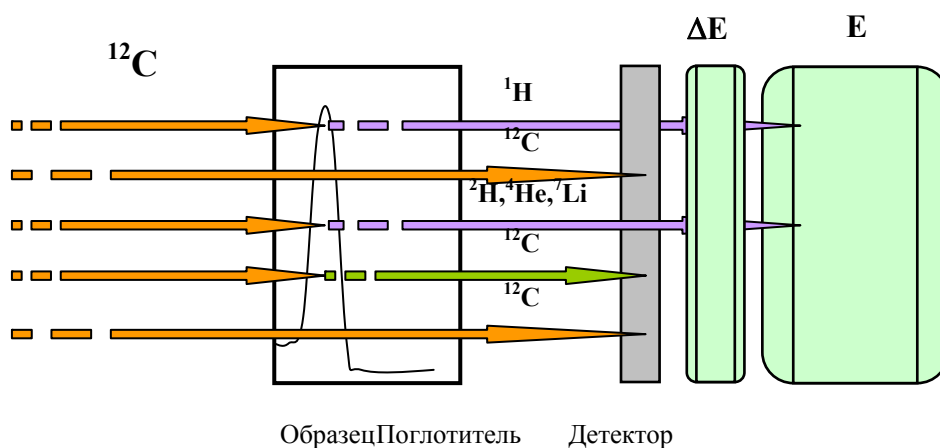


Рис. 3.11. Схема анализа водорода комбинированным методом в трансмиссионной геометрии.

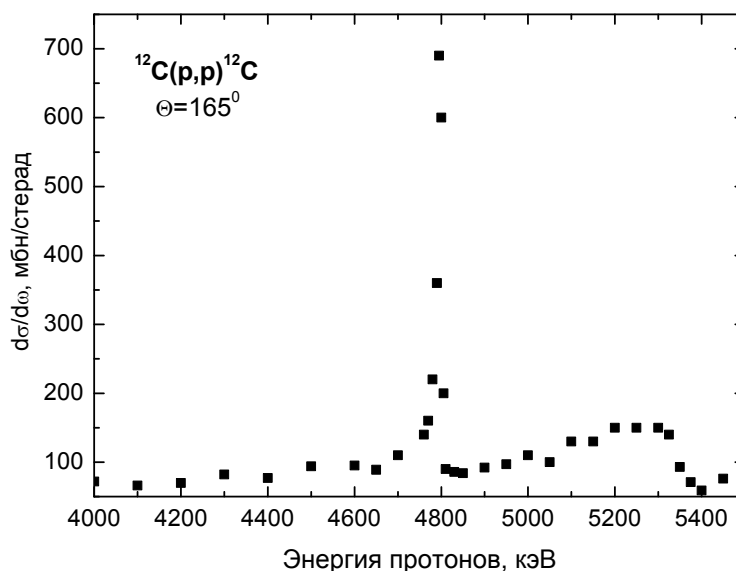


Рис. 3.12. Резонанс в сечении упругого p - ^{12}C рассеяния. По данным работы: Amirikas R. et al. Proton elastic scattering cross section for carbon. Nucl. Instr. Meth. B77 (1993) 110

Естественным ограничением может стать появление в ЭС ЯО водорода новых резонансов, первый из которых расположен на энергетической шкале протонов при энергии 4,76 МэВ.

На рис. 3.13 показаны модельные энергетические спектры ядер отдачи для ионов углерода с энергиями 30 и 25 МэВ. В качестве мишени используется палладиевая фольга толщиной 15 мкм. Толщина алюминиевого поглотителя 20 мкм. С уменьшением энергии анализирующих частиц происходит сдвиг максимума выхода ядер отдачи в низкоэнергетическую область спектра. Выход ядер отдачи в резонансе существенно превышает уровень выхода водорода в соседних областях.

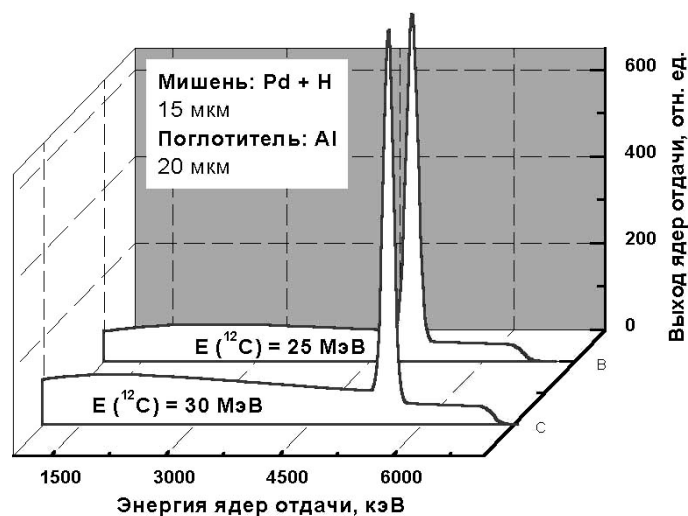


Рис. 3.13. Энергетические спектры ядер отдачи водорода для налетающих ионов углерода с энергией 30 и 25 МэВ

Расчеты показывают, что при анализе водорода в палладиевой фольге толщиной до 20 мкм предел обнаружения метода находится на уровне 50 ат. ppm, разрешение по глубине ~ 0,05 мкм.

3.1.3. Использование резонанса 2,1 МэВ в упругом ${}^2\text{H}(\alpha, d){}^4\text{He}$ рассеянии для анализа дейтерия

Предложена методика анализа дейтерия методом ядер отдачи, основанная на использовании 2,1 МэВ резонанса в α -D рассеянии. Принципиально методика измерений ничем не отличается от описанной в предыдущем разделе диссертации. Энергию α -частиц постепенно увеличивают от резонансной до максимально возможной с заданным шагом. Для анализа можно использовать как трансмиссионную геометрию, так и геометрию «на отражение».

Сечение рассеяния вблизи резонансной энергии изучено в работе (Paszti F., Kotai E., Mezey G. et al. Hydrogen and deuterium measurements

by ERD using alpha particles. *Nucl. Instr and Meth. B 15. 1986. P. 486–491*). Как видно из рис. 3.14 ширина резонанса достигает 100 кэВ, а сечение на 20° при резонансной энергии достигает 4 барн. При регистрации ЯО на угле 0 градусов сечение может оказаться еще выше, что позволяет с успехом использовать данный резонанс для анализа.

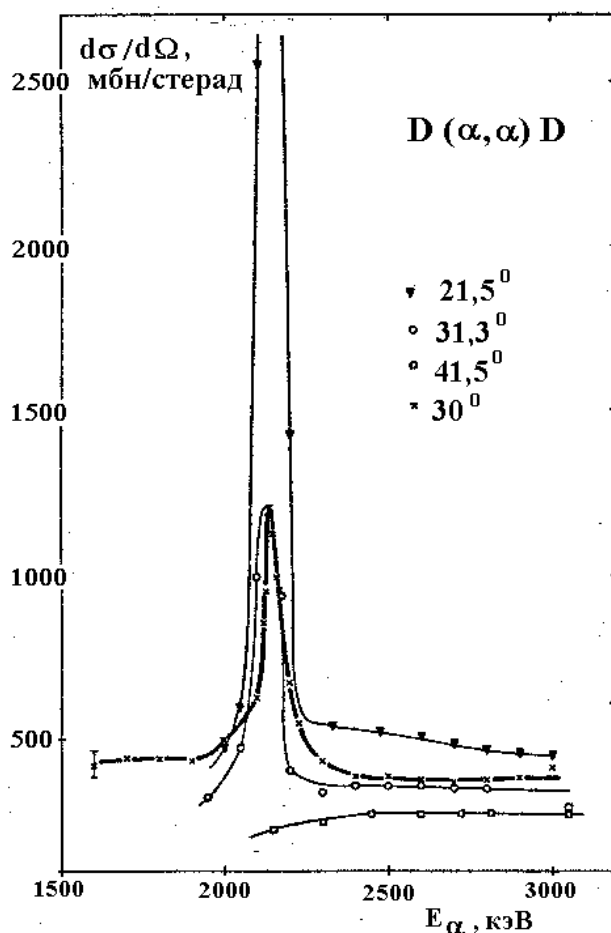


Рис. 3.14. Резонанс в функции возбуждения ядерной реакции ${}^2\text{H}(\alpha, \alpha){}^2\text{H}$ (в ЛСК)

В более поздних работах с помощью измерения D-D рассеяния на ядрах ${}^4\text{He}$ установлено, что сечение резонанса при углах регистрации ядер отдачи близких к 0° достигает 5500 мбн.

Таким образом, используя этот резонанс при углах вылета ЯО $\theta = 0^\circ$ можно на порядок повысить чувствительность по сравнению с резерфордовским сечением рассеяния. Расчеты показывают, что при регистрации дейтерия в палладиевой фольге до 15 мкм толщиной при $\theta = 0 \div 10^\circ$, расстоянии между детектором и мишенью 200 мм предел обнаружения метода находится на уровне 10 ат. ppm, разрешение по глубине составит $\sim 0,15$ мкм.

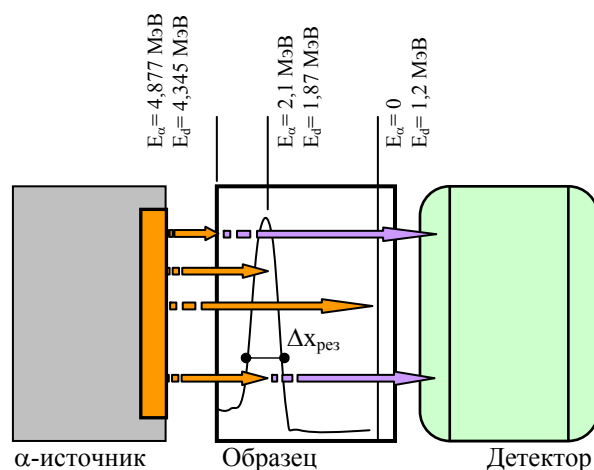


Рис. 3.15. Геометрия эксперимента для анализа дейтерия

Для оценки концентрации дейтерия на одной глубине вместо ускорителя можно использовать радиоактивный α – источник. В качестве источника излучений можно использовать долгоживущие изотопы плутония ^{238}Pu ($E_\alpha=5,4989$ МэВ, 71,1 % интенсивности), ^{239}Pu ($E_\alpha=5,157$ МэВ, 73,3 %), ^{240}Pu ($E_\alpha=5,1677$ МэВ, 75,5 %) или ^{209}Po . Для того, чтобы не использовать поглотитель перед детектором, толщина палладиевого образца должна быть не менее $13,9 \text{ мг/см}^2$.

Наиболее подходящим для этого является радиоактивный изотоп ^{209}Po ($T_{1/2} = 103$ г) с энергией испускаемых при спонтанном распаде альфа-частиц 4,877 МэВ (99 % интенсивности). Активность источника, используемого для анализа должна составлять не менее $10^7 \div 10^8$ расп/с. Для оценки работоспособности предложенной методики необходимо провести анализ энергетических спектров ЯО дейтерия и оценить чувствительность методики, которая зависит от выхода ЯО дейтерия из анализируемой области материала. Выпускаемый серийно α – источник имеет активность на уровне 10 мкКюри или $4,7 \times 10^5$ расп/с. Такая активность на 2÷3 порядка меньше интенсивности пучков, используемых при анализе примесей на ускорителях заряженных частиц. Поэтому измерение в обычной геометрии практически невозможно осуществить (время измерения одного ЭС будет не менее 1000 часов). Для использования такого источника решено было на порядок увеличить телесный угол детектора, что привело нас к использованию геометрии эксперимента типа «сэндвич», показанной на рис. 3.15, позволяющей существенно увеличить выход ЯО.

Анализ в этой геометрии предполагается проводить на телесном угле, составляющим $\approx 1,25$ ср. Энергии дейтронов и α -частиц при анализе

палладиевого образца толщиной 13 мкм, полностью поглощающего α -частицы от радиоактивного источника, показаны на рис. 4 (при условии, что $\theta=0^\circ$). Расчет показывает, что для набора 1000 импульсов в ЭС ЯО дейтерия выбиваемых из глубины под резонансным пиком ($\Delta x_{\text{рез}}$) требуется около 15 мин. Резонанс захватывает область Pd образца шириной $\Delta x_{\text{рез}}=0,14$ мкм ($0,7 \times 10^{18}$ см $^{-2}$). При расчете в качестве источника излучения был выбран радиоактивный изотоп ^{209}Po активностью 10 мкКюри. Концентрация дейтерия в резонансной области находилась на уровне 10^{22} D/см 3 . К сожалению, провести сканирование резонанса по образцу при такой методике невозможно, поскольку энергия α -частиц не меняется. Принято решение не помещать экспериментальную установку в вакуум, а проводить измерение в атмосфере. В этом случае толщину образца можно выбирать равной или меньше величины пробега 4,877 МэВ α -частиц, а в качестве поглотителя использовать слой воздуха, изменяя, соответственно, расстояние между источником α -частиц и детектором.

Модельный энергетический спектр ЯО дейтерия в трансмиссионной геометрии рассчитанный с учетом разброса пучка $\Delta E_n = 40$ кэВ и разрешения детектора $\Delta E_n = 25$ кэВ показан на рис. 3.16. Для расчета использована программа SIMNRA. Энергия ионов $E_\alpha = 5,4989$ МэВ. Ширина канала анализатора $\Delta E_{\text{кан}} = 1$ кэВ/канал.

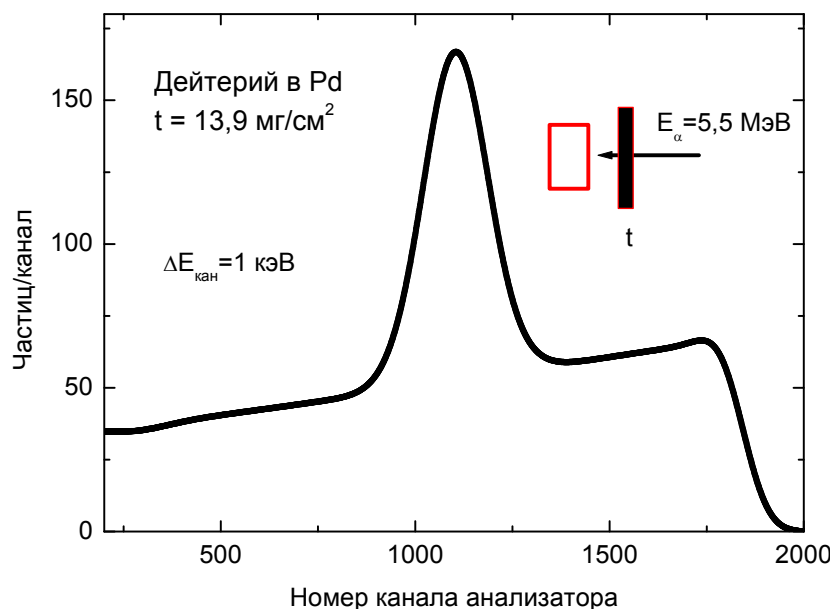


Рис. 3.16. Модельный энергетический спектр ЯО дейтерия в трансмиссионной геометрии. Энергетический разброс пучка $\Delta E_n = 40$ кэВ, разрешение детектора $\Delta E_n = 25$ кэВ. Энергия ионов $E_\alpha = 5,4989$ МэВ. Толщина мишени $13,9$ мг/см 2

На следующем рисунке (рис. 3.17) представлены модельные ЭС ЯО, рассчитанные для различного расстояния L между детектором и исследуемым образцом. Расстояние между источником излучения и мишенью составляло 2 мм. Показано, что резонансный пик хорошо выделяется на уровне фона при $L > 10$ мм.

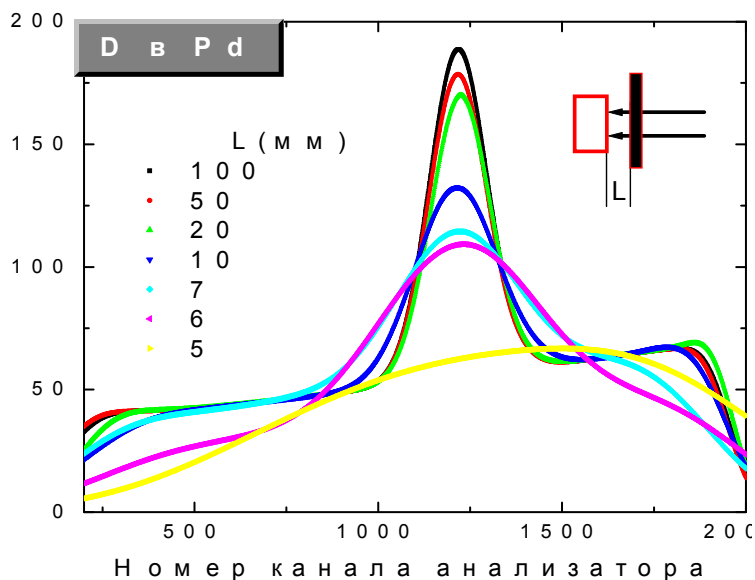


Рис. 3.17. Влияние геометрических параметров эксперимента на вид энергетического спектра ЯО дейтерия в трансмиссионной геометрии ($\theta=0^\circ$, $\psi=90^\circ$). L – расстояние от мишени до детектора.

Таким образом, видно, что если использовать $L < 10$ мм, то преимущества высокого выхода ЯО в значительной мере теряются, поскольку идет «размывание» резонансного пика по всей поверхности энергетического спектра ЯО. Толщина мишени $13,9 \text{ мг/см}^2$

Для проверки работоспособности метода проведено экспериментальное исследование Pd мишени (толщиной 7...8 мкм), насыщенной электролитическим дейтерием из 1М раствора LiOD+D₂O. Энергетический спектр ядер отдачи дейтерия показан на рис. 1.18. Суммарное время измерения ЭС составило ~20 часов. Для измерений использовали стандартный источник α -частиц ²³⁸Pu ($E_\alpha=5,4989$ МэВ) активностью $2,7 \times 10^4$ Бк. Низкий выход ядер отдачи связан с невысоким содержанием дейтерия в мишени. По-видимому, содержание дейтерия в тяжелой воде, из которого изготовлен раствор электролита, было ниже, чем содержание водорода. Модельный ЭС спектр, на котором показано наложение ЭС ядер отдачи водорода и дейтерия, представлен на рис. 3.19. Для подготовки данной методики к использованию в аналитических целях необходимо применить более мощный источник α -частиц и провести

экспериментальные исследования аналитических характеристик с целью выбора оптимальных параметров эксперимента. Кроме того, для улучшения аналитических характеристик метода анализ планируется проводить не в атмосфере, а специальной вакуумной камере.

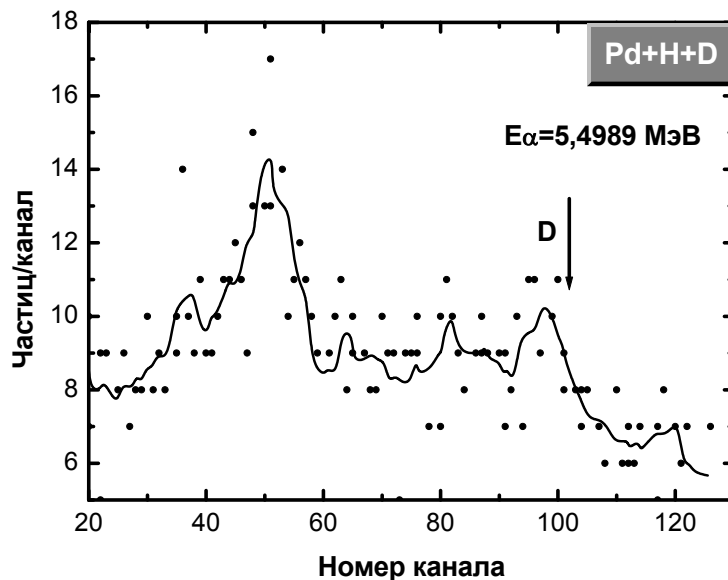


Рис. 3.18. Энергетический спектр ядер отдачи водорода и дейтерия. Суммарное время измерения ЭС ~20 часов. Для измерений использовали стандартный источник α -частиц ^{238}Pu ($E_\alpha=5,4989$ МэВ) активностью $\sim 2,7 \times 10^4$ Бк

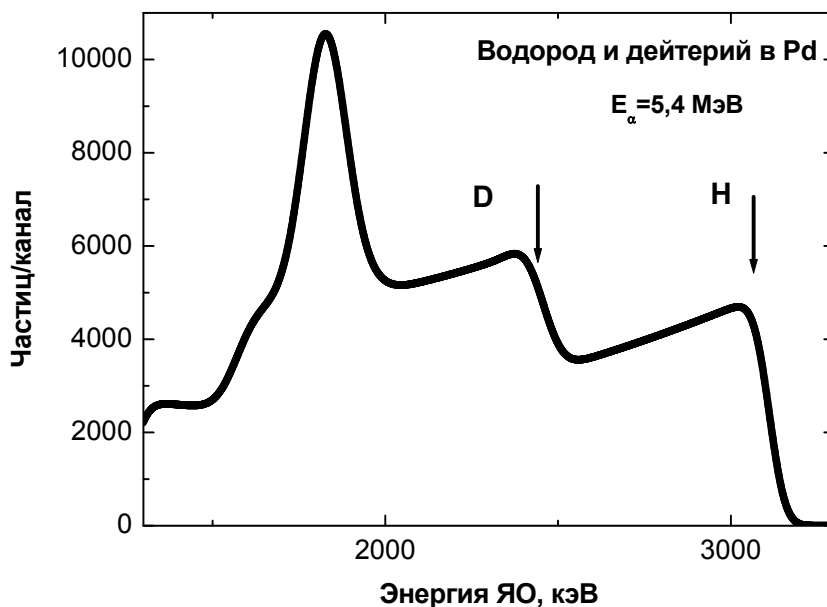


Рис. 3.19. Модельный энергетический спектр ЯО водорода дейтерия в трансмиссионной геометрии. Энергетический разброс пучка $\Delta E_n = 40$ кэВ, разрешение детектора $\Delta E_n = 25$ кэВ. Энергия ионов $E_\alpha = 5,4$ МэВ

3.2. Разработка методики исследования миграции водорода в металлах под действием ионизирующего излучения

Известно, что при облучении металлов и сплавов ионизирующим излучением за счет термической, радиационно-стимулированной диффузии, дефектообразования и кластеризации дефектов происходит перераспределение примесных атомов. Наиболее интенсивно этот процесс происходит для легких примесей (изотопов водорода, лития). Миграция легких примесей, в свою очередь, стимулирует движение дефектов и СМА. Указанные процессы играют большую роль при модификации поверхности материалов пучками заряженных частиц.

Для изучения динамики миграции примеси и дефектов при радиационном воздействии можно использовать неразрушающие ядерно-физические методы контроля. Используемый нами способ заключается в непрерывном (последовательном) измерении параметров эксперимента ($P_{\text{эксп.}}$) (профиль распределения или интегральное содержание примеси, дефектность и др.) в зависимости от дозы облучения $D_{\text{обл.}}$. Процесс облучения и измерения проходят одновременно и без перерывов между началом облучения и набором максимальной выбранной дозы излучения (при которой, обычно, исследуемые параметры уже не меняются, а процесс выходит на стадию насыщения).

В рамках метода ядер отдачи способ изучения динамики миграции примеси под воздействием ионного пучка заключается в измерении ЭС ЯО за короткие промежутки времени и установлении зависимости содержания примеси на анализируемой глубине от накопленной дозы. Для этого все время облучения делили на короткие этапы с равным числом набора частиц в «мониторном» ЭС. Для каждого измерения определяли выход ЯО в нескольких интервалах ЭС. Затем строилась зависимость содержания примеси на глубине, соответствующей каждому интервалу от дозы ионного пучка. Таким образом, мы получали динамическую картину изменения концентрации под действием пучка. Результаты иллюстрирует рис. 3.20, на котором показан энергетический спектр ядер отдачи, разбитый на ряд энергетических интервалов, и зависимости изменения содержания изотопов водорода и гелия от дозы ионного пучка.

Наиболее полную информацию при этом можно иметь, если проводить запись в память ЭВМ парциальных спектров («little» – спектров), измеренных за короткие промежутки времени. В этом случае, на стадии обработки информации после эксперимента появляется возможность выбирать любые необходимые интервалы интегрирования в ЭС. Наблюдение на экране дисплея парциальных спектров при их последовательном суммировании позволяет получить полную картину процесса

экспериментального измерения ЭС. Кроме этого, анализ на ЭВМ «little» спектров в процессе эксперимента позволяет прерывать набор ЭС в случае появления недопустимых аппаратных шумов, источников случайной ошибки эксперимента. Когда шумы прекращаются, набор продолжается до получения необходимого значения монитора.

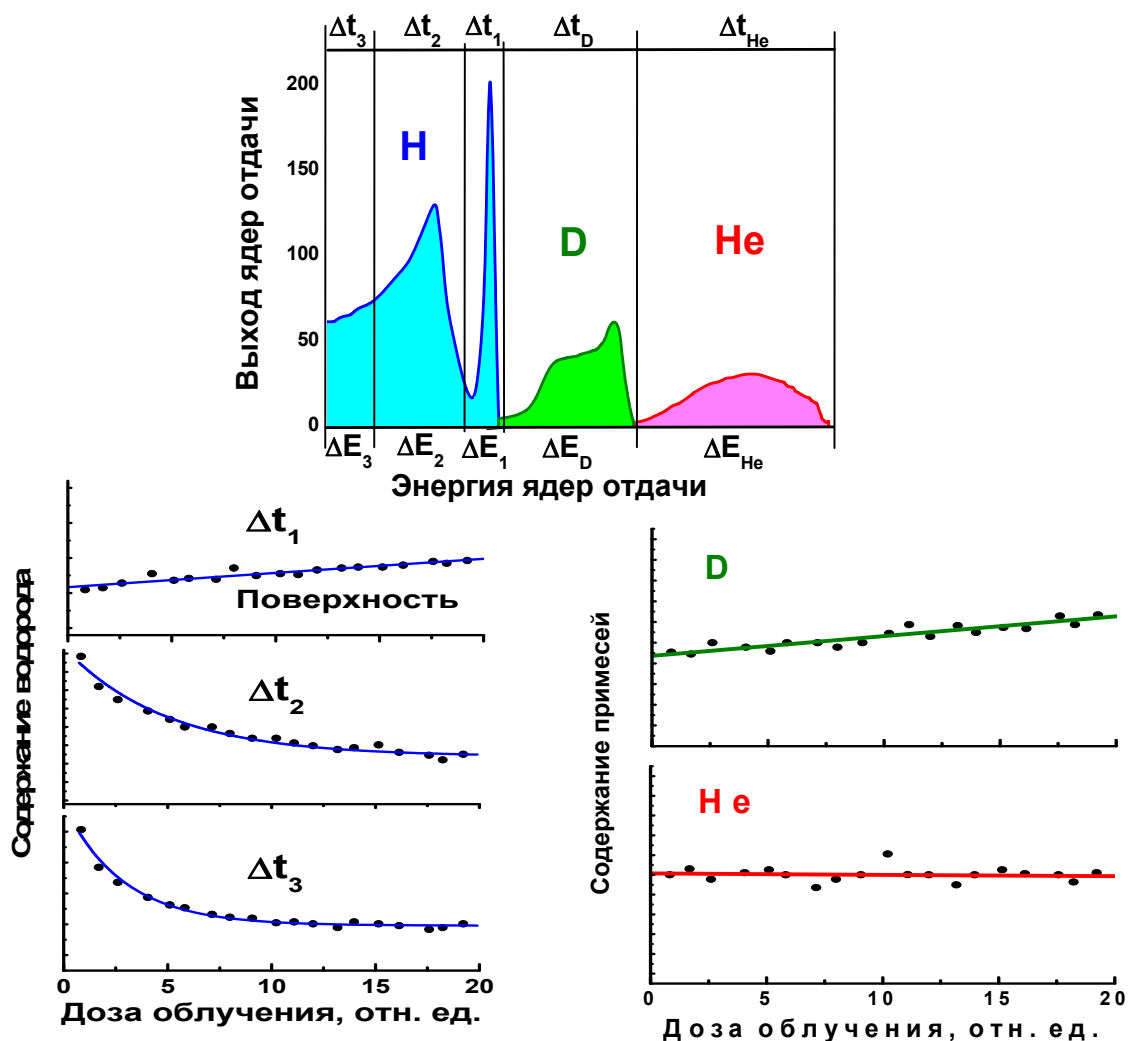


Рис. 3. 20. Зависимость содержания примеси H на заданных глубинах (Δt_1 , Δt_2 , Δt_3) дейтерия и гелия от дозы ионов пучка

Полученные данные можно представить как ряд энергетических и временных спектров, ширина каналов (ΔE и Δt) которых определяется статистикой измерений (или выходом ЯО).

Используемая методика дает возможность получать информацию о характеристиках внешнего воздействия. Такие оценки можно сделать из анализа поведения дозовых зависимостей и по величине сечений взаимодействия частиц пучка с атомами примеси. В каждом случае необ-

ходимо учитывать особенности дозовых кривых потому, что их поведение, как правило, связано с участием Н в нескольких (независимых) диффузионных процессах.

В первом приближении, считая, что выход водорода можно описать некоторым суммарным сечением σ_H , изменение его содержания на некоторой глубине можно представить в виде:

$$\frac{dC_H}{dn} = -\sigma_H C_0 \exp(-\sigma_H n). \quad (3.2)$$

Здесь C_0 – начальное содержание водорода. Тогда содержание примеси в момент времени t будет равно:

$$C_H = C_0 \exp(-\sigma_H J_0 t). \quad (3.3)$$

Здесь: n и J_0 – число частиц и плотность тока ионного пучка.

Если же рассматривать более реальную ситуацию, то в случае двух типов воздействия (например, термическом и ионизационном) можно представить зависимость содержания примеси от потока ионов пучка в виде суммы двух экспонент:

$$\begin{aligned} C_H &= C_1 \exp(-\sigma_1 J_0 t) + C_2 \exp(-\sigma_2 J_0 t). \\ C_0 &= C_1 + C_2; \sigma_H = \sigma_1 + \sigma_2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

где σ_1 и σ_2 – сечения выхода Н в результате термического и ионизационного воздействия, соответственно. C_1 и C_2 – постоянные коэффициенты, дающие в сумме начальную концентрацию водорода.

Этот же формализм можно использовать в случае радиационного воздействия на примесь Н, находящуюся в ловушках различными энергиями связи и, имеющую, соответственно, разные сечения выхода водорода.

В дальнейшем наиболее перспективной методикой измерений должен стать контроль параметров эксперимента с одновременной (непрерывной) записью функциональных зависимостей исследуемых величин от времени. В пучковых методах исследования основной методикой измерения должно стать измерение двумерного Энергия-Время ($E - t$) спектра.

Полученная информация легко программно конвертируется в энергетические гистограммы (обычные энергетические спектры) для любого произвольно выбранного временного интервала. Временные гистограммы, построенные для различных диапазонов энергий, покажут изменение выходного параметра (количества частиц во времени). Как упоминалось выше, этот результат может быть вызван изменением содержания примеси или изменением экспериментальных параметров.

Примером использования такой аппаратуры являются спектрометры сигналов акустической эмиссии (описаны в 1 главе), которые позволяют исследовать как энергетические, так и временные спектры сигналов.

3.3. Разработка способа устранения погрешностей измерений, вызванных изменением содержания водорода

Известно, что в процессе измерений возможна трансформация ЭС в результате неконтролируемых изменений условий эксперимента (изменение вакуума, дрейф параметров экспериментальной установки), а также за счет динамики процессов взаимодействия пучка с анализируемой примесью. Высокая подвижность водорода является основной причиной искажения спектрометрической информации при анализе.

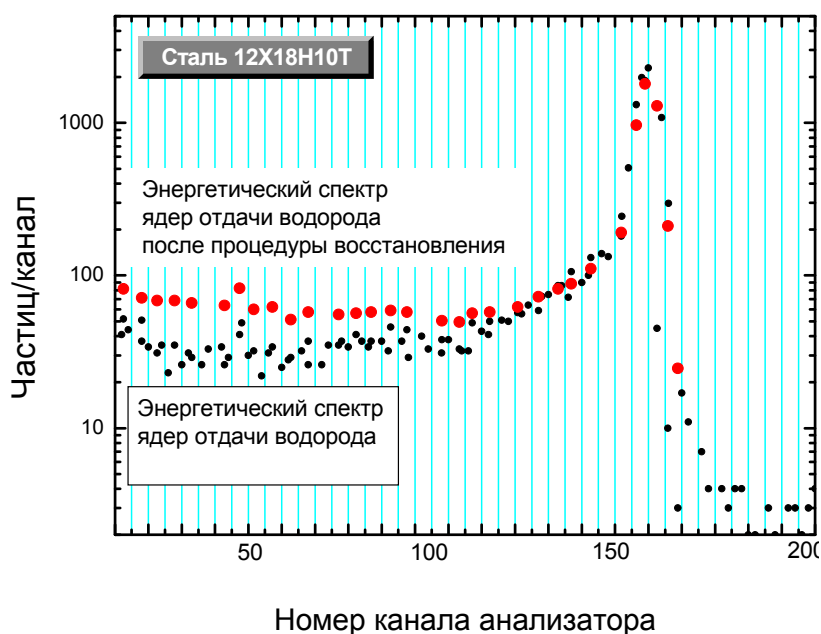


Рис. 3.21. Сравнение энергетических спектров ядер отдачи водорода до и после процедуры восстановления. Измерение проведено при облучении ионами азота с энергией 12 МэВ. Образец – нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т

Для восстановления информации о начальном содержании водорода использовали описанную ранее экспериментальную методику. Для этого время измерения энергетического спектра априорно делили на короткие этапы с равным числом набора частиц в «мониторном» ЭС. Для каждого этапа определяли выход ядер отдачи в энергетическом спектре, разбитом на равные участки, по ширине равные энергетическому разрешению метода. Затем строилась зависимость содержания Н на глубине, соответствующей каждому участку от дозы ионного пучка. Таким образом, мы

получали динамическую картину изменения концентрации под действием пучка. Если же исследовался совершенно незнакомый образец, ЭС разбивался на равные участки, по ширине равные энергетическому разрешению метода. Выбор числа интервалов и количество шагов, в конечном итоге, определялись необходимой статистической точностью.

Определение начальной концентрации производилось экстраполяцией дозовой зависимости в начало координат. Пример восстановления ЭС ядер отдачи водорода после облучения ионами азота с энергией 12 МэВ для нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т показан на рис. 3.21. Причины снижения содержания водорода в приповерхностной области материала при ионном облучении ранее подробно описаны.

3.4. Способ снижения разброса данных при измерении дозовых зависимостей, вызванного изменением плотности тока анализирующего пучка

При анализе дозовых зависимостей гидридообразующих металлов нами обнаружено увеличение выхода ЯО с увеличением времени набора парциальных спектров (L_s). По определению, каждому из L_s соответствует постоянная доза падающих ионов анализирующего пучка ΔQ_N . Поэтому фиксируемое в эксперименте изменение времени набора L_s однозначно связано с изменением тока ионного пучка $I = \Delta Q_N / t$. Рост времени набора L_s означает снижение тока пучка, что приводит к увеличению выхода ЯО водорода. К сожалению, статистическая точность часто не позволяет определить точный вид зависимости выхода ЯО от плотности тока.

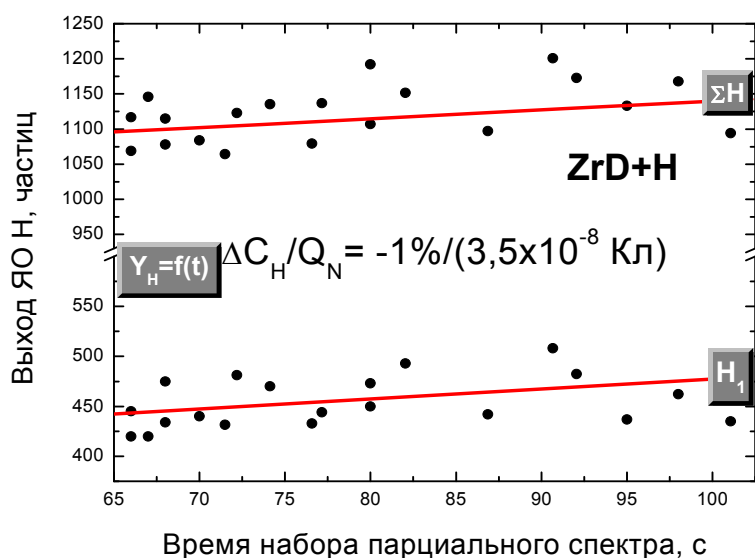


Рис. 3.22. Линейная аппроксимация дозовых зависимостей для дейтерида циркония

Поэтому, в первом приближении, выбирают линейную аппроксимацию этих зависимостей. Например, для дейтерида циркония (рис. 3.22) коэффициент линейного приращения концентрации Н в ат. % от дозы ионного пучка равен $k \approx 1 \% / (3,5 \times 10^{-8} \text{ Кл})$. В некоторых случаях, используя этот результат, удастся снизить разброс при измерении дозовых зависимостей, вызванный изменением плотности тока анализирующего пучка. Для устранения погрешности величину выхода ядер отдачи ΔN для каждого энергетического интервала умножают на коэффициент $k_i = \frac{\Delta t_{cp}}{\Delta t_i}$, где Δt_i и Δt_{cp} – время измерения i – го парциального спектра и среднее время измерения парциальных спектров.

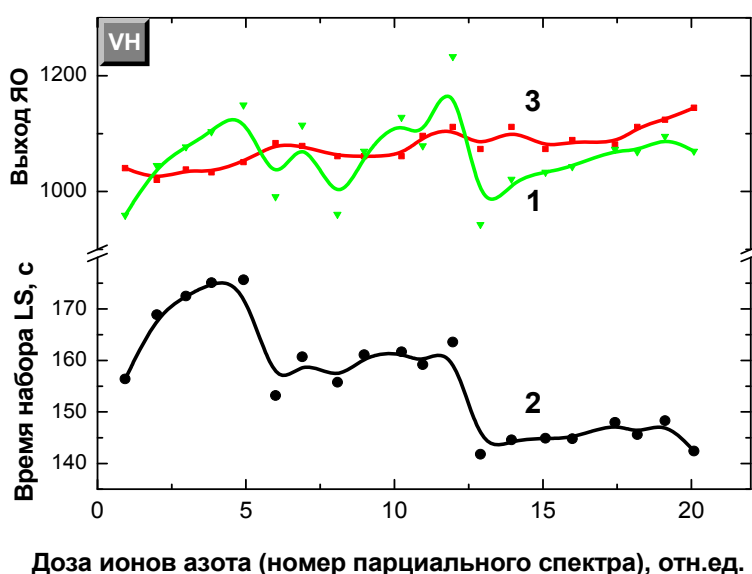


Рис. 3.23. Коррекция дозовой зависимости выхода ЯО из гидрида ванадия VH
 1 – зависимость выхода ЯО от дозы (эксперимент);
 2 – зависимость времени набора L_s от дозы ионов с момента начала измерения (эксперимент);
 3 – зависимость выхода ЯО от дозы (эксперимент) с поправкой на изменение выхода ЯО от тока ионного пучка

Дозовые зависимости выхода ЯО Н для гидрида титана после соответствующих поправок приведены на рис. 3.23. Видно, что разброс данных выхода ЯО значительно сократился и определяется теперь статистической погрешностью и ошибкой в мониторинговании пучка (на уровне 2...3 %).

Снижение погрешности измерения позволяет намного повысить точность восстановления начальной концентрации водорода (или дейтерия) и значительно точнее определить параметры взаимодействия анализирующего пучка с примесными атомами.

3.5. Разработка методики измерения объема выделенного из металла водорода при радиационном воздействии

За основу метода взят известный способ исследования выделения газов из металла в глицерин. Подобную методику использовали для определения мест выхода водорода из металла с помощью наблюдения под микроскопом вздутой коллоидной пленки выделяющимся газом. В разработанной нами методике количество выделяющегося из металла в результате облучения рентгеновскими лучами газа определяют визуально (под микроскопом) по площади газовых пузырей, образующихся в глицерине между поверхностью исследуемого металла и тонким предметным стеклом. Вязкость глицерина можно менять охлаждением измеряемой системы термоэлементом Пельтье (рис. 3.24).

Для исследования были подготовлены образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т. После вакуумного отжига часть образцов электролитически насыщали водородом из 1М раствора $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Для изучения десорбции водорода под действием рентгеновского облучения выполняли следующие операции.

1. Для устранения образующейся при электролизе пленки с поверхности, обращенной при насыщении водородом к аноду, рабочего и двух контрольных образцов (один из которых не был насыщен водородом) при помощи механической полировки удаляли тонкий слой металла около 1 мкм толщиной.
2. Наносили в центр предметных стёкол размером $20 \times 20 \text{ мм}^2$ и 0,2 мм толщиной по 1 капле глицерина и помещали на глицерин полированной стороной вниз образцы, которые прикрепляли к стеклу липкой лентой. При этом толщина слоя глицерина между стеклом и поверхностью металла не превышала 0,1 мм.
3. Рабочий образец и контрольный образец, не насыщенный водородом, облучали рентгеновскими лучами в течение 100 секунд. Контрольный образец, насыщенный водородом, не облучался.
4. На кристаллографическом микроскопе непосредственно после облучения фиксировали появление газовых пузырей между стеклом и поверхностью металла в рабочем и контрольном образцах. Вязкость глицерина контролировали путем охлаждения глицерина термоэлементом Пельтье.

Пузыри в глицерине появились только для рабочего образца. На поверхности облученного (без насыщения водородом) и необлученного рентгеновскими лучами (наводороженного) контрольных образцов не отмечено появление газовых пузырей. На рис. 3.25 показаны снимки, фиксирующие появление газовых пузырей через 10...15 минут после облучения рентгеновскими лучами нержавеющей стали, насыщенной водородом.

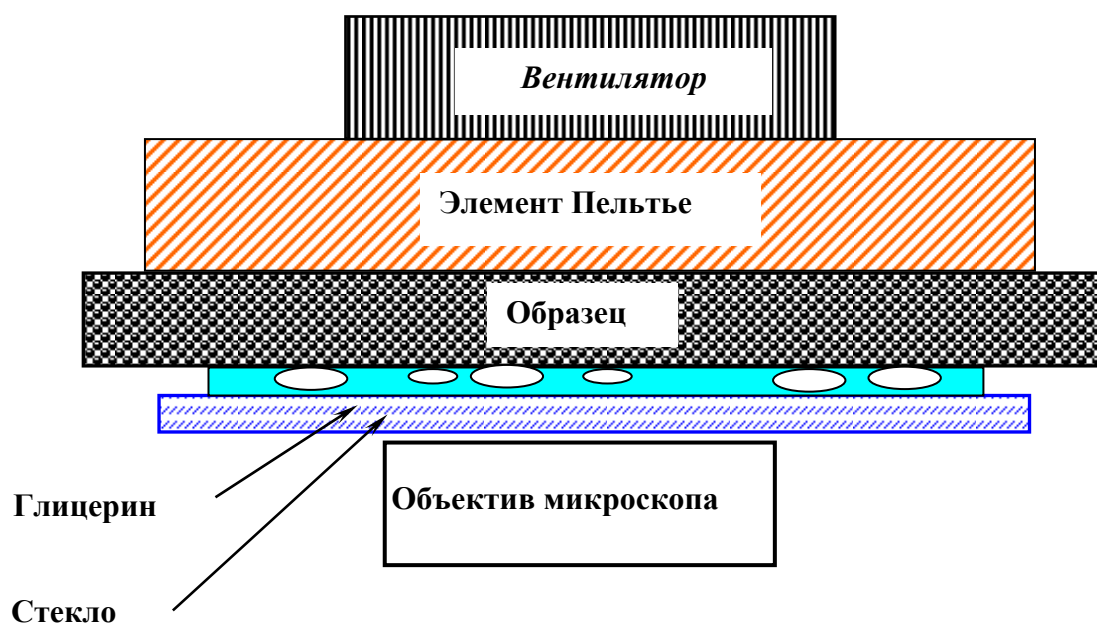


Рис. 3. 24. Схема измерения радиационно-стимулированного выхода водорода из металлов

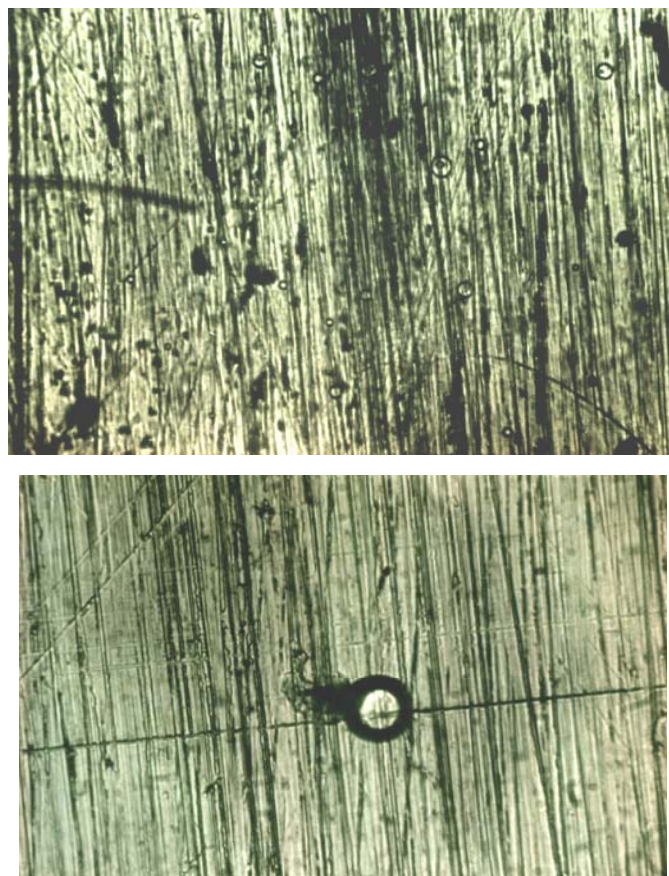


Рис.3.25. Выход водорода из стали 12Х18Н10Т после облучения. Увеличение 500

3.6. Заключение

1. В главе представлены разработанные авторами пособия методы и методики исследования содержания и миграции водорода в металлах, а также способ снижения погрешностей измерений содержания водорода, вызванных воздействием анализирующего пучка. Исследование сечений упругого рассеяния методом ядер отдачи в диапазоне энергий взаимодействующих ядер близких к кулоновскому барьеру показало, что в них присутствуют узкие резонансы, по ширине сравнимые с энергетическим разрешением метода. Сечение в резонансах на один – два порядка превышает резерфордское сечение рассеяния. Использование резонанса 1,735 МэВ в упругом рассеянии ${}^1\text{H}({}^{12}\text{C},\text{p}){}^{12}\text{C}$ и резонанса 2,1 МэВ в упругом ${}^2\text{H}(\alpha,\text{d}){}^4\text{He}$ рассеянии позволило создать обладающие высокой чувствительностью методы анализа водорода и дейтерия. Показано, что по сравнению с методом ядер отдачи, за счет высокого сечения в резонансе, предел обнаружения при анализе водорода увеличивается в 5 раз, при анализе дейтерия – в 10 раз. Глубина анализируемого слоя в «трансмиссионной» геометрии достигает 20 мкм, разрешение по глубине $\sim 0,1$ мкм. Анализ дейтерия можно проводить, используя ускоренные ионы гелия с энергией более 2,1 МэВ или излучение радиоактивных альфа-источников.
2. Представлена методика изучения динамики миграции примеси и дефектов при радиационном воздействии. Для её реализации используются неразрушающие ядерно-физические методы контроля. Процесс облучения и измерения проходят одновременно и без перерывов между началом облучения и набором максимальной выбранной дозы излучения (при которой, обычно, исследуемые параметры уже не меняются, а процесс выходит на стадию насыщения). Используемая методика дает возможность получать сведения о характеристиках внешнего воздействия на миграцию примеси и восстанавливать информацию о начальном содержании исследуемой примеси. На примере метода ядер отдачи показана возможность определения параметров взаимодействия пучков тяжелых ионов с примесным водородом, приведены примеры восстановления энергетических спектров ядер отдачи.
3. Показано, что при измерении дозовых зависимостей на разброс экспериментальных данных влияло изменение плотности тока ионного пучка. Для повышения точности определения начального содержания водорода предлагается использовать методику, которая снижает влияние флуктуаций плотности тока ионного пучка при измерении.

4. Разработана методика измерения объема выделенного из металла водорода при радиационном воздействии. Эффективность использования методики иллюстрируются результатами исследования выделения водорода из нержавеющей стали после облучения рентгеновскими квантами.

3.7. Контрольные вопросы к главе 3

1. Для чего используются дифференциальные сечения рассеяния? Каким образом производится измерение дифференциальных (по углу) сечений? В чем отличие метода «тонких» и «толстых» мишеней?
2. Запишите формулу Резерфорда для определения сечений рассеяния. Определите величину сечения рассеяния альфа частиц на ядрах золота для энергии 1 МэВ и угла рассеяния 180° .
3. Как изменяется выход рассеянных частиц при постоянной начальной энергии с увеличением угла рассеяния? Как изменяется выход рассеянных частиц с ростом начальной энергии ионов?
4. В чем отличие резерфордовского сечения рассеяния от экспериментальных значений? В каких случаях резерфордовское сечение рассеяния совпадает с экспериментальным значением?
5. Какие способы дискриминации фона рассеянных частиц используются при реализации метода ядер отдачи?
6. Какие элементы могут быть определены одновременно (в одном энергетическом спектре) для ядер отдачи и какие в методе РОР (для спектра обратного рассеяния)?
7. Опишите методику исследования миграции водорода в металлах при радиационном воздействии.

3.8. Литература к главе 3

1. Cameron J.R. Elastic scattering of alpha-particles by oxygen // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 90. – № 5. – P. 835–845.
2. Jackson H.L. et.al. The $^{12}\text{C}(p,p)$ ^{12}C differential cross section // *Phys. Rev.* – 1953. – V. 98. – № 2. – P. 365–369.
3. Jarmie N., Seagrave J.D. $^{16}\text{O}(p,p)$ ^{16}O Elastic cross section // *Los Alamos Report LA-2014.* – 1957.
4. Clark G.J., Sullivan D.J., Treacy P.B. ^{12}C - α Elastic scattering and states of ^{16}O between 9,16 and 12,11 MeV // *Nucl. Phys. A110.* – 1968. – P. 481–489.
5. Артемов К.П., Белянин О.П., Ветошкин А.Л. и др. // Эффективный метод исследования α -кластерных состояний. *ЯФ.* – 1990. – Т. 52. – Вып. 3(9). – С. 34–639.

6. Шадрин В.Н., Черданцев Ю.П., Белянин О.П., Сулема В.Н. Измерение функции возбуждения упругого рассеяния протонов на легких ядрах методом ядер отдачи // Изв. вузов. Физика. – 1985. – № 10. Деп. ВИНТИ. № 4069-85. – 18 с.
7. Шадрин В.Н., Чернов И.П., Черданцев Ю.П. Измерение упругого рассеяния на большие углы (включая 180). Тезисы докладов 16 Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.: МГУ, 1986. – С.156.
8. Белянин О.П., Сулема В.Н., Чернов И.П., Шадрин В.Н., Черданцев Ю.П. Измерение функций возбуждения упругого рассеяния альфа-частиц ядрами С, N методом ядер отдачи. Тезисы докладов 18-го Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.: МГУ, 1987. – С.147.
9. Meyer H.O., Plattner G.R., Sick I. Elastic p-12C scattering between 0,3...2 MeV // Z. Physik. – 1976. – V. A279. – P. 41–45.
10. Mazzoni S., Chiari M., Giuntini L. Et. al. Proton elastic scattering cross section on carbon from 250 keV to 3 MeV. Nucl. Instr. and Meth. 1998. B136–138. – P. 86–90.
11. Meyer H.O., Plattner G.R., Sick I. Elastic p-12C scattering between 0,3...2 MeV // Z. Physik. – 1976. – V. A279. – P. 41–45.
12. Mazzoni S., Chiari M., Giuntini L. Et. al. Proton elastic scattering cross section on carbon from 250 keV to 3 MeV. Nucl. Instr. and Meth. 1998. B136–138. – P. 86–90.
13. Gurbich A.E. Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross section for carbon. Nucl. Instr. and Meth. 1998. B136–138. – P. 60–65.
14. Amirikas R. et al. Proton elastic scattering cross section for carbon. Nucl. Instr. Meth. B77 (1993) 110.
15. A. Kellock and J. Baglin, Nucl. Instr. Meth. B79. 1993. P. 493, V. Quillet et al., Nucl. Instr. Meth. B83. 1993. – P. 47
16. Чернов И.П., Мамонтов А.П., Тюрин Ю.И. Миграция водорода в стали и сплавах, стимулированная ионизирующим излучением // Изв. вузов. – 1994. – № 11. – С. 72–79.
17. Chernov I., Mamontov A., Tjyrin Y., Cherdancev Y. Hydrogen migration in stainless steel and titanium alloys, stimulation by ionizing radiation // J. of Nucl. Mat. – 1996. – V. 233–237. – P. 1118–1122.
18. Белянин О.П., Сулема В.Н., Чернов И.П., Шадрин В.Н. Влияние искажающих факторов на погрешность измерения функций возбуждения рассеяния методом ядер отдачи // Тезисы докладов 16 Всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. – М.: МГУ, 1986. – С.155.

19. Chernov I., Shadrin V., Cherdantsev Y. Neu Method of Investigation of Hydrogen Migration. Condensed Abstracts of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fujioshida, Japan, November 1994, ThA8
20. Шадрин В.Н., Черданцев Ю.П., Белянин О.П., Сулема В.Н. Измерение функции возбуждения упругого рассеяния протонов на легких ядрах методом ядер отдачи // Изв. ВУЗов. Физика. – 1985. – № 10. Деп. ВИНТИ. № 4069-85. – 18 с.
21. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Шадрин В.Н. Исследование миграции изотопов водорода в гидридах металлов при ионной имплантации. Материалы 12-й Международной конференции по радиационной физике и химии. Сентябрь 2003. – Томск: Издательство ТПУ, 2003. – С. 516–519.
22. Водород в металлах. Под. ред. Г. Альфельда, И. Фёлькия. Т. 2. Прикладные аспекты. – М.: Мир, 1981. – 289 с.
23. Сырых Л.М. Влияние водорода на внутреннее трение в металлах с ОЦК-решеткой. Кандидатская диссертация. – Свердловск, 1973. – 120 с.

ГЛАВА 4. КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИМИ И АТОМНЫМИ МЕТОДАМИ

В главе представлены примеры комплексного использования атомных и ядерно-физических методов для анализа водорода и дефектов в металлах. Применение различных методов анализа дает хорошие результаты, поскольку позволяет получать более полную картину физических результатов взаимодействия водорода с металлами, исследовать и объяснять новые физические явления, проходящие в твердом теле. Наиболее интересные результаты по исследованию систем металл-водород демонстрируются при сравнении данных неразрушающих ядерно-физических методов и обычно применяемых атомных методов анализа водорода и дефектов (ВИМС, ТСД, микроскопия). При этом учтены особенности анализа систем металл-водород, связанные с высокой подвижностью водорода и дефектов в присутствии примеси водорода с одной стороны и влиянием водорода на исследуемые характеристики с другой.

4.1. Примеры использования метода ядер отдачи, ВИМС и ТСД для анализа водорода в пластически деформированном титане

Для исследований были изготовлены образцы α – титана VT1-0 с размером шейки 50×5×2 мм. Образцы полировали, затем, для снятия внутренних напряжений и обезгаживания, отжигали в вакууме (10^{-5}) при 750 °С в течение 60 минут (с охлаждением в печи). Исследовали четыре серии образцов: образцы первой серии подвергались растяжению со скоростью $\sim 0,005$ мм/с от 1 до 6 % для создания дефектов, затем их насыщали электролитически водородом из 1М раствора LiOH+H₂O при плотности тока 1 А/см² в течение четырех часов; образцы второй серии вначале наводороживали, затем растягивали.

4.1.1. Исследование профиля распределения водорода в титане методом ЯО

На рис. 4.1, 4.2 показаны энергетические спектры ЯО водорода в титане для образцов, деформированных до и после внедрения водорода. Энергетические спектры скорректированы путем экстраполяции доловых зависимостей выхода водорода в начало координат.

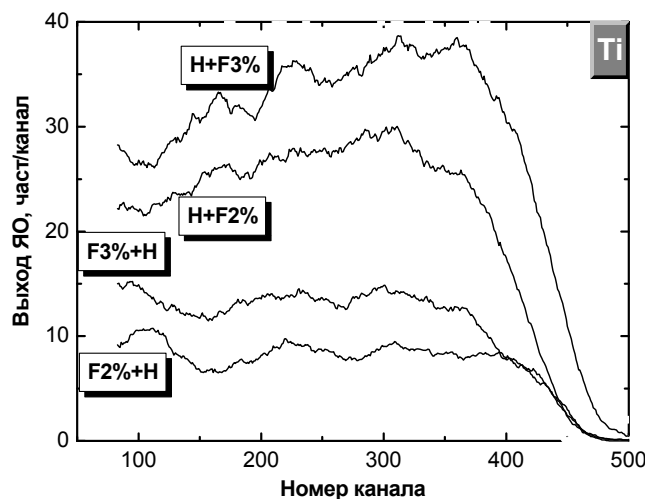


Рис. 4.1. Энергетические спектры ЯО водорода при различной последовательности операций деформация-внедрение H

С ростом деформации остаточное содержание H вблизи поверхности возрастает. Несмотря на то, что остаточное содержание водорода в образцах с последовательностью операций (F+H) выше, чем при последовательности (H+F) (рис. 4.1), при исследовании содержания H в приповерхностной области методом ЯО (рис. 4.4) наблюдается противоположная ситуация – $C_{F+H} < C_{H+F}$. Это объясняется выходом H в процессе растяжения из металла и накоплением его вблизи поверхности.

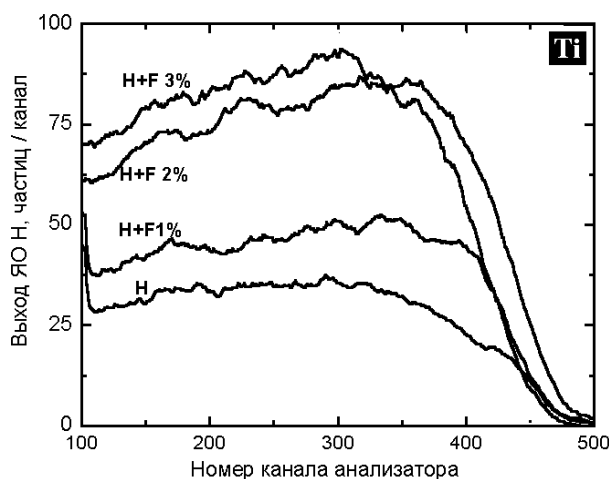


Рис. 4.2. Энергетические спектры ЯО водорода. Титан насыщен водородом, затем растянут

Форма энергетических спектров ЯО водорода в деформированном титане существенно отличается от простых ЭС гидридов, рассмотренных в других разделах пособия. Для ЭС растянутых Ti образцов характерным является волнообразная форма энергетических спектров, в от-

личие от гладких ЭС V, Zr, Ti и их сплавов, полученных методом Сиверса и в отсутствии деформации. Деформация ЭС вызвана сложным рельефом поверхности, обусловленной деформацией образцов в присутствии примеси Н.

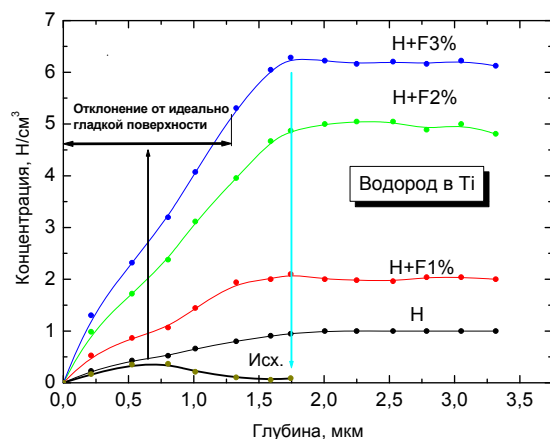


Рис. 4.3. Профили концентрации водорода в титане для образцов, наводороженных, затем растянутых. Для всех наводороженных образцов выравнивание концентрации водорода идет приблизительно на одной глубине (1,75 мкм). Максимум в приповерхностной области титана на глубине до 3,25 мкм (глубина анализируемого слоя) не обнаружено

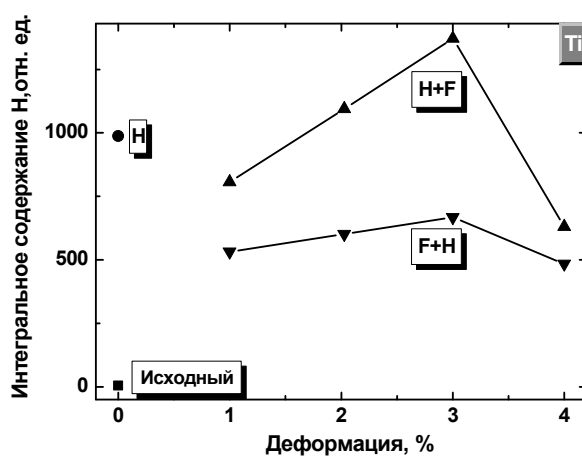


Рис. 4.4. Зависимость содержания водорода в титане (0÷3,5 мкм) от деформации. Измерения проведены методом ЯО

4.1.2. Исследование содержания дейтерия в титане методом ТСД

Результаты измерений выхода дейтерия из титановых образцов при линейном нагреве показаны на рис. 4.5.

Максимум выделения газа наблюдается при 770 °С. Видно, что при внедрении дейтерия после растяжения (кривые 5, 6), его остаточное со-

держание значительно выше, чем в случае предварительного наводороживания отожженных образцов (кривые 3, 4). Это означает, что дейтерий эффективно захватывается созданными при растяжении дефектами. Максимальное содержание дейтерия в нашем случае наблюдается в образце, подвергнутом 6 % удлинению (кривая 6, рис. 4.5). Это свидетельствует о возможном выходе дейтерия в процессе деформации (растяжении). Подобный эффект наблюдали ранее при исследовании влияния механической обработки на десорбцию водорода из меди при облучении ионами ^{+}Ag (3 кэВ, 10^{-6} А/см 2). Было установлено, что холодная деформация и отжиг снижают количество водорода в металле.

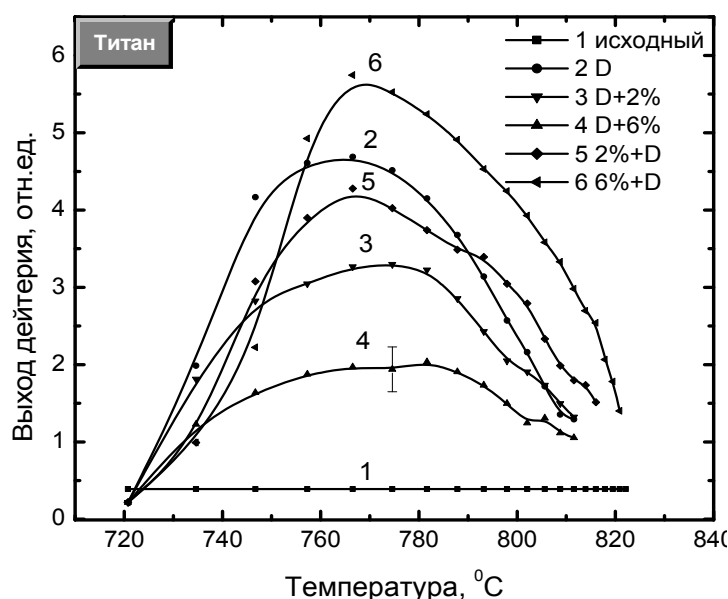


Рис. 4.5. Интенсивность термостимулированного выхода дейтерия из титана:

1 – исходный образец; 2 – образец, насыщенный D;
3, 4 – насыщенные D, затем растяжение; 5, 6 – растяжение, затем внедрение D

4.2. Корреляции между объемным (ТСД) и поверхностным (ВИМС) содержанием водорода после охлаждения титана жидким азотом

Для исследований термического воздействия – быстрого охлаждения Ti образцов до температуры жидкого азота были подготовлены отожженные в вакууме образцы титана. Часть образцов насыщали электролитически водородом в течение 4-х часов, после чего образцы опускали в жидкий азот, где их выдерживали в течение 10 часов. Результаты исследований содержания H вблизи поверхности методом ВИМС и объемного содержания методом ТСД представлены на рис. 4.6 и 4.7.

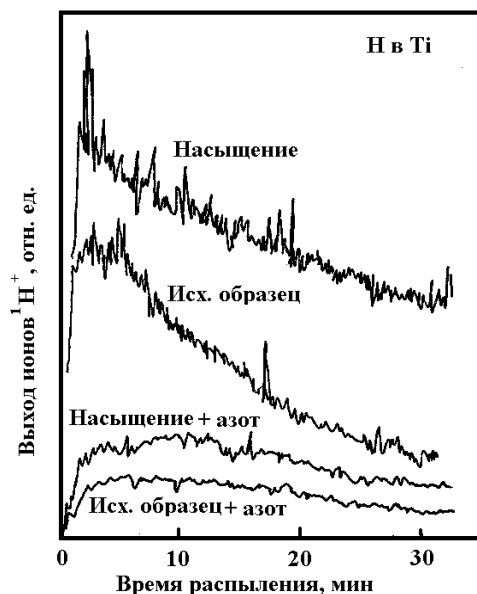


Рис. 4.6. Спектры ВИМС при распылении титана, электролитически насыщенного водородом и выдержанного в течение 10 часов в жидком азоте

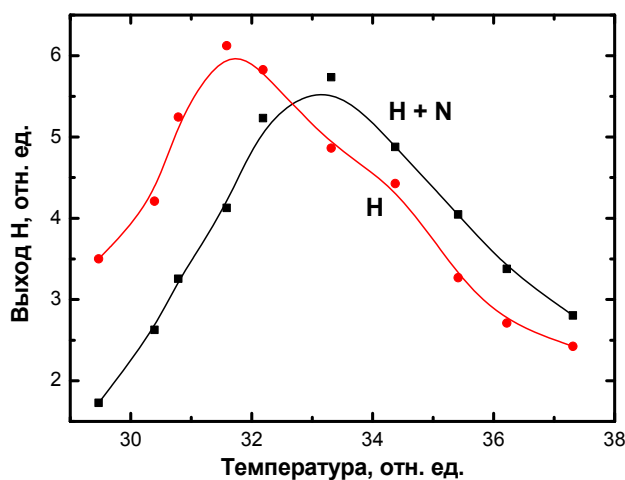


Рис. 4.7. Спектры ТСД водорода из титана насыщенного водородом (H) и насыщенного водородом, затем выдержанного в жидком азоте (H+N)

Видно, что охлаждение приводит к значительному снижению (почти в 5 раз) содержания водорода на поверхности титана, как для насыщенного, так и для отожженного образца (рис. 4.6). Между тем, как видно из рис. 4.7, объемное содержание водорода, измеренное методом ТСД снизилось не более чем на 10%. Результат объясняется резким снижением растворимости водорода при снижении температуры, стимулирующей

движение растворенного Н из приповерхностной области, как в объем металла, так и выход его из образца. Вместе с тем при резком охлаждении в металле возникают внутренние напряжения, создающие эффект закалки, при котором водород не выходит из объема материала, вследствие снижения скорости диффузии, а локализуется на имеющихся дефектах или неоднородностях структуры металла, что приводит к повышению температуры выхода Н из титана. Тем самым блокируется описанный выше «эффект диффузионной подвижности Н». На существенное изменение дефектной структуры металлов при охлаждении жидким азотом указывают результаты исследований, выполненные рентгеноакустическим методом контроля. Сдвиг пиков выхода АЭ показывает, что при криогенной обработке твердого сплава происходят структурно-фазовые превращения за счет термического воздействия на дефекты.

4.3. Применение ПА для исследования накопления водородных дефектов в титане. Влияние термообработки и радиационного воздействия на параметры ПА в титане

Методом позитронной аннигиляции (ПА) изучено влияние термического отжига и облучения электронным пучком на дефектную структуру титана, содержащего различные дозы внедренного водорода. Проведен анализ возможных механизмов воздействия мигрирующего под действием ионизирующего излучения Н на дефектность титана.

Для исследований были приготовлены образцы α -титана ВТ1-0 размерами 50×5×1 мм. После механической полировки и вакуумного отжига образцы электролитически насыщали водородом из 1М раствора LiOH+H₂O при плотности тока 1 А/см² в течение 20, 60, 120 и 360 мин. Были изготовлены три серии образцов: образцы первой серии после насыщения Н облучали электронным пучком с энергией 50 кэВ и плотностью тока 50 мкА; образцы второй серии подвергали изохронному термическому нагреву до температуры 1000 °С со скоростью 0,3 град/мин, затем охлаждали в вакууме до комнатной температуры; образцы третьей серии воздействию после насыщения водородом не подвергали. Сразу после насыщения водородом проводилось одновременное измерение временных и доплеровских спектров.

Спектр ДУАЛ для металлов и сплавов рассматривается как суперпозиция параболической части, соответствующей аннигиляции позитронов и электронов проводимости, и гауссианы, соответствующей вкладу основных электронов. Наиболее чувствительным к изменению электронного спектра оказался F-параметр, определяемый отношением: $F = \frac{S}{W}$.

4.3.1. Экспериментальные результаты

Через несколько минут после начала электролиза при плотности тока $\sim 1 \text{ A/cm}^2$ на поверхности титана появляются точечные образования, связанные с неравномерным образованием гидридной фазы, рост которой при наводороживании идет от поверхности в глубину материала. Процесс наводороживания можно проиллюстрировать результатами исследования распределения концентрации Н по глубине в титановом образце методом ВИМС.

На рис. 4.8 показаны распределения концентрации Н после наводороживания в течение 20 и 240 минут. Эти времена соответствуют начальной стадии насыщения и достижению равновесной стадии наводороживания, соответственно. Видно, что за 20 мин насыщается только приповерхностная область титана до 0,3 мкм толщиной. Из-за конечной скорости диффузии водорода в титане (скорость проникновения водорода в титан составляет $\sim 100 \text{ мкм/час}$, что соответствует коэффициенту диффузии $7 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) предельная концентрация водорода в приповерхностном слое достигается быстрее, чем в объеме, что и определяет эрозию поверхности в первые минуты насыщения. После четырех часов насыщения водород проникает на глубину 700 нм и более.

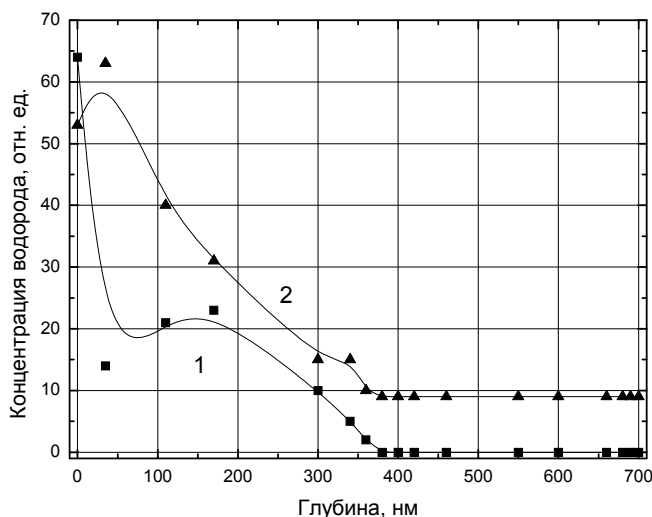


Рис. 4.8. Профили распределения водорода после наводороживания в течении 20 (кривая 1) и 240 минут (кривая 2)

Содержание водорода возрастает, практически, по линейному закону (рис. 4.9, кривая 2), в то время как $\tau_{\text{ср}}$ резко увеличивается в течение первого часа насыщения образцов водородом, а затем кривая выходит на насыщение (рис. 4.9, кривая 1). Вакуумный отжиг (кривая 4), как

и облучение электронами (кривая 3), приводят к значительному уменьшению времени жизни.

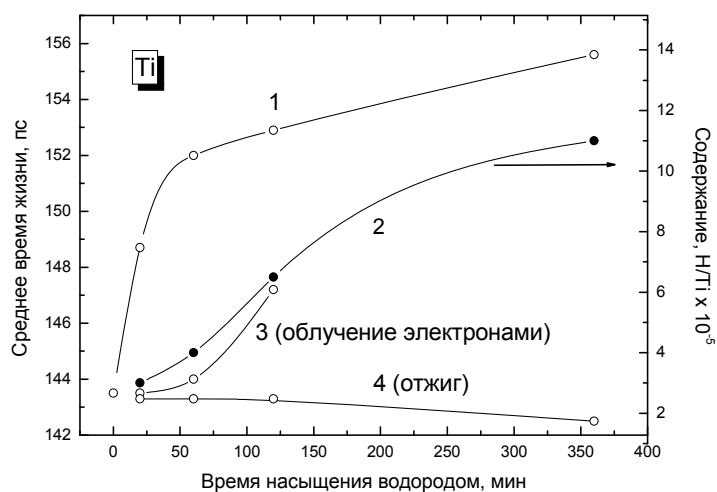


Рис. 4.9. Зависимость среднего времени жизни $\tau_{св}$ (кривые 1, 3, 4) и содержания водорода (кривая 2) от времени насыщения H

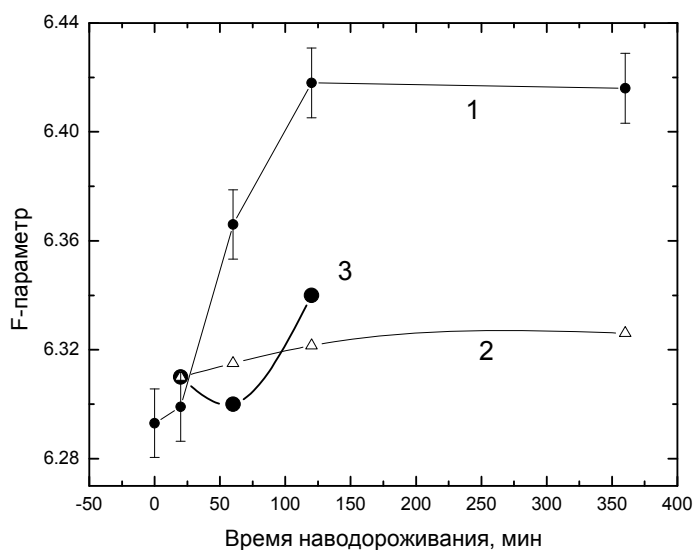


Рис. 4.10. Зависимость F – параметра ДУАЛ от времени насыщения титана водородом (кривая 1), а так же образцов, подвергнутых отжигу (кривая 2) и облучению электронами (кривая 3)

На рис. 4.10 представлена зависимость F – параметра ДУАЛ от времени насыщения для насыщенного водородом образца (кривая 1), а так же образцов, подвергнутых термическому вакуумному отжигу (кривая 2) и облучению электронным пучком (кривая 3). Видно, что с ростом времени насыщения F -параметр ДУАЛ увеличивается. Как после отжига, так и после облучения F – параметр снижается.

4.3.2. Обсуждение результатов исследований

Влияние насыщения водородом на параметры ЭПА

Анализ данных, полученных методом ПА, показывает, что $\tau_{\text{ср}}$ за 6 часов наводороживания возросло всего на 12 пс (7 %). Это означает, что число появившихся крупных дефектов составляет лишь малую часть по отношению к мелким дефектам. Выход на насыщение $\tau_{\text{ср}}$ показывает, что на глубине до 150 мкм после 120 мин насыщения образца, соотношение между числом мелких и крупных дефектов не меняется. Скорее всего, концентрация водорода на этой глубине уже достигла максимального значения. Насыщение более глубоких областей титанового образца, по-видимому, заканчивается приблизительно через 4 часа (рис. 4.8, кривая 1), когда концентрационная зависимость выходит на насыщение, и устанавливается равновесие между количеством водорода, входящего и выходящего из образца. Заметная концентрация водорода в центре такого образца наблюдается только через 5 часов после начала наводороживания, что коррелирует с нашими данными. Исследования показывают, что насыщение водородом отожженных образцов приводит к росту $\tau_{\text{ср}}$. Увеличение $\tau_{\text{ср}}$ при насыщении титана водородом вызвано образованием вакансий и вакансионных кластеров. Этот процесс является автокаталитическим, так как по мере роста вакансионного кластера вероятность захвата им водорода увеличивается, что приводит к дальнейшему росту кластера.

Внедрение водорода может и снижать время жизни позитронов за счет внесения дополнительной электронной плотности электроном водорода. Снижение времени жизни позитронов при внедрении водорода наблюдается в кластерах и микропорах, где водород может находиться в молекулярном виде. Это в большей степени относится к нержавеющей стали, никелю, меди или алюминию.

Обычно рост F-параметра наблюдается при внесении дефектов при радиационном облучении или механических нагрузках. Тот же эффект мы наблюдаем при введении водорода (рис. 4.10, кривая 1), что обусловлено вкладом в аннигиляцию позитронов электронов водорода, растворенных в матрице, локализованных в области дефектов вакансионного типа, а также водорода, связанного в гидрид. Следовательно, рост F-параметра можно напрямую связать с увеличением концентрации водорода в титане.

Влияние термообработки. После термической обработки наводороженных образцов, $\tau_{\text{ср}}$ равно времени жизни позитронов в ненасыщенном образце титана. Относительная вероятность аннигиляции позитронов с электронами проводимости и ионного остова также снижается до исходного значения. Это происходит вследствие того, что термиче-

ский отжиг удаляет весь водород из титана, как связанный в гидрид, так и захваченный дефектами, а также сами дефекты. Уменьшение среднего времени жизни позитронов и F-параметра до исходного значения для всех времен насыщения свидетельствует об обратимом характере дефектов, образуемых при наводороживании титана. Этот факт подтверждает данные об отсутствии в объеме титана макро-дефектов, появившихся после насыщения водородом.

Влияние облучения электронами. Значение F-параметра после облучения электронами значительно уменьшилось. Как показали наши исследования, облучение электронами при использованных режимах приводит к интенсивной миграции и выходу водорода и его изотопов из металлов. Движение водорода сопровождается значительным изменением дефектной структуры материала. В результате систематических исследований было установлено, что в случае, когда число генерируемых точечных дефектов мало по сравнению с концентрацией дефектов в кристалле, облучение приводит к устранению дефектов и переводу кристалла в равновесное состояние. В процессе упорядочения определяющую роль играют ионизационные процессы, а кристаллы, упорядочивающие свою структуру излучением, имеют, как правило, водород в виде примеси. Возбуждение электронной подсистемы излучением с высокой вероятностью трансформируется в возбуждение водородной подсистемы, следствием чего является интенсивная миграция и диффузия примесных атомов и дефектов. Детально механизм ускоренного выхода водорода под действием ионизирующего излучения, связанный с аккумуляирующими свойствами водородной подсистемы, описан в монографии Тюрина Ю.И., Чернова И.П. и др. «*Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов*».

Показано, что при насыщении предварительно отожженных титановых образцов среднее время жизни позитронов увеличивается, что связано с появлением вакансий и вакансионных кластеров. Термический отжиг приводит к тому, что среднее время жизни позитронов снижается до значения $\tau_{\text{ср}}$ в исходном образце. Таким образом, крупных неустраняемых дефектов при рассмотренных режимах насыщения водородом не образуется. Аналогичным образом ведет себя и F-параметр, определяемый как отношение вкладов в аннигиляцию валентных и остовных электронов. После облучения электронами наводороженных образцов $\tau_{\text{ср}}$ и F-параметр уменьшаются. Предполагается, что происходит перестройка дефектной структуры металла, сопровождающаяся интенсивной миграцией водорода и аннигиляцией дефектов.

Эксперименты показали, что время жизни позитронов после облучения электронами титановых образцов, в которые путем пластической

деформации вначале были внесены дефекты, а затем водород, увеличивается. При внесении дефектов после насыщения образцов водородом при небольшом уровне дефектности (в области относительного удлинения 1...2 %) дефектность титана после облучения снижается, время жизни уменьшается. Эти результаты показывают сложную зависимость изменения дефектности систем металл-водород при радиационном воздействии.

В конструкционных материалах при облучении происходят два конкурирующих (встречных) процесса: с одной стороны, накопление радиационных дефектов – разупорядочение структуры кристаллов; с другой – аннигиляция дефектов под действием рентгеновских и γ -квантов, стимулированная мигрирующим водородом, упорядочение структуры кристаллов. Эти два конкурирующих процесса зависят от многих факторов: свойств самого материала, наличия примесей, скорости накопления водорода, дефектов и наведенной активности, температуры облучения.

В исследованиях проведенных авторами настоящей работы облучение проводили с энергиями ниже порога дефектообразования, поэтому новые дефекты в титане не возникали. Между тем результаты исследований большинства образцов показали рост времени жизни позитронов после облучения, указывающий на увеличение дефектности материала. Такой результат может быть связан с интенсивной перестройкой дефектной структуры, направленной на укрупнение имеющихся дефектов, или с движением дефектов после облучения из объема образца к поверхности (толщина образца 3000 мкм, а глубина анализа методом ЭПА 150...200 мкм). Не исключено, что в центре этих образцов образуются области, дефектность которых будет, наоборот, снижаться.

Таким образом, было показано, что накопление водорода в титане и стали приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов, что объясняется ростом числа дефектов. При облучении систем титан – водород электронами с энергией ниже порога образования дефектов, в зависимости от степени деформации материала, его дефектность может возрастать или снижаться. Наблюдается принципиальная разница в изменении дефектности титановых образцов в зависимости от последовательности операций: растяжение – наводороживание – облучение. При внесении дефектов после насыщения образцов водородом при небольшом уровне дефектности (в области относительного удлинения 1...2 %) дефектность титана после облучения снижается (время жизни позитронов снижается). При увеличении степени растяжения, дефектность облученных образцов по сравнению с необлученными возрастает. Полученные результаты объясняются конкурирующими процессами, проходящими в металлах при облучении: с одной стороны, идет накоп-

ление радиационных дефектов – разупорядочение структуры кристаллов; с другой, – аннигиляция дефектов под действием облучения, стимулированная мигрирующим водородом.

4.4. Исследование параметров ЭПА при внедрении Н в нержавеющую сталь

4.4.1. Влияние времени электролитического насыщения на время жизни позитронов в нержавеющей стали

На рис. 4.11 представлена зависимость времени жизни позитронов в нержавеющей стали от времени электролитического насыщения образцов водородом. Среднее значение времени жизни увеличивается до 116 пс и остается постоянным при дальнейшем насыщении нержавеющей стали.

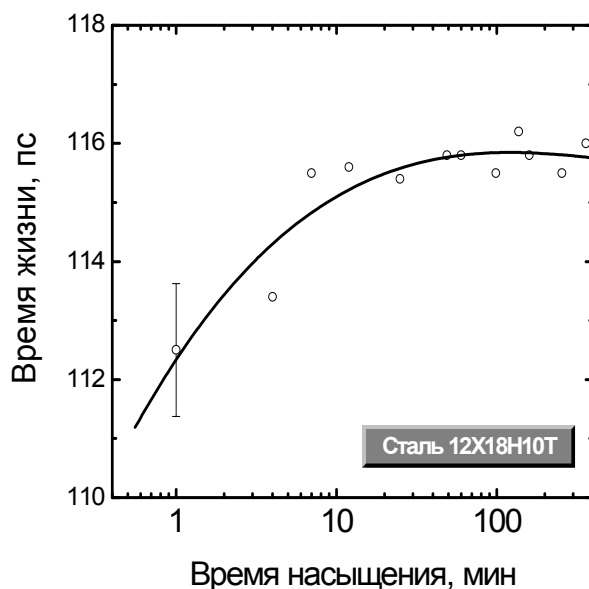


Рис. 4.11. Зависимость среднего времени жизни позитронов в нержавеющей стали от времени насыщения водородом

Время жизни позитронов, равное ~110 пс, характеризует их аннигиляцию в решетке нержавеющей стали. Двухкомпонентное разложение спектра распределения времени жизни позитронов дает низкое значение относительной интенсивности долгоживущей компоненты, что свидетельствует об устойчивости решетки нержавеющей стали при выбранной скорости насыщения к внедряемому водороду. Крупных дефектов кластерного типа, микропор не образуется. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что объемного насыщения зерен металла не наблюдается. Незначительное увеличение времени жизни вызвано захватом водорода

ловушками на границах зерен, где водород способен реагировать с углеродом стали с образованием карбидов. Эти выводы хорошо согласуются с данными оптической, электронной и термоволновой микроскопии, показывающими разрушение стали по границам зерен.

4.4.2. Влияние деформации и электролитического насыщения водородом на параметры ЭПА в нержавеющей стали

Влияние водорода на параметры ЭПА по-разному проявляется для деформированных и недеформированных материалов. Влияет не только степень деформации, но и последовательность проведения операций насыщение Н – деформация.

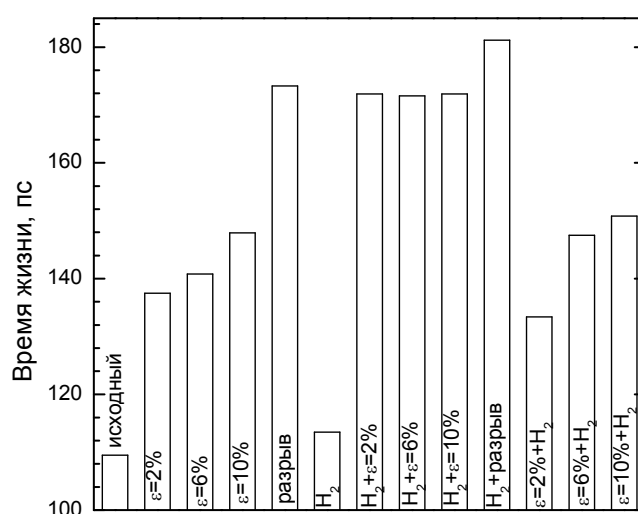


Рис. 4.12. Диаграмма зависимости среднего времени жизни позитронов от степени деформации и насыщения водородом

Для изучения совместного влияния водорода и деформации на нержавеющую сталь были подготовлены три серии образцов. В первой серии образцы подвергались только пластической деформации, во второй – перед пластической деформацией образцы насыщались водородом электролитически при плотности тока 2 А/см^2 в течение 2 часов. Третья серия образцов подвергалась наводороживанию после пластической деформации.

На рис. 4.12 показана гистограмма зависимости среднего времени жизни позитронов в зависимости от степени деформации и насыщения водородом. С увеличением степени деформации среднее время жизни плавно возрастает и достигает предела при разрыве. Увеличение среднего времени жизни при деформации напрямую связано с появлением и ростом числа дефектов. Качественно иная картина при предваритель-

ном насыщении стали водородом. Среднее время жизни резко возрастает и практически не меняется до разрыва. По-видимому, что все позитроны захватываются ловушками после термализации. На структуру и свойства стали влияет как атомарный, растворенный в решетке водород, так и молекулярный водород, закрепленный в коллекторах. Молекулярный водород, при достаточно высоких давлениях в коллекторах приводит к зарождению трещин у поверхности зерна. Дальнейшее развитие трещины не возможно без воздействия растворенного водорода. Растворенный водород диффундирует к трещине и адсорбируется на ее поверхности, что приводит к уменьшению поверхностной энергии, а, следовательно, и к уменьшению сопротивления хрупкому разрушению. Поэтому введение водорода до деформации существенно облегчает возникновение и быстрый рост дефектов после приложения нагрузки. Для случая, в котором деформация стали предшествовала наводороживанию образцов, наблюдается та же картина, как и для деформации без водорода, хотя в абсолютных единицах значение среднего времени жизни ниже для образцов, наводороженных после деформации. Это обуславливается захватом водорода образовавшимися при деформации точечными дефектами, дислокациями и кластерами.

Таким образом, исследование дефектности в образцах титана и нержавеющей стали при наводороживании показало, что τ_{cp} позитронов в начале увеличивается с ростом концентрации водорода, затем значение времени жизни позитронов стабилизируется. По-видимому, увеличение времени жизни позитронов при наводороживании вызвано кластеризацией вакансий, приводящей к появлению микропор. Кроме того, увеличение τ_{cp} позитронов может быть вызвано захватом водорода междоузлием в области вакансии.

Механическое растяжение металла вызывает увеличение среднего времени жизни позитронов. Наиболее сильный рост τ_{cp} в титане происходит на начальном этапе растяжения (от 1 до 2 %). Отмечена значительная разница при смене последовательности операций деформация-насыщение водородом. Внедрение водорода после удлинения не приводит к дополнительным изменениям τ_{cp} . По-видимому, водород локализуется вблизи имеющихся дефектов, не производя дополнительных нарушений структуры материала. Происходит лишь незначительное укрупнение дефектов и их миграция. В то же время, внедрение H перед растяжением приводит к значительному росту. Это означает, что наличие в образце предварительно внедренного водорода увеличивает дефектность при последующей механической деформации (растяжении).

В нержавеющей стали с увеличением степени деформации τ_{cp} плавно возрастает и достигает максимального значения при разрыве. Увеличение τ_{cp} при деформации напрямую связано с появлением и ростом числа дефектов. При предварительном насыщении стали водородом τ_{cp} резко возрастает и практически не меняется до разрыва. Для случая, когда деформация стали предшествовала наводороживанию образцов, качественно наблюдается та же картина как и для деформации без водорода. Среднее время жизни снижается по сравнению с деформацией без Н.

Таким образом, в результате исследований систем металл-водород методом ПА можно заключить, что:

1. Изменение параметров ПА в результате воздействия позитронного пучка на водород и дефекты крайне мало. Результат объясняется слабым воздействием позитронного пучка на структуру металла. Это позволяет (для источников с активностью до 20...30 мкКюри) проводить большое число измерений одного образца без искажений, вызванных воздействием пучка позитронов.

2. Влияние водорода на параметры ПА зависит от типа металла и исходного уровня дефектности: для гидридообразующих металлов (титана, циркония) насыщение Н **независимо от исходного состояния** (отожженного или деформированного) приводят к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} . Последующий отжиг (или длительная изотермическая выдержка) приводит к постепенному снижению τ_{cp} . Результат объясняется высокой скоростью дефектообразования при внедрении Н и большим количеством растворенного в металле Н. Эффекта снижения τ_{cp} с ростом C_H в эксперименте не наблюдали.

Для нержавеющей стали (по литературным данным также для никеля, железа, меди, алюминия, молибдена) электролитическое насыщение **из отожженного состояния** приводят к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} . Последующий отжиг, или длительная изотермическая выдержка приводит к постепенному снижению τ_{cp} . Насыщение водородом этих металлов **из деформированного состояния** ведет к снижению τ_{cp} , а последующий отжиг приводит к росту τ_{cp} . Экспериментальные результаты подтверждаются расчетами, показывающими рост τ_{cp} с уменьшением C_H .

Разница в изменении τ_{cp} при отжиге титана и нержавеющей стали в значительной мере связана с тем, что водород из стали выходит при значительно более низкой температуре, чем для титана (200 и 600 °С). Поэтому, в отличие от титана, находящийся в стали Н может выходить из металла, в то время как уровень дефектности остается на прежнем уровне.

4.5. Исследование корреляций между скоростью звука и временем жизни позитронов в металлах в зависимости от содержания водорода и величины пластической деформации

В настоящем разделе пособия приведены измерения скорости звука, среднего времени жизни позитронов в образцах нержавеющей стали и титана в зависимости от количества внедренного в них водорода. Показано влияние пластической деформации и облучения рентгеновскими квантами и электронами на скорость звука и параметры позитронной аннигиляции. Основные результаты исследований представлены в монографии и статьях указанных в списке литературы к главе 4.

4.5.1. Исследование корреляции между скоростью звука и параметрами ЭПА для образцов с разным содержанием Н

Титан. Измерена скорость звука в титане после насыщения водородом, методом ЭПА проведено исследование дефектов в этих образцах. Измерения проводили для серии образцов после выдержки не менее суток при комнатной температуре для устранения быстро протекающих релаксационных процессов, в число которых входит диффузия водорода и снятие остаточных напряжений. На рис. 4.13 показана зависимость накопления водорода (а), скорости звука (которая пропорциональна частоте циркуляции) (б) и времени жизни позитронов (в) от времени электролитического насыщения титана. Все три исследуемые характеристики увеличиваются с ростом времени наводороживания. Среднее время жизни позитронов растет (τ_{cp}) за счет увеличения числа крупных дефектов при увеличении времени насыщения титана водородом. Увеличение скорости звука вызвано, по-видимому, повышением упругих свойств металла (ростом E) при наводороживании.

Внесение дефектов при внедрении Н должно снижать скорость звука, а присутствие водорода в металле, наоборот приводит к росту $v_{зв}$. Поэтому, скорость звука в насыщенном Н металле зависит от соотношения концентрации водорода к числу дефектов в объеме материала. Наблюдаемый рост скорости звука в титане показывает, что в данном случае это отношение достаточно велико. Кроме того, в проведенных измерениях противоречие, связанное с ростом $v_{зв}$ при увеличении дефектности объясняется тем, что рост параметра τ_{cp} определяется дефектностью приповерхностной области металла (50...100 мкм) в котором, в основном, и содержатся дефекты, произведенные при наводороживании, в то время как скорость звука измеряется на глубине до 2000 мкм. Обращает на себя внимание то, что вид функции $v_{зв} = f(t)$ зависит от времени выдержки образца после насыщения. Скорость звука, измеренная

через длительное время после насыщения Н для серии образцов (рис. 4.13, б, красная), отличается от $v_{зв}$ измеренной для одного образца, в коротких (около 1 мин) перерывах в процессе наводороживания.

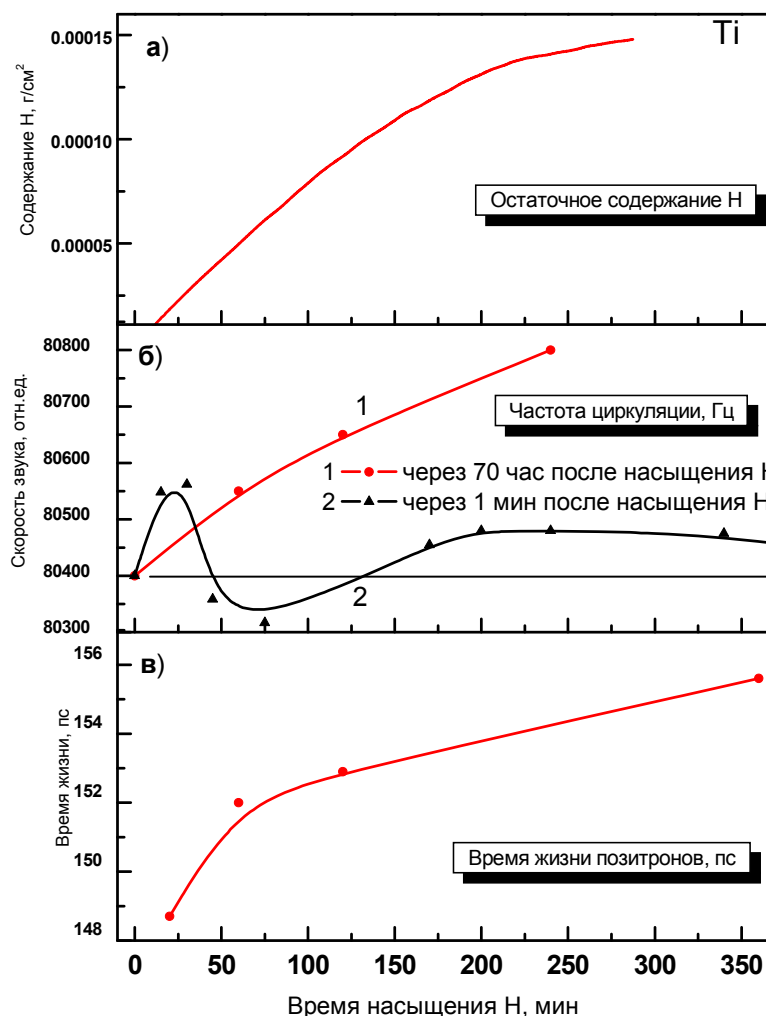


Рис. 4.13. Остаточное содержание водорода (а), скорость звука (б) и среднее время жизни позитронов (в) в зависимости от времени электролитического насыщения титана VT1-0

Таким образом, подтверждается факт влияния релаксационных процессов на характеристики системы металл-водород. Имеется публикация (De P.K., John T.J., Banerjee S. Assessment of hydrogen level in Zircaloy-2 by non-destructive testing. J. of Nucl. Mat. 1998. V. 252. P. 43–54), в которой изучали влияние накопления водорода (50...1150 мг/кг) на скоростью звука в циркалоэ-2. Насыщали образцы при высокой температуре в растворе 0,5 М LiOH. Измерена скорость продольной и поперечной волны в зависимости от содержания водорода в металле. Оказалось, что это достаточно сложная кривая: наблюдается уменьшение

скорости продольной и поперечной волны при насыщении водородом до концентрации 100 мг/кг.

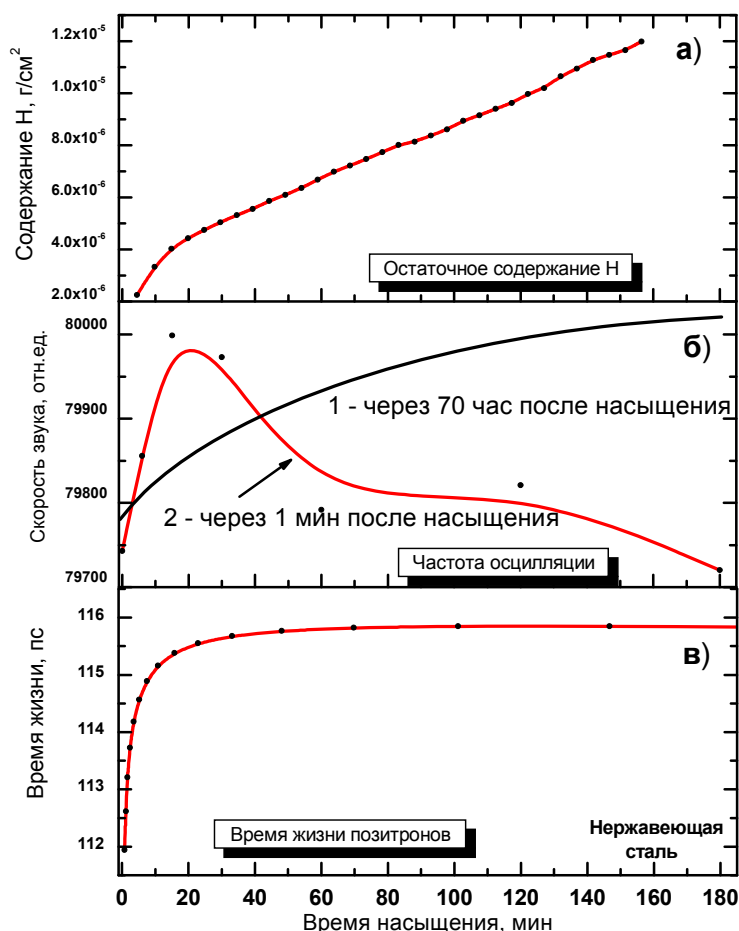


Рис. 4.14. Зависимость остаточного содержания водорода (а), скорости звука (б) и среднего времени жизни позитронов (в) от времени электролитического насыщения нержавеющей стали

Затем идет рост скорости звука до 250 мг/кг и новый спад. Немонотонность скорости звука при накоплении Н связывали со структурными изменениями, которые сопровождаются деформацией решетки металла. Фазовые переходы циркония α - γ - $\delta Zr_{1,66}$ сопровождаются изменением типа решетки, снижением плотности ($\rho=6,5-5,84-5,65$ г/см³) и модуля Юнга ($E=98,6-84,5-83,1$ ГПа). Отношение $E/\rho=0,0659-0,0691-0,0679$ (квадратный корень которого представляет скорость звука) меняется нерегулярно. Кроме того, это отношение зависит от геометрического расположения пластин гидридов, которые независимо меняют и модули, и плотность. Обнаружено, что отношение продольной к поперечной скорости волны почти линейно связано с содержанием Н на уровне

100...200 мг/кг. Этот параметр, совместно с величинами (амплитудой) продольной и поперечной скорости волны можно использовать для решения многопараметрической задачи определения уровня H высокой концентрации с достаточно хорошей точностью. В то время как определение параметров затухания ультразвука на высоких частотах и вихревые токи эффективны при определении уровня водорода более 250 мг/кг в сплаве циркония.

В наших исследованиях также наблюдается сложный характер зависимости $v_{зв} = f(t)$, вызванный изменениями структуры металла при наводороживании. Однако поведение кривых зависимостей среднего времени жизни, скорости звука и содержания водорода в металле от времени насыщения после выдержки практически не отличаются друг от друга.

Нержавеющая сталь. На рис. 4.14 представлены зависимости остаточного содержания H , частоты осцилляции и времени жизни позитронов в нержавеющей стали от времени электролитического насыщения образцов водородом. Среднее значение времени жизни (τ_{cp}) увеличивается до 116 пс и остается постоянным при дальнейшем насыщении нержавеющей стали. Характер функциональной зависимости $v_{зв} = f(t)$ для нержавеющей стали практически не отличается от подобной кривой для титана. Таким образом, наиболее вероятным объяснением такой формы зависимости является преобладание влияния упругих напряжений на $v_{зв}$ на начальном этапе насыщения и рост уровня дефектности при дальнейшем насыщении металла водородом.

4.5.2. Исследование корреляции скорости звука и параметров ПА при насыщении водородом деформированных образцов

Титан. Для исследований были изготовлены три серии образцов. Образцы первой серии были растянуты на 1, 2, 3, 6 и 10 % без внедрения водорода. Образцы второй серии были растянуты и электролитически насыщены водородом из раствора $LiOH+H_2O$ в течение двух часов при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$. Образцы третьей серии были насыщены водородом, затем растянуты. Результаты измерения скорости звука и времени жизни позитронов в этих образцах представлены на рис. 4.15.

Как и следовало ожидать, механическое растяжение приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов (рис. 4.15, б). Наиболее сильный рост τ_{cp} происходит на начальном этапе растяжения (от 1 до 2 %). Линейный рост среднего времени жизни наблюдается на участке от 2 до 10 %. Сравнивая кривые F и $F+H$ видно, что внедрение водорода после растяжения не приводит к дополнительным изменениям дефектности титана. По-видимому, водород локализуется вблизи имеющихся дефектов, не производя дополнительных нарушений структуры материала.

В то же время, внедрение водорода перед растяжением приводит к значительному росту τ_{cp} при всех значениях (кривая H+F). Это означает, что наличие в образце предварительно внедренного водорода увеличивает дефектность при последующей механической деформации (растяжении). Данные, полученные для титана методом ЭПА качественно не отличаются от результатов, полученных для нержавеющей стали.

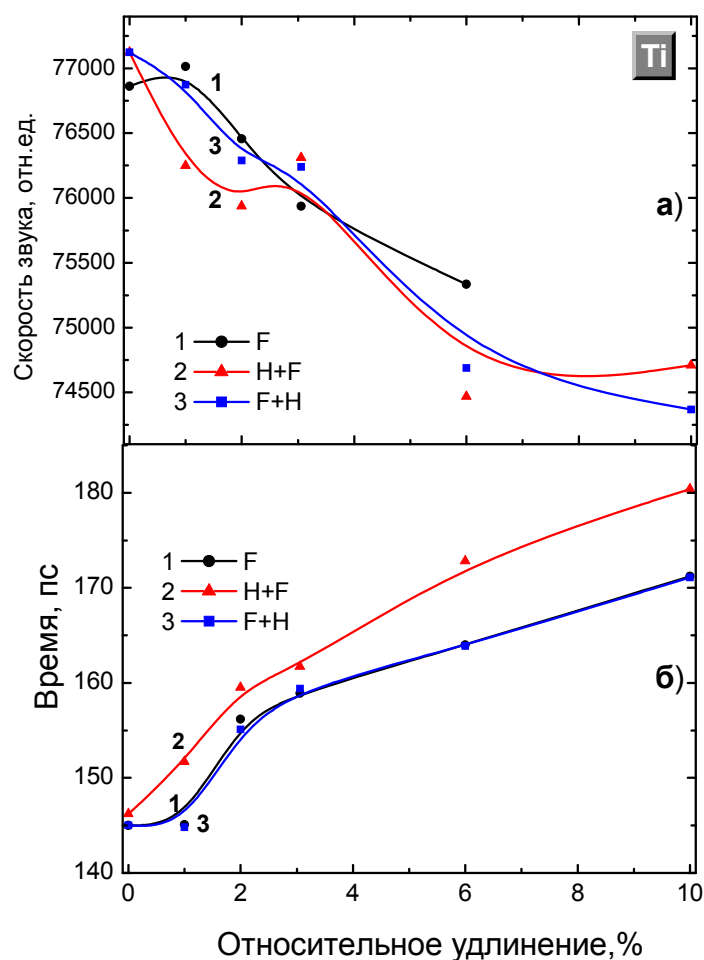


Рис. 4.15. Скорость звука (а) и среднее время жизни позитронов (б) в Ti в зависимости от величины относительного удлинения титановых образцов без насыщения H(F); насыщенных водородом, затем растянутых(H+F); растянутых и насыщенных водородом(F+H). Водород вводили электролитически из 1М раствора LiOH+H₂O, время насыщения 2 часа

Скорость звука (рис. 4.15, а) снижается с ростом деформации титана. Деформация оказывает значительно более сильное влияние на скорость звука, чем насыщение водородом. Удлинение образца на 1 % приводит приблизительно к такому же изменению скорости звука (на 0,5 %),

как насыщение водородом в течение 4^x часов при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$. Особенностями полученных зависимостей $v = f(\epsilon)$ является то, что, во-первых, практически во всем диапазоне растяжения (кроме $\epsilon=0$) $v_{зв}$ в насыщенном водородом образце оказалась значительно ниже, чем в образцах без водорода (кривая F); во-вторых, на кривой H+F при деформации 3 % появляется максимум. Этот максимум является характерным при измерении зависимостей $v = f(\epsilon)$ для титана и сталей. По-видимому, его появление связано с изменением характера пластической деформации. На диаграмме растяжения это соответствует прохождению точки перегиба (рис. 5.16). На диаграмме показана также зависимость скорости звука от величины относительного удлинения для насыщенного водородом титана (2) и отожженного образца (1). Как и следовало ожидать, скорость звука в обоих случаях снижается с ростом деформации.

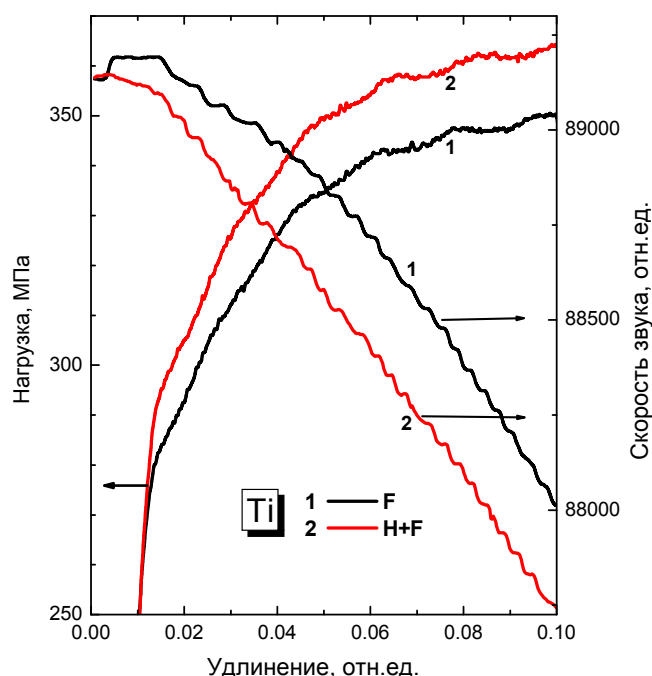


Рис. 4.16. Зависимость скорости звука и нагрузки от величины относительного удлинения Ti образцов: 1 – отожженный; 2 – насыщенный водородом. Измерения проведены в нагруженном состоянии

Из диаграммы видно, что поведение кривой, описывающей зависимость скорости звука от деформации, измеренной в режиме *in situ* (в процессе растяжения), повторяет ход кривой F (рис. 4.15, а), измеренной после снятия деформации. Абсолютные значения скорости звука на этих кривых не совпадают вследствие того, что были заданы другие начальные параметры измерительной установки. Скорость звука на

начальном участке растяжения в насыщенном водородом образце выше, чем в ненаводороженном (как и на рис. 4.15). Более крутой рост кривой ε - σ в этой области для насыщенного водородом образца позволяет предположить возможность роста модуля Юнга при насыщении. При увеличении ε число дефектов в образце, насыщенном водородом становится значительно выше, чем в отожженном, поэтому скорость звука значительно снижается. При сравнении кривых, показанных на рис. 4.15, а и 4.15, б видно, что рост $\tau_{\text{ср.}}$, вызванный увеличением дефектности приповерхностной области в образцах насыщенных H, затем растянутых (рис. 4.15, б, кривая (H+F)), соответствует снижению скорости звука (для соответствующей кривой на рис. 4.15, а) только для области малых деформаций (1...2 %).

При анализе диаграммы растяжения, показанной на рис. 4.16 можно сделать следующие выводы: а) после насыщения водородом происходит упрочнение титана, повышение степени растяжения приводит к росту протяженности дислокаций. При наличии в кристаллах примесных атомов сопротивление скольжению дислокаций зависит от взаимодействия движущейся дислокации с этими дефектами. Как правило, наличие дефектов сдерживает движение имеющихся дислокаций, поэтому для продолжения деформации необходимо рождение новых дислокаций. Атомы водорода, скапливаясь вблизи дислокаций, приводят к образованию примесных атмосфер, что ведет к потере пластичности металла;

б) скорость звука на начальном этапе растяжения (до $\varepsilon=0,15$) титана в образце, насыщенном водородом, выше, чем в отожженном;

в) в принципиальном плане результаты исследования влияния водорода на скорость звука в титане при измерении в процессе растяжения или после снятия напряжения (за исключением появления пика при деформации 3 %) мало отличаются друг от друга.

Таким образом, измерения скорости звука подтверждают данные, полученные методом ЭПА о значительном числе дефектов, возникающих при растяжении наводороженных образцов. С учетом указанных выше поправок и замечаний можно заключить, что наблюдается корреляция между данными, полученными методом ЭПА и методом измерения скорости звука.

Нержавеющая сталь. На рис. 4.17 приведены результаты измерения скорости звука и $\tau_{\text{ср.}}$ в насыщенных водородом стальных образцах от деформации. В нержавеющей стали с увеличением степени деформации среднее время жизни позитронов плавно возрастает. Увеличение среднего времени жизни при деформации напрямую связано с появлением и ростом числа дефектов (дислокаций). При предварительном насыщении стали водородом (рис. 4.17, б, кривая 2) среднее время жизни

наибольшее, а при деформации проведенной до насыщения (рис. 5.17, б, кривая 3) – наименьшее. Значительная величина $\tau_{\text{ср}}$ указывает на наличие большого числа крупных дефектов.

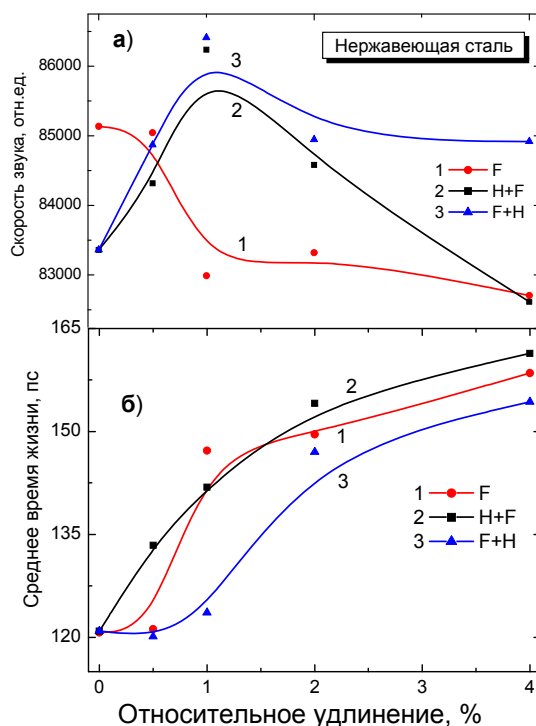


Рис. 4.17. Влияние водорода и величины относительного удлинения на скорость звука (а) и время жизни позитронов (б) в нержавеющей стали

Для случая, в котором деформация стали предшествовала наводороживанию образцов, водород локализуется вблизи имеющихся дефектов, не производя дополнительных нарушений структуры материала.

При анализе зависимостей $v_{\text{зв}} = f(\epsilon)$ в первую очередь следует отметить снижение скорости звука при насыщении водородом исходного образца (рис. 4.17, а, кривая 1). В первую очередь это связано с созданием значительного числа дефектов в объеме металла при наводороживании (время насыщения 4 часа). Наоборот, внедрение водорода в деформированные образцы при любой последовательности операций деформация-насыщение приводит к росту $v_{\text{зв}}$. Провал в области деформации 1...2 % на кривой 1(F) соответствует площадке текучести на диаграмме деформации и вызван резким снижением упругих свойств металла. Совершенно иную форму имеют зависимости $v_{\text{зв}} = f(\epsilon)$ при наводороживании стали. Возможно, это связано с изменением прочностных свойств металла (в литературе отмечалось изменение формы диаграммы деформации при введении в металл водорода). По нашим

данным (рис. 4.18) внедрение водорода снижает прочность стали во всем измеренном диапазоне деформаций ε (от 1 до 14 %). Поэтому для последовательности операций наводороживание – растяжение было бы логично в этом диапазоне растяжений наблюдать снижение скорости звука по сравнению с отожженным металлом. Возможно, что такое поведение кривых $v_{зв} = f(\varepsilon)$ при малых деформациях вызвано снятием внутренних напряжений в присутствии водорода, которые, как известно, приводят к росту $v_{зв}$.

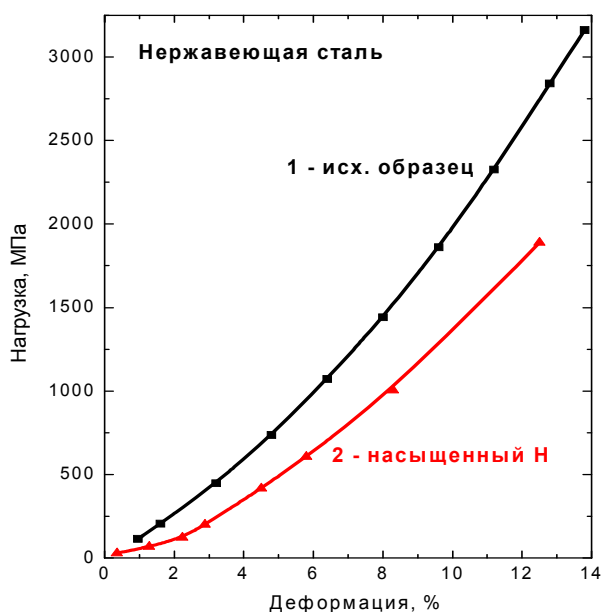


Рис. 4.18. Диаграмма растяжения нержавеющей стали в отожженном состоянии (1) и после электролитического насыщения H в течение 2 ч из электролита LiOH+H₂O

Некоторое уменьшение скорости звука на кривой 2 по сравнению с кривой 3 (рис. 4.17, а) связано с большей дефектностью металла при последовательности действий насыщение – деформация, как это следует из соответствующих кривых, показанных на рис. 4.17, б.

При анализе данных приведенных на рис. 4.17 видна зеркальная симметрия функций $v_{зв} = f(\varepsilon)$ и $\tau_{ср} = f(\varepsilon)$ для образцов без водорода и отличие формы кривых $v_{зв}$ и $\tau_{ср}$ при насыщении водородом. Это подчеркивает разницу результатов измерений полученных разными методами в насыщенных водородом материалах по сравнению с образцами, в которых присутствует водород.

Таким образом, сравнение на качественном уровне результатов, полученных методом ЭПА, и данных акустических исследований, проведенных с помощью измерения скорости звука, показывают, что мето-

дика измерения скорости звука в ряде случаев пригодна для оценки дефектности системы металл-водород.

Измерения, проведенные двумя методами, чувствительными к характеристикам дефектов, подтверждают, что облучение титановых образцов, насыщенных Н после растяжения, приводит к росту дефектности. Отмечаются трудности при интерпретации результатов в области растяжения $2 \div 5$ %, поскольку на этом участке зависимости $v = f(\epsilon)$ имеют сложный характер, связанный с особенностями поведения диаграммы ϵ - σ (пиковый рост скорости звука при $2 \div 3$ % деформации вблизи площадки текучести).

Методика позволяет наблюдать изменения скорости звука с точностью около 0,03 %. Внедрение примеси водорода приводит к изменению (росту) $v_{зв}$ в титане и нержавеющей стали на 0,05 %. Точность измерений можно повысить только путем повышения статистики (проведения большого числа измерений). Однако растяжение оказывают значительно большее влияние на скорость звука даже в пределах небольших значений относительной деформации металлов (на уровне $1 \div 2$ %). При этом следует отметить наличие синергических эффектов при внедрении водорода: растяжение при различном содержании водорода оказывают значительное влияние на $v_{зв}$. Например, внедрение водорода перед деформацией приводит к изменению скорости звука в нержавеющей стали на $0,2 \div 0,3$ %.

4.6. Взаимное влияние примеси водорода, гелия и дефектов, образованных при имплантации гелия в конструкционных материалах реакторов

Изучение взаимного влияния водорода, гелия и структурных дефектов в конструкционных материалах ядерного и термоядерного реакторов представляет значительный практический и научный интерес. Практический интерес связан с тем обстоятельством, что данные примеси существенно влияют на механические свойства металлов и сплавов. Научный интерес вызван стремлением понять, каким образом проявляются при накоплении водорода и гелия в металлах их особые свойства: чрезвычайно высокая подвижность водорода и слишком низкая подвижность гелия. Большая часть выполненных до настоящего времени исследований посвящена динамике накопления водорода и гелия в материалах, предварительно очищенных от газообразующих примесей. В действительности, конструкционные материалы на стадии изготовления и в процессе эксплуатации обогащаются водородом. В разделе 4.4 обсуждаются результаты систематических исследований

динамики накопления имплантированного водорода и гелия в металлах и сплавах, обогащенных водородом. Для анализа использован метод ядер отдачи, который позволяет проводить одновременный анализ водорода и гелия без разрушения образца, как тонких фольг, так и образцов произвольной толщины.

4.6.1. Состояние вопроса по исследованию взаимного влияния Н и He в конструкционных материалах ТЯР

В разделе кратко представлен ряд исследований, посвященных взаимодействию водорода с дефектами, образованными при внедрении гелия. В основном, эти исследования связаны с проблемой выбора материалов ТЯР.

Последовательная и одновременная имплантация Н и He. Большую роль в исследовании механизмов взаимодействия Н и He дефектов при одновременной и последовательной имплантации в металлы (никель, молибден, железо) играют работы, выполненные *Алимовым В.Х., Городецким А.Е., Захаровым А.П.* (Институт Физической Химии АН России, г. Москва). Для анализа водорода и гелия был использован метод вторичной ионной масс-спектрометрии.

Исследовалось влияние последовательного и одновременного облучения ионами гелия и водорода на изменение пространственного распределения гелия, на кинетику накопления и реэмиссии инертного газа. Для этого дейтерий имплантировали в никель в виде ионов D_2^+ с энергией 9 кэВ. При $T = 100$ К вследствие крайне малой диффузионной подвижности, ионно – имплантированный дейтерий накапливался в междоузлиях решетки до предельных концентраций, превышающих атомную концентрацию металла. При этом формируется новая фаза – дейтерид никеля, что было зарегистрировано методом дифракции быстрых электронов на отражение.

Исследовано влияние облучения ионами водорода на кинетику выделения гелия из ненасыщенной и насыщенной систем Ni-He. Установлено, что при $T = 800$ К выделение гелия из систем Ni-He обусловлено только распылением поверхности образца ионами водорода. Облучение при $T = 300$ К ненасыщенной гелием системы большими дозами ионов Н (свыше 10^{18} см⁻²) не вызывает заметного изменения гелиевого профиля в объеме металла.

Предложена модель, описывающая реэмиссию гелия при облучении систем Ni-He ионами водорода. Эта модель базируется на предположении, что система М-He состоит из двух подсистем, одной из которых является подсистема гелиево-вакансионных комплексов.

Генерируемые в процессе внедрения ионов водорода собственные междуузельные атомы вытесняют гелий из гелиево-вакансионных комплексов, что приводит к реэмиссии гелия из насыщенных систем. В ненасыщенной системе при $T = 300 \text{ K}$ (при этой температуре водород не накапливается в металле) высвобожденный гелий вновь захватывается ловушками, по этой причине реэмиссия инертного газа не наблюдается.

В работе Захарова А.П. «Процессы дефектообразования и диффузии в Мо в условиях облучения высокоэнергетическими ионами водорода, дейтерия и гелия», опубликованной в сборнике «Исследование и разработка материалов для реакторов термоядерного синтеза» продолжено исследование накопления легких атомов при последовательном облучении молибдена вначале водородом, затем гелием, и наоборот. В первом случае профиль концентрации гелия более пологий, чем профиль, полученный без предварительного облучения водородом. Находящийся в решетке водород затрудняет захват междуузельного гелия вакансиями и увеличивает его эффективный коэффициент диффузии. Во втором случае, в процессе облучения водородом металла, предварительно облученного гелием, наблюдалось выделение значительного количества гелия вследствие вытеснения его из вакансий в междуузельных комплексах водорода с собственными междуузельными атомами молибдена. Указанные факты, а также эксперименты с совместным облучением говорят о сложном механизме взаимодействия водорода и гелия с собственными дефектами решетки и о серьезных изменениях в кинетике накопления газа в металлах при одновременном облучении водородом и гелием.

Хорошо известны работы сотрудников **ВНИИ монокристаллов** (**Картрич Н.П.** и др. г. Харьков), связанные с изучением взаимного влияния H и He, образованием дефектов на поверхности при облучении H и He, десорбцией этих газов из металлов при низкой температуре под действием ионных пучков.

Метод ядерных реакций использовался в работе Майера и др. (Myers S.M., Wampler W.R., Besenbacher F.) для исследования поведения дейтерия в трех аустенитных нержавеющей сталях, последовательно имплантированных D и гелием. Энергия связи дейтерия с макродефектами, образованными при облучении, составляла $0.23 \pm 0.08 \text{ эВ}$ (относительно растворенного D). Энергия захвата дейтерия гелиевыми пузырьками диаметром приблизительно 1 нм составляет около 0,42 эВ. Предполагается, что происходит адсорбция D на внутренних стенках блистеров. Выход D в газовой фазе из стали наблюдали в температурном интервале 425...575 °K, скорость выхода была пропорциональна квадрату концентрации растворенного в металле дейтерия. Отмечено, что окисная пленка, образующаяся после электрополировки, в 1000 раз

снижала скорость выхода дейтерия по сравнению с образцами, поверхность которых подвергали очистке ионным пучком.

Проницаемость водорода через облученные гелием мембраны. Значительное число работ посвящено исследованию проницаемости водорода через конструкционные материалы при последовательном или одновременном внедрении водорода и гелия. Особенности этих работ является то, что для исследования используют в подавляющем большинстве двухкамерный объем установки, разделенный исследуемым образцом. Модификацию поверхности осуществляют с одной стороны образца, с другой стороны установлено устройство (масс-спектрометр, электрохимическое или иное оборудование) для анализа газа, прошедшего через образец. Иногда для исследования прошедшего через образец водорода используют ядерно-физические методы анализа. Достоинством таких исследований является то, что изучение водородопроницаемости может проводиться непосредственно, в процессе воздействия (облучение, нагрев, электролиз, механические воздействия); недостатком – то, что исследуются, как правило, только тонкие образцы.

Принципиальная схема такого эксперимента и его возможности показаны, например, в работе (Terasawa M., Fukushima K., Nakahigasi S. Helium irradiation effect on hydrogen isotope permeation in austenitic stainless steel. Japanese Journal of Applied Phys. 1986.V. 25. N7. P. 1106–1110), где исследуется влияние облучения гелия на водородопроницаемость аустенитной нержавеющей стали. Предварительное облучение поверхности стали ионами гелия дозой $2,5 \times 10^{17}$ He/cm² со стороны, в которую затем внедряют дейтерий, приводит к снижению проникновения D приблизительно в три раза, по сравнению с исходной ситуацией. Плотность тока дейтерия, падающего на поверхность стали, составляла $1,2 \times 10^{14}$ D/(см²с). Облучение с обратной стороны, наоборот, увеличивает водородопроницаемость образца. Численное моделирование показало, что изменение скорости проникновения D вызвано, главным образом, уменьшением коэффициента диффузии в области имплантации гелия. Одновременное облучение также приводило к уменьшению водородопроницаемости стали.

Похожие результаты были получены при исследовании водородопроницаемости никелевой фольги толщиной 0,2 мм, облученной последовательно и одновременно ионами водорода и гелия. Установка позволяла вводить водород из газовой фазы, из плазмы и имплантировать ионы H. Гелий имплантировали с энергией 35 кэВ при температуре от 100 до 700 °С.

Радиационный блистеринг. Хорошо известны работы Б.А. Калина по исследованию имитации реакторных условий на радиационное разрушение конструкционных материалов ТЯР при бомбардировке ионами водорода и гелия. Работы включают изучение радиационного блистеринга,

влияние механической нагрузки в процессе облучения, влияние нейтронного облучения, а также, другие виды воздействия на материалы ТЯР.

Большое число работ, посвященных исследованию закономерностей радиационного блистеринга при взаимодействии продуктов термоядерных реакций с конструкционными материалами, выполнено *Гусевой М.И., Мартыненко Ю.В.* (РНЦ Курчатовский институт, г. Москва). Особый интерес вызывают исследования радиационной эрозии материалов в условиях одновременного и последовательного облучения ионами водорода и гелия, ионами водорода и электронами, изучение влияния градиентов температуры, углов падения излучения. В условиях одновременного облучения весьма существенными могут оказаться синергетические эффекты, при которых суммарный эффект может значительно отличаться от простого сложения вкладов каждого воздействия в отдельности. В качестве конструкционных материалов были изучены аустенитные нержавеющие стали, никелевые и алюминиевые сплавы, графит и материалы на его основе, сплавы титана и бериллий.

4.6.2. Исследование взаимного влияния примесей Н и Не в нержавеющей стали и титане

Методика эксперимента. Для анализа примесей Н и Не использовали метод ядер отдачи в обычной для измерения «толстых» мишеней «касательной» геометрии. Условия эксперимента были выбраны на основании расчета оптимальных условий одновременного анализа примесей Н и Не. Пучок ионов азота падал на мишень, расположенную под углом 20° к его оси. Ядра отдачи регистрировали двумя кремниевыми полупроводниковыми детекторами D_1 и D_2 (с разрешением 25 кэВ), расположенными к падающему пучку под углом $\theta=25^\circ$ и $\theta=27,5^\circ$. Детекторы были расположены на разном расстоянии от исследуемого образца, поэтому имели разные телесные углы регистрации ЯО. Измерение энергетического спектра детектором D_2 производится с хорошим разрешением, но время измерения за счет малого телесного угла детектора занимает около 30 мин. В то же время телесный угол детектора D_1 на порядок больше, и измерение энергетического спектра с той же статистикой занимает 5...6 мин. Разрешение метода по глубине для водорода составляет ~ 20 нм, для гелия ~ 30 нм. Толщина анализируемого слоя при анализе водорода в стали ~ 1 мкм, для гелия $\sim 0,35$ мкм. Предел обнаружения примесей $2 \cdot 10^{12}$ Н/см⁻² и 10^{13} Не/см⁻². Абсолютную концентрацию водорода в образцах определяли путем сравнения с эталонным образцом, в качестве которого использовали лавсановую пленку.

Исследуемые образцы изготавливали из листа холоднокатаной нержавеющей стали и титана толщиной 1...2 мм размером 10×30 мм. Их

поверхность перед имплантацией подвергали механической и электрохимической полировке. Часть образцов отжигали в вакууме или облучали ионами аргона. В неотожженных образцах концентрация водорода в приповерхностной области не превышала $10^{-18} \dots 10^{-20}$ ат/см². Облучение производили ионами He с плотностью тока $j = 10 \div 50$ мкА/см², водорода – с плотностью тока в 5–6 раз большими.

Захват гелия в неотожженных образцах титана. Одна из наиболее интересных особенностей поведения имплантированного гелия в металлах, содержащих растворенный водород, – низкий коэффициент захвата гелия при комнатной температуре. Впервые на этот эффект обратили внимание при исследовании поведения гелия в сплаве Ti-Al-V. Многочисленные исследования поведения имплантированного гелия в металлах и сплавах, подвергнутых длительному высокотемпературному отжигу в вакууме, способствующему удалению газообразующих примесей, показывали, что до 873 К коэффициент захвата гелия остается постоянным. После достижения этой температуры коэффициент захвата падает с ростом температуры внедрения He. В работе (Roth J., Picroux S.T., Eckstein W. et. al. Temperature dependence of He trapping in niobium // J. of Nucl. Mat. 1976. V. 63. P. 120–125) исследовали захват гелия в Nb при температурах от 273 до 1273 К. Энергии имплантированных ионов 15 и 9 кэВ, дозы соответственно 2×10^{17} и $1,5 \times 10^{17}$ см⁻². Коэффициент захвата гелия уменьшается с ростом температуры. Перед имплантацией образцы обработали электронным пучком, нагревающим поверхность до 2273 К, анализ проводили ядерно-физическим методом с использованием реакции ${}^3\text{He} (d,p) {}^4\text{He}$. Однако, как показали наши исследования, в образцах, не подвергнутых отжигу, коэффициент захвата гелия растет с увеличением температуры (см. рис. 4.19). Гелий имплантировали в сплав Ti-Al-V с энергией 30 кэВ. Остаточное содержание He определяли на глубине от 0 до 0,3 мкм. В распределении гелия наблюдаются диффузные «хвосты», направленные в глубину образца. Поэтому гелий в небольших концентрациях присутствовал на глубине, значительно большей среднего проективного пробега ионов. В дальнейшем подобные результаты были получены для ниобия и нержавеющей сталей 12X18H10T, 05X12H2M и 01X13HT.

На рис. 4.20 показаны распределения концентрации гелия и водорода в образцах стали 12X18H10T, имплантированных гелием при дозе $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² с энергией 30 кэВ при температуре 293, 573 и 723 К (кривые 4, 5). Концентрация водорода вблизи поверхности с ростом температуры снижается. Распределение гелия имеет куполообразную форму с максимумом на глубине ~0,15 мкм. С ростом температуры максимум концентрации незначительно сдвигается в сторону больших глубин.

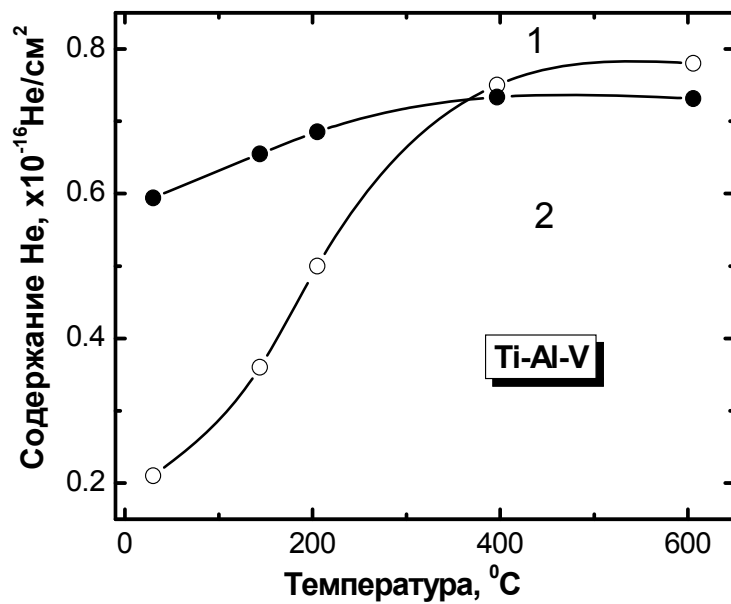


Рис. 4.19. Содержание гелия в образцах Ti-Al-V, имплантированных He с энергией 30 кэВ при дозе 10^{16} см⁻²: 1 – образец без отжига; 2 – отжиг в течение 1 ч в вакууме при температуре 873 К

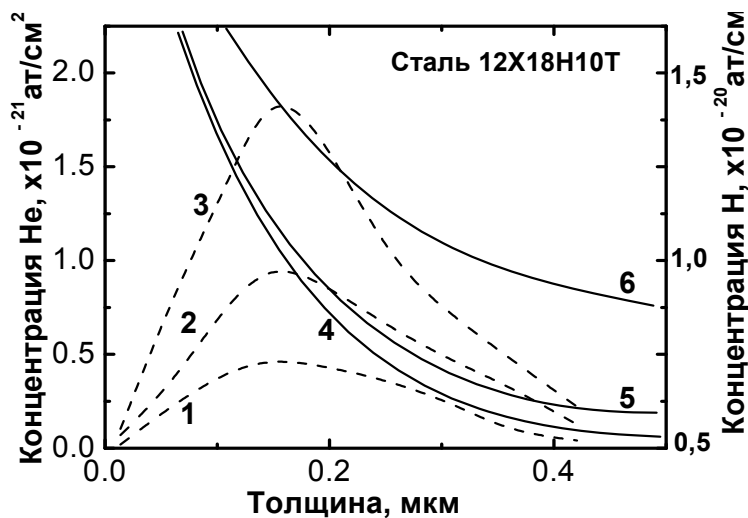


Рис. 4.20. Распределение примесей водорода (- - -) и гелия (—) в приповерхностном слое образцов из стали 12X18H10T, имплантированных гелием с энергией 30 кэВ дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² при температуре: 1, 6 – 293 К; 2, 5 – 673 К; 3, 4 – 723 К

Экспериментальные результаты показывают, что при комнатной температуре скорость диффузионной подвижности He достаточно высока, и он частично выходит из области внедрения и мигрирует на большие глубины. В связи с этим значительно уменьшается критическая доза блистерообразования при высокотемпературной имплантации, зависящая от пиковой концентрации He.

Ранее, проводя анализ гелия, имплантированного в медь при дозе $6,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ было получено остаточное содержание гелия при 673К выше, чем при 473 К. Однако, этот результат был воспринят как ошибочный. Остаточное содержание гелия составляло при 473К – $1,34 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, а при 673К – $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Коэффициент захвата не превышал 40 % количества имплантированной примеси. Образцы перед имплантацией не отжигали, они содержали значительное количество примесей водорода, углерода и кислорода.

Методом ядер отдачи исследовано накопление гелия в титановых мембранах, насыщенных водородом. Для анализа в трансмиссионной (пролетной) геометрии использованы 6 МэВ ионы ^{16}O и 12 МэВ ионы ^{12}C . Доза набора ЭС составляла 10^{12} ион/см² при токе 3÷5 нА. Образцы облучали ионами ^4He с энергией 10...200 кэВ, $j = 10^{12}$ ион/см²/с. Считалось, что весь He при имплантации остается в образце. Отмечено, что остаточное содержание гелия в титане для температуры внедрения 460 К выше, чем для комнатной. Эта тенденция сохраняется вплоть до дозы $1,2 \times 10^{17} \text{ He/см}^2$, когда за счет разрушения приповерхностного слоя атомы гелия через микроканалы выходят из металла. Таким образом, эти данные подтверждают результаты наших исследований, полученные для сплава титана и сталей. В работе (*San-Qiang Shi, Abramov E., Thomption D.A., Smeltzer W.W. Thermal desorption of deuterium from polycrystalline nickel pre-implanted with helium. J. of Nucl. Mat. 1991. V. 182. P. 128–134*) исследовано влияние насыщения дейтерием на ТСД гелия из никеля. Для этого образцы облучали гелием дозой $2 \times 10^{17} \text{ He/см}^2$. Затем часть из них при температуре 423 К насыщали дейтерием из газовой фазы (давление 70 Тор, 2 ч). Из образцов, не насыщенных дейтерием, гелий не выделялся до 923 К. После внедрения дейтерия, наблюдается низкотемпературный пик ТСД гелия, при температуре 600 К. Практически тот же результат был получен после замены дейтерия водородом. Таким образом, было показано, что наличие изотопов водорода в металле снижает энергию связи гелия с вакансиями и вакансионными кластерами.

Захват гелия в образцах титана, подвергнутых вакуумному отжигу или облученных ионами аргона

Для выяснения роли растворенного водорода на захват имплантированного гелия выполнены сравнительные исследования коэффициента захвата He в отожженных образцах и образцах, не подвергнутых отжигу. Отжиг осуществляли при 873 К в вакууме в течение 1 ч. При температуре $T = 673 - 873 \text{ К}$ основным компонентом выделяющегося газа является водород. Этот результат подтверждается и исследованиями поведения H в нержавеющей стали 12X18H10T, в титане и его сплавах.

Исследование влияния предварительного отжига на захват и распределение гелия было проведено для сплава Ti-Al-V и сталей 12X18H10T, 05X12H2M, O1X13HT. Во всех исследованных металлах захват He в отожженных образцах при температуре внедрения ниже 300 °С значительно выше, чем в неотожженных (см. рис. 4.21).

Таким образом, эксперименты показали, что для увеличения захвата гелия вблизи поверхности гелий нужно имплантировать в нагретые образцы или перед внедрением He отжечь эти образцы в вакууме.

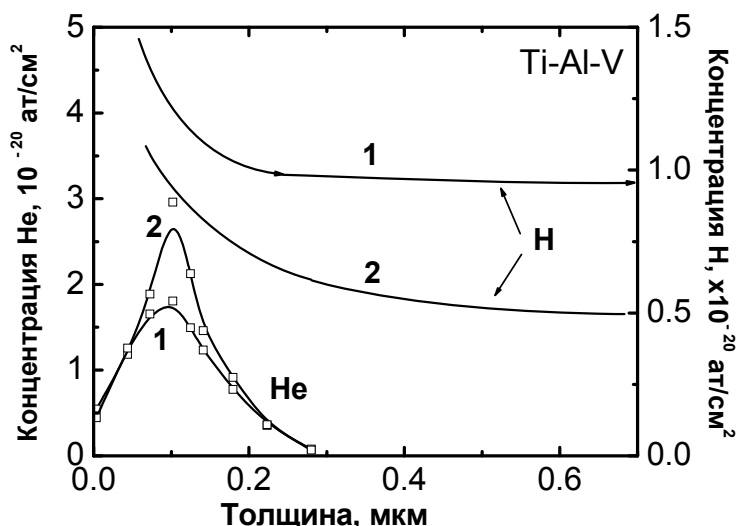


Рис. 4.21. Распределение концентрации водорода (—●—) и гелия (—) в образцах Ti-Al-V. Образец (2) отожжен перед внедрением гелия в вакууме при 873 К в течение 1 ч. Имплантацию гелия проводили при 293 К, дозе 10^{16} см^{-2} и энергии 30 кэВ

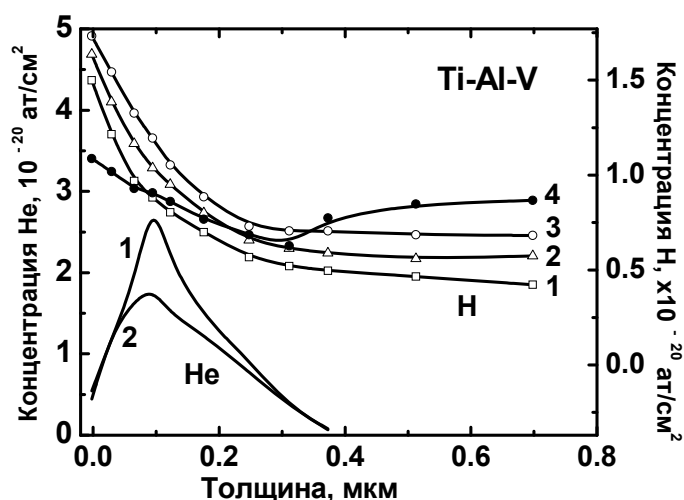


Рис. 4.22. Профили концентрации водорода (o – 293К, ▲ – 473К, ■ – 673К, ● – исходный образец) и гелия (1 – 873К, 2 – 393К) в Ti-Al-V, имплантированного гелием при различных температурах. Доза внедрения гелия 10^{16} см^{-2} , энергия 30 кэВ. Образцы перед имплантацией не отжигались

Еще одним экспериментом, подтверждающим увеличение захвата гелия после уменьшения содержания газообразующих примесей, является исследование его захвата в металлических образцах, обработанных пучком ионов аргона. Для этого образцы сплава Ti-Al-V облучались ионами аргона с энергией 20 кэВ и плотностью тока 100 мкА/см². Облучение аргоном приводило к уменьшению концентрации газообразующих примесей в приповерхностном слое за счет распыления углеводородной и окисной пленки на поверхности материала. После очистки поверхности производилась имплантация гелия с дозой $5 \cdot 10^{17}$ см⁻² и энергией 30 кэВ. Оказалось, что при комнатной температуре имплантации захват гелия в обработанных образцах увеличивается в три раза по сравнению с исходными.

Влияние температуры на накопление водорода в имплантированные гелием образцы сплава Ti-Al-V.

Рассмотрим, каким образом влияет на распределение водорода имплантация гелия. Исследования проводили на образцах сплава Ti-Al-V. Перед внедрением гелия образцы не отжигали. На рис. 4.22 приведены профили концентрации водорода в образцах Ti-Al-V, облученных гелием при дозе 10^{16} см⁻² с энергией 30 кэВ при 293, 473 и 873К. Видно, что с ростом температуры концентрация водорода уменьшается. Равновесная концентрация водорода в исходном образце несколько выше, чем в облученном гелием при 293К. Это может быть вызвано локальным нагревом пучка при имплантации гелия. Вблизи поверхности в облученных гелием образцах концентрация водорода выше, чем в исходных, что можно объяснить захватом мигрирующего водорода гелиевыми дефектами. Концентрация водорода в образце после отжига ($T = 873$ К, $t = 3600$ с) уменьшается в 1,5 раза.

Водород и гелий в нержавеющей стали. Для исследования изготавливали образцы размером 10 x 20 x 1 мм из стали 12Х18Н10Т, которые подвергали предварительной механической и электрохимической полировке. Равновесная концентрация водорода в исходных образцах, начиная с глубины приблизительно 0,2 мкм, была постоянной и составляла $(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{19}$ см⁻³. Содержание водорода, адсорбированного на поверхности, изменялось от 10^{15} до $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² в зависимости от загрязненности поверхности. Далее образцы имплантировали водородом с энергией 10 кэВ при комнатной температуре дозами от $6 \cdot 10^{16}$ до $6 \cdot 10^{18}$ см⁻². Максимум в профиле концентрации на глубине пробега ионов не наблюдается (рис. 4.23). Концентрация водорода в имплантированных образцах на глубине 0,3 мкм в среднем в 1,5–2 раза превышала их концентрацию

в исходных образцах. Имплантированный при температуре выше 293 К водород не локализуется в виде пика в приповерхностной области стали, как и в случае титана и его сплава. Перераспределение равновесного водорода в приповерхностной области стали 12X18H10T под действием ионов гелия с энергией 30 кэВ, имплантированных при 293К и различных дозах, показано на рис. 4.24. С ростом дозы внедрения гелия увеличивается концентрация водорода вблизи поверхности, а также происходит уширение поверхностного пика адсорбированного водорода.

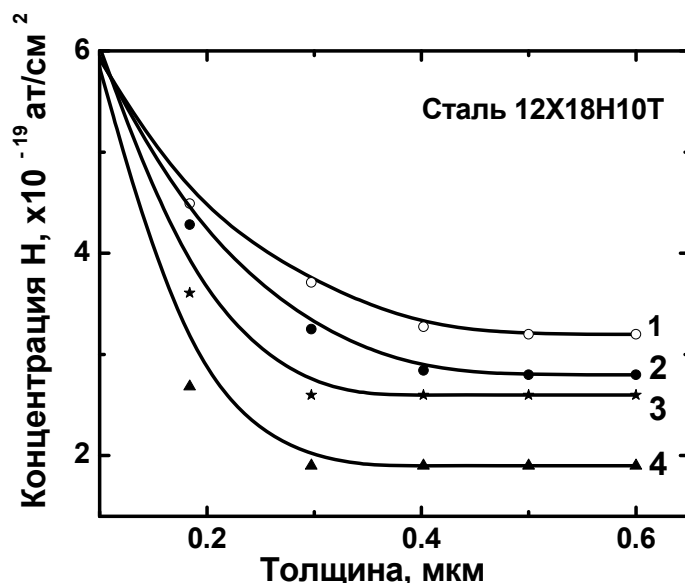


Рис. 4.23. Распределение водорода в образцах стали 12X18H10T, имплантированных ионами H с энергией 10 кэВ при дозе $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (○), $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (x), $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (●) и в исходном образце стали 12X18H10T (▲)

Накопление дейтерия на поверхности никеля, облученного 30 кэВ ионами ^4He из газовой фазы, наблюдали в работе В Вампера (Wampler W.R., S.M. Myers. Characterization of ion implanted deuterium traps in nickel by equilibration with deuterium gas. Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res. 1985. В7/8. P. 76–80). Перед внедрением дейтерия поверхность чистили ионным пучком. Контроль над содержанием дейтерия проводили с помощью реакции $\text{D}(^3\text{He}, \text{p})^4\text{He}$. Возможность изменения концентрации D в процессе насыщения достигалась тем, что камера с образцом, в которую осуществляли напуск газа, отделялась от ионопровода диафрагмой с отверстием. В работе делается вывод об эффективном улавливании дейтерия ловушками, образованными при внедрении He.

К основным процессам, приводящим к перераспределению водорода, по-видимому, относятся:

- а) радиационно-стимулированная диффузия водорода, адсорбированного на поверхности, в глубину образца;

- б) вбывание водорода в приповерхностную область в результате упругого взаимодействия с ионами гелия;
- в) радиационно-стимулированная миграция растворенного водорода из объема материала к поверхности и улавливание Н дефектами, созданными ионами гелия.

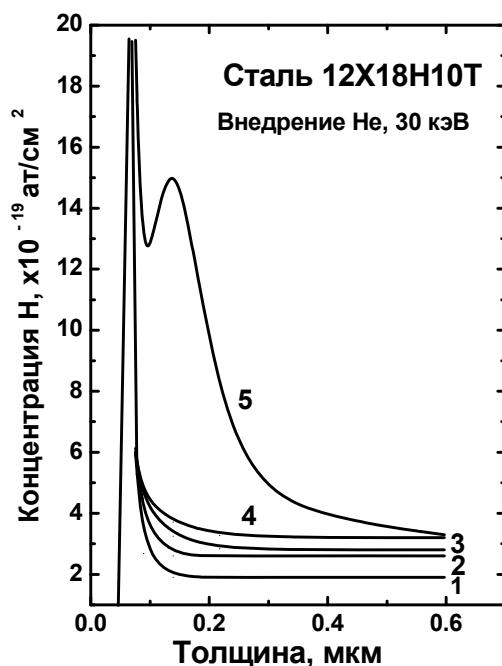


Рис. 4.24. Профили концентрации водорода в образцах стали 12Х18Н10Т, имплантированных гелием с энергией 30 кэВ при дозе, $\text{атом}\cdot\text{см}^{-2}$:
 2 – 10^{16} ; 3 – $5\cdot 10^{16}$; 4 – $5\cdot 10^{17}$; 5 – 10^{18} ; 1 – исходный образец.
 Образцы перед имплантацией не отжигали

При дозе гелия 10^{18} см^{-2} образец разрушается и в дефектной области появляется максимум концентрации водорода, вызванный адсорбцией Н на внутренние поверхности блистеров и макротрещин.

Изучение перераспределения водорода в нержавеющей стали при повышенной температуре проводили для образцов, облученных гелием с энергией 30 кэВ и с дозой $5\cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$. Происходит значительное уменьшение концентрации водорода вблизи поверхности. Наиболее ярко выражены изменения в перераспределении водорода при дозе имплантации $5\cdot 10^{17}$, 10^{18} см^{-2} гелия. С увеличением температуры захват гелия растет. Это приводит к более интенсивному разрушению материала под действием блистеринга. С ростом температуры происходит уширение поверхностного пика вследствие шероховатости поверхности. Растут амплитуда и ширина внутреннего водородного пика, что связано с увеличением количества и размеров блистеров. Дальнейшее уширение

поверхностного пика водорода вызывает вскрытие крышки блистеров, расположенных под углом к поверхности образца, или образуется пористая поверхность, легко улавливающая водород.

Влияние водорода на захват гелия при последовательной и одновременной имплантации в нержавеющую сталь.

Исследовано поведение Н и He при одновременной и последовательной имплантации их в нержавеющую сталь 12Х18Н10Т. Все эксперименты были выполнены для Н и He, имплантированных с энергиями соответственно 10 и 30 кэВ в образцы, изготовленные аналогично описанному выше. Образцы перед имплантацией не отжигали. Одновременную имплантацию проводили при 293, 723 и 873 К.

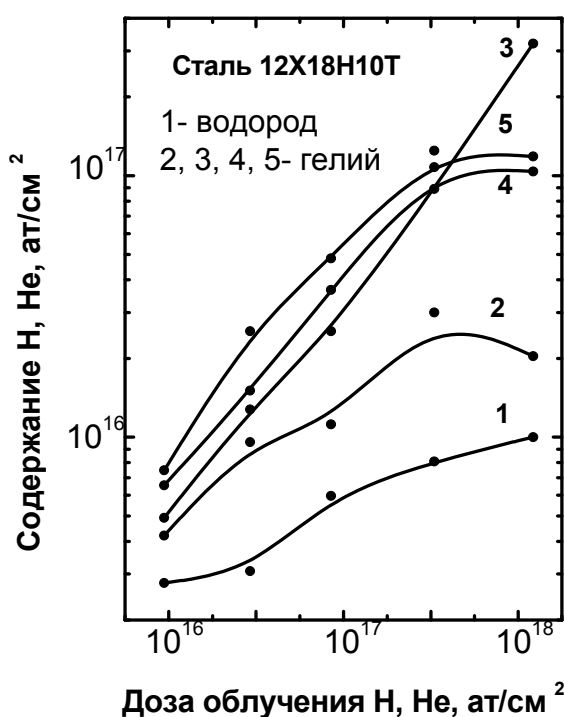


Рис. 4.25. Остаточное содержание гелия от дозы внедрения при имплантации одного гелия и одновременной имплантации He+H в сталь 12Х18Н10Т при различных температурах (энергия внедренных ионов Н – 10 кэВ, гелия – 30 кэВ, и образцы перед облучением не отжигали)
1 – Н(Н+He, 293 К); 2 – He(He+H, 293 К); 3 – He(He, 293 К);
4 – He(He, 573 К); 5 – He(He, 723 К); 6 – He(Н+He, 723 К); 7 – He(Н+He, 873 К)

Одновременное внедрение Н и He. Гелий имплантировали при дозе $10^{16} \dots 10^{18} \text{ см}^{-2}$, водород – при дозе, в 6–7 раз большей. В этом случае наблюдается интенсивный захват водорода гелиевыми дефектами на глубине 0,15 мкм, и при дозе 10^{18} см^{-2} происходит раздвоение гелиевого пика вследствие разрушения поверхности материала. Оказалось, что коэффициент захвата гелия при одновременном облучении становится ниже,

чем при облучении гелием. По-видимому, на ускоренную реэмиссию гелия из области внедрения влияет повышенное содержание водорода.

На рис. 4.25 показана зависимость остаточного содержания Н и Не при одновременной имплантации от дозы внедрения ионов Не при различной температуре. Доза внедренного Н в 5–6 раз больше. Захват гелия при одновременной имплантации значительно увеличивается с ростом температуры. Водород не захватывается в образцы при 573, 723 и 873 К, и его содержание практически не отличается от содержания в образцах, имплантированных только гелием. Следовательно, при этих температурах, в отличие от комнатной, водород не захватывается гелиевыми дефектами, а растворяется в объеме материала, либо выходит из образца.

Последовательная имплантация Не и Н. Исследование захвата гелия при имплантации в последовательности Н, Не проводили для образцов, облученных водородом при дозе от 10^{16} до $5 \cdot 10^{18}$ $\text{ат}/\text{см}^2$, а затем гелием при дозе 10^{17} $\text{ат}/\text{см}^2$. Имплантацию производили при комнатной температуре. При изменении дозы внедренного водорода более чем на два порядка содержание гелия изменяется не более, чем на 10 % (см. рис. 4.26).

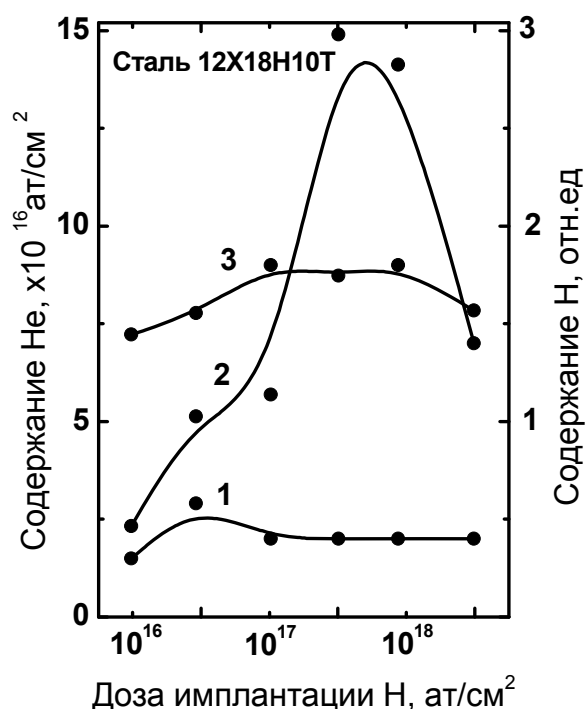


Рис. 4.26. Остаточное содержание водорода и гелия при последовательной имплантации в сталь 12Х18Н10Т от дозы внедрения ионов водорода при $T = 298\text{K}$:

- 1 – содержание водорода в образцах, имплантированных только водородом;
 2 – содержание водорода в образцах, имплантированных водородом, затем гелием 10^{17} $\text{ат}/\text{см}^2$; Δ – содержание гелия в образцах, имплантированных Н, затем гелием 10^{17} $\text{ат}/\text{см}^2$

Для изучения влияния имплантированного водорода на перераспределение гелия при имплантации в последовательности гелий, затем Н, образцы имплантировали гелием с энергией 30 кэВ при дозе от 10^{16} до $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, затем облучали водородом с энергией 10 кэВ при дозе 10^{17} см^{-2} . На рис. 4.27 показана зависимость захвата Н и Не от дозы внедрения гелия. Захват водорода увеличивается с ростом дозы гелия. Видно, что облучение водородом не изменило содержания гелия в образцах. Разница в содержании гелия при дозе $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ может быть следствием разрушения поверхности образца.

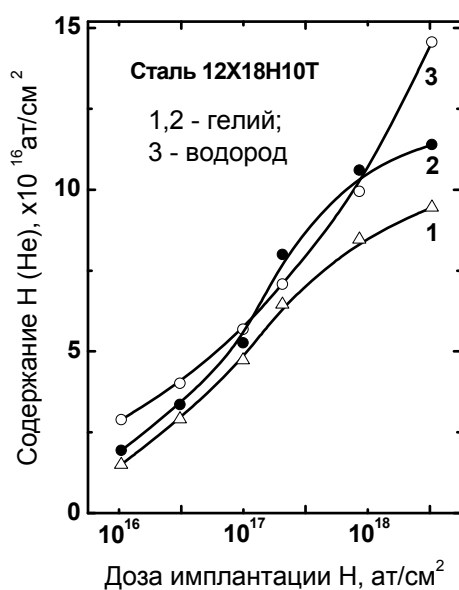


Рис. 4.27. Остаточное содержание примесей гелия и водорода от дозы внедрения ионов гелия

при последовательной имплантации в сталь 12Х18Н10Т:

- – содержание гелия при имплантации одного гелия;
- – содержание гелия при имплантации гелия, а затем водорода 10^{17} см^{-2} ;
- Δ – содержание водорода при имплантации гелия, а затем водорода 10^{17} см^{-2}

Изучена кинетику выделения гелия для насыщенной системы Не-Ni. Установлено, что при 800К выделение гелия обусловлено только распылением поверхности образца водородом. Облучение водородом при 300 К и дозе выше 10^{18} см^{-2} также не вызвало заметного изменения гелиевого профиля.

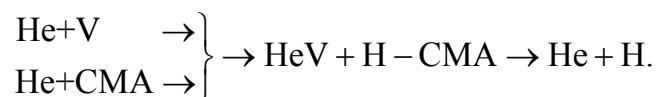
Механизмы взаимного влияния Н и Не в металлах.

Проведенные исследования показали, что имплантированный водород не приводит к заметному изменению профиля внедренного гелия. Только в случае одновременной имплантации Н и Не при комнатной

температуре наблюдается некоторое уменьшение захвата гелия. Наибольшее влияние на перераспределение гелия оказывает растворенный водород. В процессе имплантации ионов He в приповерхностном слое появляется большое количество вакансий (V) и собственных междоузельных атомов (СМА). Поскольку V практически неподвижны, а СМА мигрируют из имплантированного слоя, создается слой материала, насыщенный дефектами вакансионного типа. Гелий в металлах связан с вакансиями и способствует их стабилизации. Исследования образцов, имплантированных гелием, показали, что первые пики газовыделения наблюдаются при диссоциации комплексов He_nV . Так, показано, что при комнатной температуре практически весь гелий присутствует в меди в виде комплексов He_6V . С повышением температуры появляются комплексы He_4V , He_3V . В спектрах термодесорбции пик, соответствующий диссоциации HeV , находится выше 1000К (так, в вольфраме этот пик соответствует 1560К). Более высокие температуры соответствуют распаду комплексов HeV_m . Наибольшую стабильность имеют сложные комплексы типа He_nV_m , (He_2V_2 диссоциирует при 1850К. Если имплантация проводится при повышенной температуре, то низкотемпературные комплексы вообще не образуются и в захвате гелия участвуют в основном сложные комплексы. При внедрении образуется достаточное количество вакансий, чтобы обеспечить 100%-ю эффективность захвата He, и только значительное повышение температуры (свыше 1000К) может привести к его снижению. Однако, как показывают приведенные выше эксперименты, в образцах, содержащих растворенный H, наблюдается пониженная концентрация He.

В настоящее время нет единой теории, объясняющей влияние водорода на миграцию гелия.

Группа Алимов – Городецкий – Захаров предлагает механизм диффузии, связанный с вытеснением He из вакансий комплексами H-СМА. Схема механизма:



Действие этого механизма подтверждалось экспериментами по последовательному облучению металлов ионами H и He. Этот механизм, в принципе, объясняет ускорение диффузии гелия в присутствии водорода. Этот механизм действует только в системах, насыщенных гелием (дозы внедрения гелия больше 10^{18} см^{-2}), и, очевидно, внедрение водорода происходит в разрушенную блистерингом область материала). Имеются данные о том, что в некоторых металлах действие данного механизма энергетически невыгодно. Есть предположения, ставящие под

сомнение возможность вытеснения гелия комплексами Н-СМА в металлах. Предполагаемое по схеме уменьшение концентрации He после облучения Н не подтверждается экспериментами по последовательному облучению, рассмотренными выше.

Известные механизмы не могут объяснить наблюдаемые экспериментально особенности поведения He в присутствии водорода. Поэтому ниже рассмотрены две возможности ускорения диффузии гелия при наличии в металле растворенного Н.

«Вакансионная» модель миграции He основана на известном механизме его миграции в составе комплекса HeV_2 , осуществляющейся по следующей схеме: $HeV + V \rightarrow HeV_2 \rightarrow$ миграция комплекса \rightarrow диссоциация комплекса $\rightarrow HeV + V \rightarrow$ и т. д.

Для реализации этого механизма необходимо иметь большое число вакансий. В этом случае роль водорода должна заключаться в стабилизации вакансий и их скоплений. При комнатной температуре водород образует комплексы HV и, в принципе, способен создать вакансионную структуру, обеспечивающую сток гелия из области внедрения. Более наглядно роль Н в миграции He, связанного с вакансиями, можно представить путем следующих рассуждений.

При значительных дозах гелия (от 10^{16} He/см²) часть его будет находиться в газовых пузырьках, являющихся эффективным местом захвата. Эти пузырьки расположены регулярно и представляют собой сверхрешетку дефектов. Другой подсистемой в металле является подсистема мелких дефектов. Скорость развития этих подсистем и перераспределение гелия между ними имеет большое значение, поскольку основной вклад в миграцию дает гелий, связанный с мелкими дефектами. Наличие водорода стабилизирует подсистему мелких дефектов, не давая гелиевым пузырькам перерастать в крупные блистеры. Происходит сглаживание потенциального рельефа металла, что способствует перераспределению имплантированного гелия по объему материала или выходу его из образца. Эффективность реализации этой модели снижается в связи с тем, что энергия связи водорода с вакансиями в металле мала. Кроме того при внедрении He подвижность Н значительно повышается за счет РС диффузии. Поэтому в этих условиях трудно ожидать существенной стабилизации дефектов водородом.

Междоузельный механизм переноса He основан на взаимодействии водорода с СМА, образующимися при внедрении гелия. Как известно, эффективность захвата He связана с числом центров захвата (вакансий). При изменении температуры внедрения и постоянной плотности тока ионов He скорость генерации вакансий почти не изменяется. Однако их концентрация в области внедрения будет зависеть от

того, с какой скоростью СМА покидают эту область. При понижении температуры снижается и скорость движения междоузельных атомов, в связи с чем увеличивается вероятность захвата их вакансиями. При комнатной температуре междоузельные атомы обладают достаточной подвижностью, чтобы успеть покинуть область вблизи поверхности и не быть захваченными вакансией. Однако скорость движения междоузельного атома может быть существенно снижена, если он имеет связь с водородом, комплекс Н-СМА стабилен при температуре $\geq 300\text{K}$. Одним немаловажным фактом является то, что вероятность захвата СМА крупными вакансионными комплексами будет значительно выше, чем в случае мелкого дефекта. Поэтому, как и в предыдущем случае (вакансионный механизм) реализация этого механизма ведет к сглаживанию потенциального рельефа металла, что способствует перераспределению имплантированного He по объему материала.

Таким образом, повышенная концентрация Н при низкой температуре может привести к образованию значительного числа комплексов Н-СМА и уменьшить число вакансий в многовакансионных комплексах. Связь комплекса Н-СМА с V приводит к его распаду. Атом водорода отрывается от междоузельного атома и может либо диффундировать из имплантируемой области, либо образовывать новый комплекс Н-СМА или Н-V. Благодаря этому одни и те же атомы водорода могут на протяжении всего времени имплантации гелия участвовать в процессах, определяющих форму профиля радиационных дефектов. Таким образом, этот механизм, не предполагая вытеснения атома He из комплекса He-V комплексом Н-СМА, объясняет изменение захвата He в присутствии растворенного Н. Кроме того, следует учесть, что во время имплантации происходит радиационно-стимулированная диффузия водорода. Поэтому через приповерхностную область будет непрерывно мигрировать значительное количество Н.

Таким образом, видно, что как при миграции по вакансиям, так и в случае вытеснения атома гелия в междоузельное положение водород способствует ускорению диффузии He. Предполагается, что одновременное действие этих механизмов может, не снижая общего числа дефектов, вызвать значительное изменение концентрации гелия в области имплантации. Описанные механизмы взаимного влияния Н и He, объясняющие результаты наших экспериментов, впервые предложены в работе представлены в монографии (Баумбах Х., Кренинг М., Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Черданцев Ю.П. *Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь, Томск. Изд-во Том. Ун-та, 2002. 350 с.*)

Таким образом, установлено, что водород, растворенный в металле, значительно влияет на миграцию, захват и распределение имплантиро-

ванного гелия. Это приводит к уменьшению пиковой концентрации гелия вблизи поверхности и замедлению разрушения материала под действием блистеринга. При имплантации в последовательности гелий, затем водород, имплантированный водород имеет прочную связь с гелиевыми дефектами и не влияет на перераспределение гелия. Только в случае одновременной имплантации при комнатной температуре содержание гелия заметно снижается по сравнению с имплантацией одного гелия. В диссертации предложен новый механизм ускорения диффузии гелия в присутствии водорода.

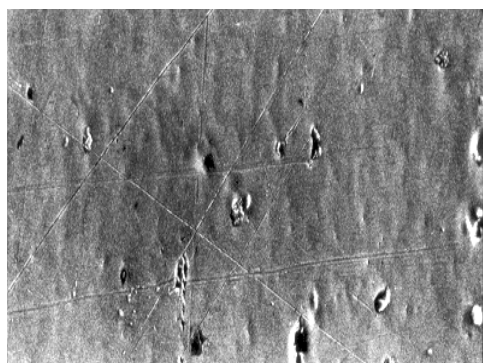
4.6.3. Влияние разрушения поверхности в результате водородно-гелиевого блистеринга на ЭС ЯО водорода и гелия

Наши исследования, как и работы других авторов, показали, что водород при комнатной температуре наиболее активно улавливается гелиевыми дефектами. К классическим исследованиям в этой области можно отнести работы, связанные с изучением декорирования водородом дефектных слоев металлов. На некоторую глубину R_p молибдена имплантировали водород и проводили анализ Н методом, основанном на использовании ядерной реакции $^1\text{H}(^{19}\text{F}, \alpha\gamma)^{16}\text{O}$. Затем на глубину R_{He} в 1,5–2 раза меньше чем R_p имплантировали ионы гелия, создавая тем самым дефектный слой между поверхностью металла и захваченным водородом. Затем образец нагревали до 400 °С и повторно проводили профилирование Н. Поскольку гелиевые ловушки более стабильны, чем собственные дефекты, образованные водородом при имплантации, водород мигрировал к поверхности металла и декорировал гелиевые дефекты. В результате этого в энергетическом спектре появлялся пик с максимумом, соответствующим глубине R_{He} . Вопрос о стабильности Н в присутствии He дефектов рассматривали в целом ряде работ, основные результаты которых сводятся к тому, что энергия связи Н с ними значительно выше, чем с собственными дефектами.

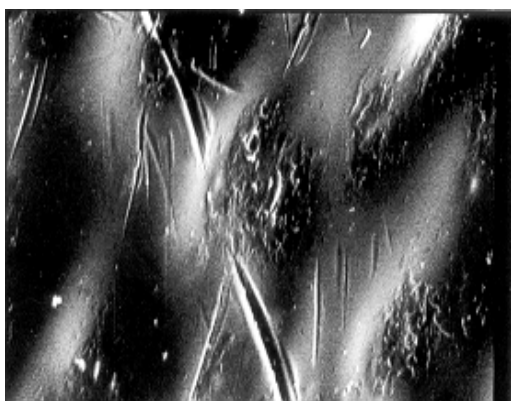
Результаты, полученные нами в главе, показали, что при облучении металлов и сплавов ионами азота, после выхода растворенного и слабо связанного с дефектами водорода, концентрация оставшегося Н пропорциональна количеству гелиевых дефектов. Такая же картина наблюдается для водорода и дефектов, внесенных путем механической деформации.

При облучении ионами гелия водород улавливается мелкими He пузырьками в молекулярном виде или адсорбируется на их внутренних полостях. Занимаясь высокодозной имплантацией, мы изучили вопросы о связи между блистерообразованием и формой ЭС Н и He в металлах. Для исследований поверхности металла использовали электронные микроскопы

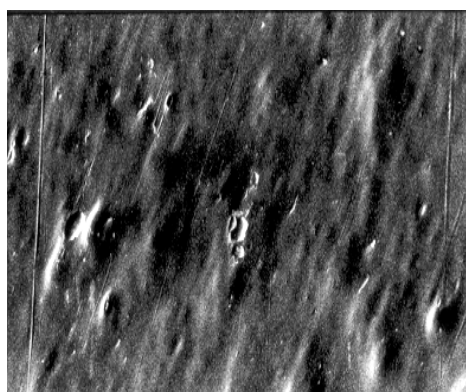
РЭМ-100 НИИ ядерной физики при ТПУ. Часть данных по микроскопии выполнена на микроскопе «Стереоскан» в РНЦ Курчатовский институт.



а) исходный образец, x1000

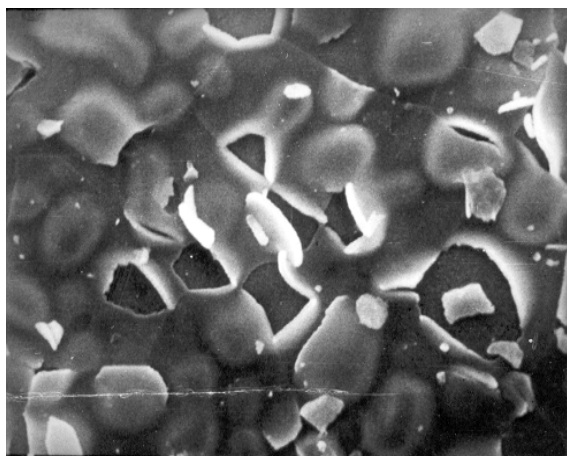


в) тот же образец, x6000

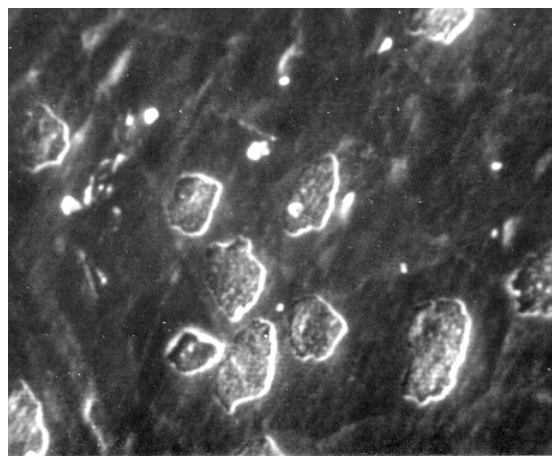


б) облучен He 30 кэВ
и дозой 6×10^{17} He/cm², 300 К, x1000

Рис. 4.28. Микрофотографии поверхности стали 05X12H2M



*Рис. 4.29. Блистеринг поверхности
стали 0X16H15M3B,
облученной гелием дозой 10^{18} He/cm²,
600 К, x3000*



*Рис. 4.30. Эрозия поверхности
сплава Ti-Al-V,
облученного гелием дозой
 5×10^{17} He/cm², 600 К, x2500*

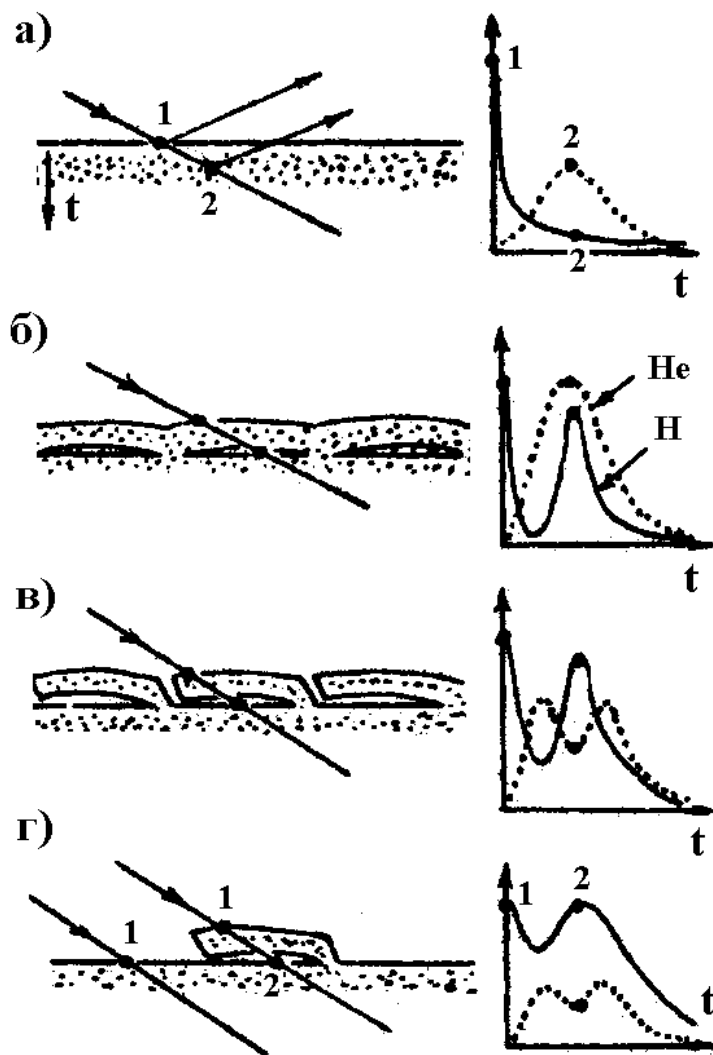


Рис. 4.31. Этапы разрушения поверхности образцов под действием гелиевого блистеринга и соответствующие им профили концентрации H (сплошная линия) и He (пунктир): а) начальный этап накопления He , концентрация H в приповерхностной области медленно возрастает; б) появление макродефектов способствует появлению внутреннего пика H ; в) вскрытие оболочек блистеров. Происходит раздвоение гелиевого пика и рост содержания H во внутреннем пике; г) срыв части оболочек блистеров. Происходит значительное понижение содержания He и расширение внутреннего пика H . Дальнейшее облучение ведет к образованию пористой поверхности, появлению блистеров второго и третьего поколения

На рис. 4.28 ÷ 4.30 показаны фотографии поверхности нержавеющей стали и титана, облученных гелием с энергией 30 кэВ. При дозе He ниже критической дозы образования блистеров (рис. 4.27, б, в) на поверхности образцов появляются вспучивания. Такой вид волнообразной поверхности в спектре ядер отдачи водорода идентифицируется расши-

рением поверхностного пика и появлением пика Н, соответствующего глубине образования гелиевых полостей в приповерхностной области металла. Следующая стадия разрушения материала характеризуется вскрытием и отрывом части крышек блистеров. Как видно из сравнения рис. 4.29 и рис. 4.30, характер разрушения нержавеющей стали и титана разный, но в том и другом случае энергетические спектры Н будут иметь глубинный пик водорода, показывающий глубину максимального разрушения, которая равна толщине крышек блистеров.

На основании данных электронной микроскопии и данных о распределении примесей водорода и гелия были получены динамические картины порообразования, которые показывают изменение степени эрозии поверхности металла во времени. Эффекты разрушения металла проявляются в изменении формы распределения имплантированного He и появлением глубинного пика водорода. Основные фазы разрушения поверхности металла и соответствующие им профили распределения Н и He схематично представлены на рис. 4.31.

5.7. Поверхностные эффекты при электролитическом насыщении нержавеющей стали и титана.

Влияние деформации поверхности на энергетические спектры ядер отдачи водорода

Структура поверхности оказывает большое влияние на результаты исследований содержания водорода ядерно-физическими и атомными методами (ВИМС, термо- и электронно-стимулированная десорбция, метод ядер отдачи). Влияние рельефа поверхности на форму ЭС методов РОР и ЯО рассматривались целым рядом экспериментаторов. Для большинства алгоритмов расчета характерно описание рельефа поверхности в виде периодически меняющейся структуры. Большинство авторов для расчета используют треугольный периодический профиль поверхности. Экспериментально доказано, что такая структура (в случае, если параметры шероховатости поверхности превышают разрешение метода по глубине) может создавать чередующиеся максимумы и минимумы в энергетическом спектре ядер отдачи водорода. На рис. 4.32 показаны ЭС ядер отдачи водорода, измеренный на пучке ^{127}I с энергией 200 МэВ, и модельные ЭС ЯО. Глубина впадин на образце – 0,18 мкм, их ширина – 0,52 мкм, периодичность – 1,05 мкм. Полученные нами данные для деформированных образцов показали достоверность выводов этих авторов.

Многочисленные результаты наших измерений и данные других авторов показывают, что в отличие от ЭС РОР, энергетическое разрешение метода ядер отдачи в касательной геометрии очень сильно зависит от рельефа поверхности. Существует несколько приближенных вы-

ражений для связи энергетического разрешения методов РОР и ЯО от характеристик рельефа поверхности. При хорошем аппаратном разрешении по изменению ширины поверхностного пика Н можно определить состояние поверхности материала. Далее будет рассмотрено влияние Н на деформацию поверхности материала при электролитическом насыщении нержавеющей стали 12Х18Н10Т и титана ВТ1-0.

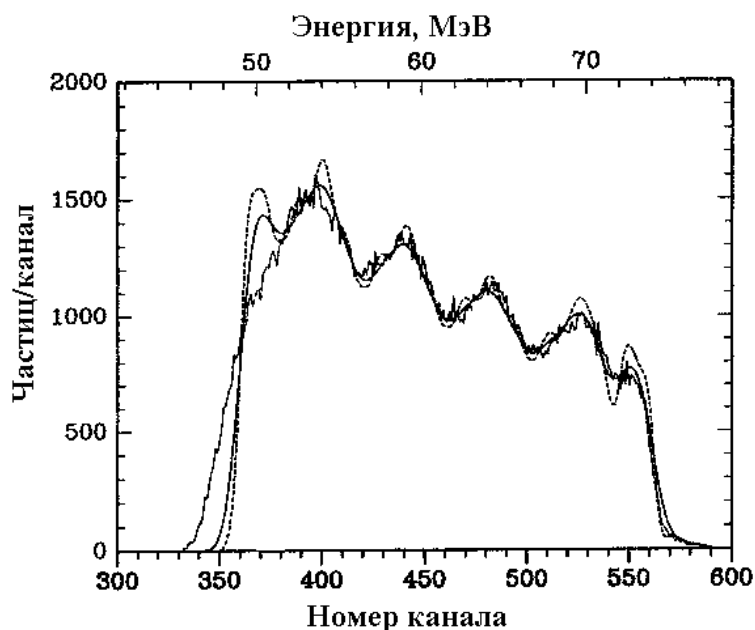


Рис. 4.32. Энергетические спектры ЯО водорода для образца с заданной периодичность шероховатости поверхности. По данным работы (Yesil I.M., Assmann W., Huber H., Lobner K.E.G. Simulation of surface roughness in ERDA. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1998. B 136–138. P. 623–627)

4.8. Применение оптической, растровой и термоволновой микроскопии для изучения деформации поверхности при электролитическом насыщении нержавеющей стали и титана водородом

4.8.1. Динамика накопления дефектов и трещинообразование при насыщении титана водородом

При электролизе отдельные участки поверхности титана начинают покрываться тонкой пленкой, толщина которой растет в процессе электролиза. По данным ВИМС после часа работы катода с плотностью тока выше $0,1 \text{ А/см}^2$ толщина пленки достигает в отдельных местах до $0,01 \text{ мкм}$. В состав образовавшейся пленки входит литий, углерод и водород. Интенсивность образования пленки зависит от температуры

и плотности тока электролиза. Пленка толщиной более 0,1 мкм не дает возможности проводить микроскопический анализ поверхности металла. Поэтому при насыщении выбирали режимы (с плотностью тока не выше 0,1 А/см², температура электролита до 30 °С), при которых толщина пленки была минимальна.

Исследования, проведенные с помощью оптической и растровой электронной микроскопии, выявили значительное число макродефектов, появившихся после внедрения водорода на поверхности образцов. Следы эрозии поверхности на начальной стадии наводороживания хорошо проявляются на гладких зернах титана в образцах, прошедших перед электролизом электрохимическую полировку. Уже после двух-трёх минут электролиза при плотности тока 1 А/см² на поверхности металла появляются точечные образования до микрона в диаметре. Эти дефекты хорошо видны при сравнении поверхности исходного металла (рис. 4.33) с поверхностью образца после 5 минутного электролитического насыщения водородом (рис. 4.34). После 20 минутного насыщения вся поверхность металла покрывается подобными образованиями.

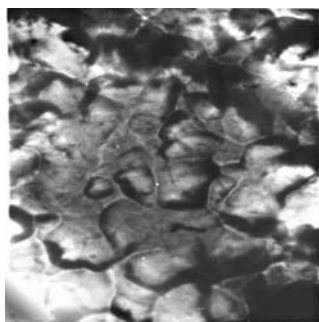


Рис. 4.33. Исходная поверхность титана VT1-0. Обработка: электрополировка, отжиг в вакууме 2 часа при температуре 700 °С. Металлография, увеличение 1000

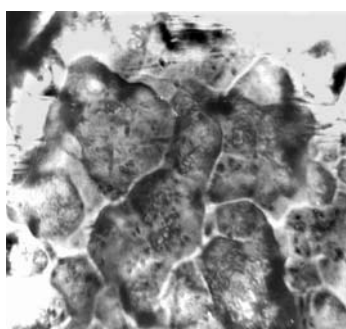


Рис. 4.34. Точечные образования на поверхности титана VT1-0 после 5 минутного электролитического наводороживания. Обработка: электрополировка, отжиг в вакууме 2 часа при температуре 700 °С. Металлография, увеличение 1000

Насыщение в течение 120 минут и более, приводит к появлению трещин на поверхности образца (рис. 4.35). При дальнейшем наводороживании трещины удлиняются, пересекая границы соседних зерен. Причиной образования трещин, по-видимому, является то, что плотность гидрида титана, образованного на поверхности, меньше плотности исходного металла. При этом в приповерхностной области возникают напряжения, снятие которых идет через растрескивание поверхности.

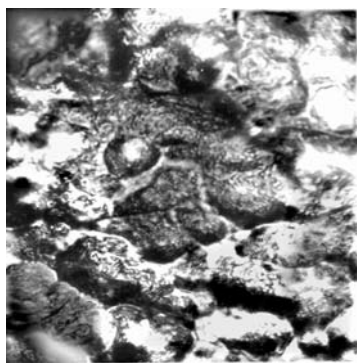


Рис. 4.35. Эрозия поверхности титана VT1-0 после 120 минутного электролитического насыщения водородом. Обработка: электрополировка, отжиг в вакууме. Металлография, увеличение 1000



Рис. 4.36. Исходная поверхность титана VT1-0. Обработка: механическая полировка, отжиг в вакууме. Металлография, увеличение 1000

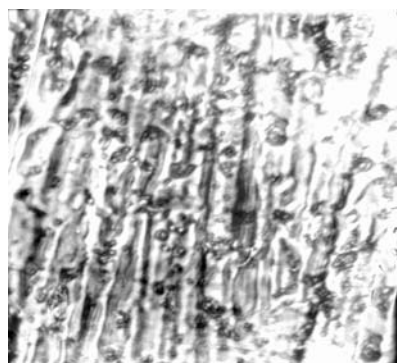


Рис. 4.37 а. Образования на поверхности титана VT1-0 после 20 минут электролитического наводороживания. Обработка: механическая полировка. Отжиг в вакууме 2 часа при температуре 700 °С. Металлография, увеличение 1000

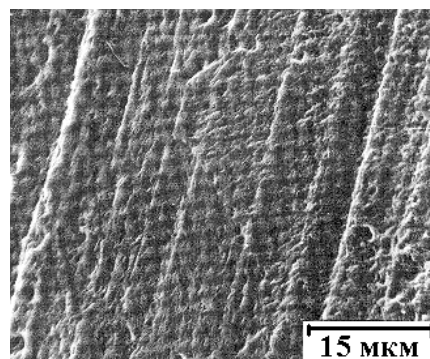


Рис. 4.37 б. Подобная картина поверхности получена при насыщении водородом титана из раствора 1% серной кислоты (~50 мА/см²)

Рельеф поверхности образцов без электрополировки также чувствителен к образованию гидрида. Однако, за счет другого исходного рельефа (рис. 5.36), образования на поверхности (рис. 4.37, а) имеют иной вид. Подобную картину разрушения поверхности можно наблю-

дать для гидрида U-Cr и при насыщении водородом титана из раствора 1 % серной кислоты ($\sim 50 \text{ mA/cm}^2$) (см. рис. 4.37, б).

Длительное насыщение водородом приводит к образованию более крупных дефектов. После двух часов наводороживания при той же плотности тока характерно появление дефектов, показанных на рис. 4.38 и 4.38. Во-первых, это кратеры, которые по внешнему виду напоминают развитые остатки блистеров первого поколения (рис. 4.38). Под ними наблюдаются точечные образования диаметром до микрона, подобные блистерам второго поколения. Во – вторых, это трещины на поверхности (рис. 4.39). На поверхности Pd, обработанного в дейтериевой плазме, также наблюдали ряд сферических впадин, на внутренней поверхности которых находятся отверстия диаметром 0,1 до 3 мкм (рис. 4.38, б).

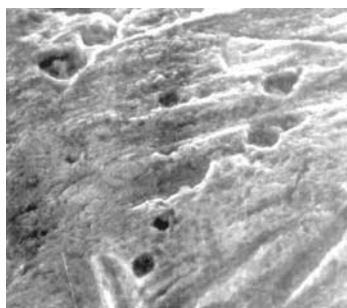


Рис. 4.38а. Кратеры на поверхности титана VT1-0 в течение двух часов подвергавшегося электролитическому наводороживанию.

Обработка: механическая полировка, вакуумный отжиг. РЭМ, увеличение 1500

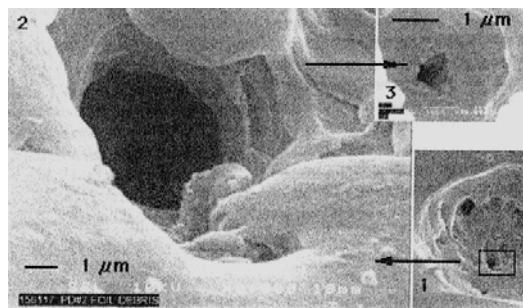


Рис. 4.38б. Микрофотография поверхности Pd, обработанного в дейтериевой плазме.

На поверхности наблюдали ряд сферических впадин, на внутренней поверхности которых находятся отверстия диаметром 0,1 до 3 мкм. По данным работы (Stringham R. The cavitation micro accelerator. ICCF8 Conference Proceedings. SIF, Bologna. 2000.V. 70)

Появление кратеров на поверхности титана можно объяснить тем обстоятельством, что скорость поступления водорода в приповерхностную область металла очень высока. Это приводит к образованию в приповерхностном слое титана блистеров – пузырьков, наполненных молекулярным водородом. Такие дефекты являются активным стоком поступающего через поверхность атомарного водорода и его последующей молизации. При достижении некоторого эффективного размера давление в пузыре превышает предел прочности стенки. В результате этого происходит выброс газа из объема блистера в электролит и образование открытого кратера. Возможным местом зарождения блистеров второго поколения может быть раскрывшаяся полость (кратер) первичного блистера, что и наблюдается на рис. 5.38. Физические основы разрушения

поверхности гидридов и микрофотографии поверхности можно найти в обзорах: Bloch J., Mintz H. *Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation – a review. J. of Alloys and Compound. 1997. V. 253–254. P. 529–541.* Hack T., Popp W., Kaesche H. *A resistometric study of hydration of titanium during cathod polarisation in hot sulfuric acid. Werkstoffe und Korrosion. 1991. V. 42. P. 396–402.* Из-за хрупкости покрытого гидридом титана поверхностного слоя, куполообразных крышек блистеров, характерных для внедрения ионов методом имплантации, не наблюдается.

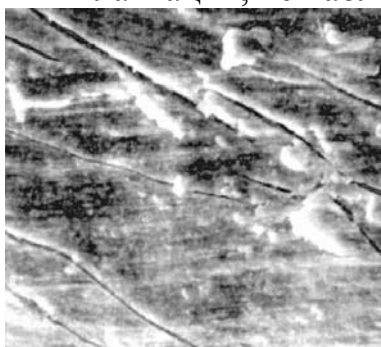


Рис. 4.39. Трещины на поверхности титана VT1-0 после 120 минут насыщения водородом. Обработка: механическая полировка, отжиг в вакууме. РЭМ, увеличение 1500

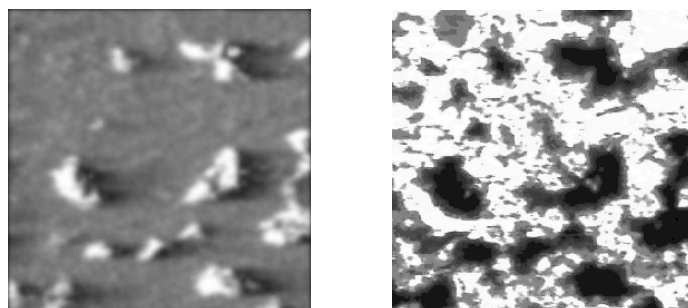


Рис. 4.40. Образования в титане VT1-0 после насыщения водородом при плотности тока 2 A/cm^2 . а – оптическое изображение; б – термоволновое (амплитудное) изображение

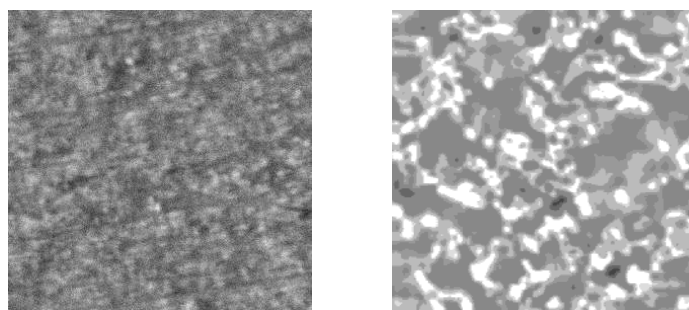


Рис. 4.41. Титан VT1-0 после насыщения водородом при плотности тока $0,2\text{ A/cm}^2$. а – оптическое изображение; б – термоволновое (амплитудное) изображение

Проведено сравнение дефектности титана, измеренное методами оптической и термоволновой микроскопии. Идентичность данных подтверждает эффективность применения указанных методов для анализа дефектов, образованных при внедрении водорода в металлы. На рис. 4.40–4.41 показаны оптические и термоволновые изображения образцов, насыщенных при разных плотностях тока, но при одинаковом количестве электричества. Внедрение водорода с высокой скоростью (2 А/см^2) приводит к возникновению на поверхности образцов крупных гидридных образований (рис. 4.40). Они препятствуют равномерному растворению водорода в титане, и дальнейшее насыщение приводит к растрескиванию и выкрашиванию гидридной фазы. Более медленное введение водорода ($0,05 \text{ А/см}^2$) не вызывает появления крупных гидридных образований на поверхности образцов, способных к растрескиванию и отслаиванию (рис. 4.41). После вакуумного отжига свойства образцов восстанавливаются в полной мере, за исключением незначительного количества макродефектов в объеме.

4.8.2. Динамика накопления дефектов и трещинообразование при насыщении водородом нержавеющей стали

Проведено микроскопическое исследование поверхности нержавеющей стали. Оказалось, что для нержавеющей стали, в отличие от титана, при времени насыщения водородом менее 1 часа заметной эрозии поверхности не наблюдается. На рис. 4.42 показаны снимки поверхности исходного образца (а) и образца, который в течение 4,5 часа насыщался электролитически водородом (б). Обнаружено вспучивание и шелушение поверхности стали. Подобный волнистый рельеф характерен для поверхности металлов, подвергнутых воздействию больших доз полиэнергетического облучения ионами водорода. При большем увеличении ($\times 1500$, рис. 4.43а) на поверхности насыщенных водородом образцах видны границы зерен. При наводороживании стали вспучивающиеся участки поверхности не находятся в пределах отдельных зерен, а включают значительное количество зерен металла. Границы этих участков не совпадают с границами зерен. На рис. 4.43б показан участок поверхности, подвергнутый шелушению. Отрыв пластины от поверхности также не связан с границами зерен. Таким образом, можно заключить, что распухание, как и флекинг поверхности нержавеющей стали, носят интеркристаллитный характер. Возможность возникновения подобных дефектов и их подробный анализ представлен в работе (*Chen Q.Z., Zhou G.H., Huang Y.Z. Hydrogen-inducing nanovoids in thin crystals of 310 stainless steel. J. of Mat. Sci. 1998. V.33. P. 4813–4819*).

На рис. 4.44 и 4.45 показаны снимки поверхности исходного (а) и насыщенного водородом образца (б) в течение трех часов при токе

0,5 А/см². Увеличение 1000 и 250, соответственно. На исходном образце наблюдается только питтинг, а на поверхности насыщенного водородом образца видны границы зерен металла. Этот эффект был ранее обнаружен и подробно описан для сталей, однако подобные выделения границ зерен отмечены и для гидридообразующих металлов. Известно, что водород обладает высокой реакционной способностью по отношению к карбидам и углероду. При его взаимодействии с ними может выделяться метан, который из-за низких по сравнению с водородом коэффициентов диффузии, может компактно скапливаться и создавать давление, приводящее к напряжению материала. При значительной скорости процесса это приводит к набуханию и флекингу образцов. Но деградация поверхности может быть вызвана воздействием и других неметаллических включений электролита, проникающих в металл.

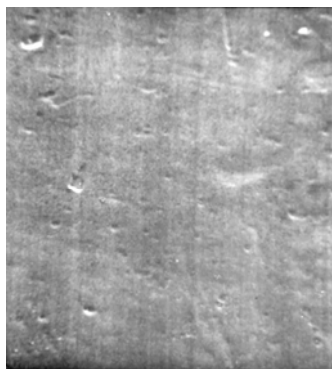


Рис. 4.42а. Поверхность исходного образца нержавеющей стали. РЭМ. Увеличение 600

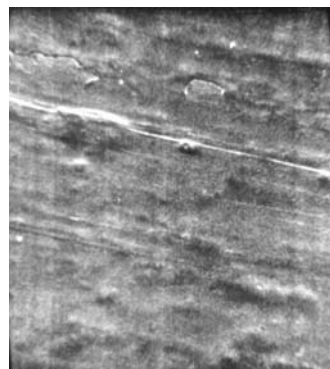


Рис. 4.42б. Поверхность образца нержавеющей стали насыщенного водородом при плотности тока электролиза 1 А/см². Время насыщения 4,5 часа. РЭМ. Увеличение 600



Рис. 4.43 а. Поверхность образца нержавеющей стали насыщенного водородом. Время насыщения 4,5 часа, плотность тока 1 А/см². РЭМ. Увеличение 1500



Рис. 4.43 б. Поверхность образца нержавеющей стали, насыщенного водородом. Время насыщения 4,5 часа, плотность тока 1 А/см². РЭМ. Увеличение 150

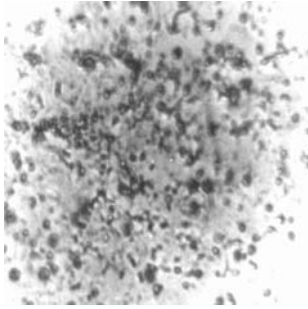


Рис. 4.44 а.
 Поверхность
 исходного образца
 из нержавеющей
 стали.
 Металлография.
 Увеличение 1000

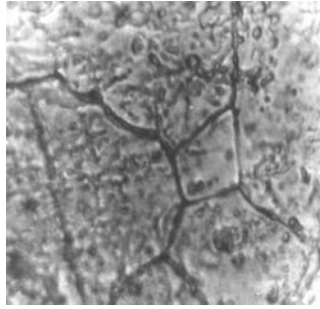


Рис. 4.44 б. Поверхность
 образца нержавеющей
 стали, насыщенного
 водородом. Время
 насыщения три часа,
 плотность тока
 0,5 А/см². Металлография.
 Увеличение 1000

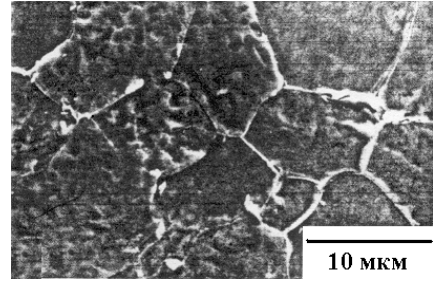


Рис. 4.44 в.
 Поверхность образца
 стали S25C, насыщенного
 водородом из раствора
 0,1 NaOH. Плотность
 тока 5 мА/см²,
 время насыщения 1 мин

В результате проведенного исследования поверхности стали можно сделать следующие выводы: 1. При времени насыщения ≤ 1 часа и плотности тока до 3 А/см^2 не удалось заметить различия между состоянием поверхности исходного и насыщенного водородом образца. 2. При времени насыщения три часа и более были обнаружены следующие изменения: а) выявление границ зерен металла; б) вспучивание поверхности; в) отслоение пластин металла неправильной формы размером до 100 мкм (флекинг). 3. Распухание и флекинг поверхности стали подобны эрозии, происходящей при облучении поверхности полиэнергетическими пучками водорода. Распухание и эрозия поверхности имеют интеркристаллитный характер.

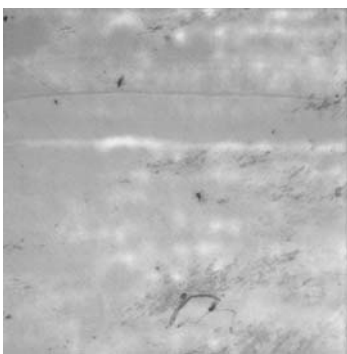


Рис. 4.45 а. Поверхность
 исходного образца
 нержавеющей стали.
 Металлография.
 Увеличение 250

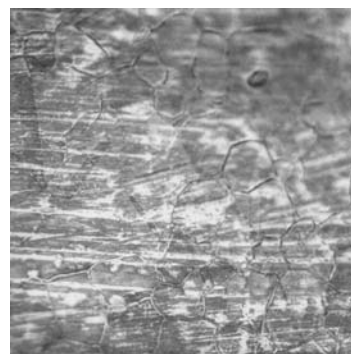


Рис. 4.45 б. Поверхность образца
 нержавеющей стали, насыщенного
 водородом. Время насыщения три часа.
 Плотность тока 0,5 А/см².
 Металлография. Увеличение 250

Данные, полученные при анализе динамики накопления дефектов на глубине от 0 до 150 мкм методом аннигиляции позитронов, позволили сделать вывод, что объемного насыщения зерен металла не наблюдается. В то же время, водород активно связывается с карбидами по границам зерен, в результате чего происходит проявление границ зерен.

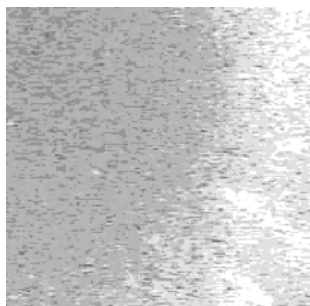


Рис. 4.46 а. Дефекты на глубине 35 мкм исходного образца нержавеющей стали. Термоволновая микроскопия

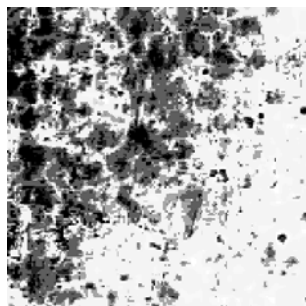


Рис. 4.46 б. Дефекты на глубине 35 мкм образца нержавеющей стали, насыщенного водородом. Время насыщения три часа. Плотность тока 0,5 А/см². Термоволновая микроскопия

Полученные выводы подтверждаются исследованиями дефектности нержавеющей стали, проведенными методом термоволновой микроскопии. Снимки поверхности стали до и после электролиза, полученные на металлографическом микроскопе, показаны на рис. 4.45. Распределения дефектов в сечении тех же образцов на глубине 35 мкм, полученные методом термоволновой микроскопии, приведены на рис. 4.46. Разрушение по границам зерен может быть вызвано реакцией водорода с осаждающимися по границам включениями, например, с углеродом.

4.8.3. Использование интерференционной микроскопии для изучения рельефа поверхности нержавеющей стали, насыщенной водородом

Образцы перед насыщением электролитически полировали и отжидали в вакууме. Водород в сталь вводили электролитически из 1 М раствора LiOH+H₂O при плотности тока 0,5 А/см² в течение 2 часов. Затем образцы подвергали деформации (растяжению) на 1, 2, 6 и 10 %. Для исследований использовали микроинтерферометр Линника МИИ-4.

На рис. 4.47÷4.49 (а) показаны микрофотографии поверхности образцов и рельеф (топография) поверхности, измеренные с помощью интерферометра для тех же образцов (рис. 4.47÷4.49, б).

После 2 % пластической деформации на поверхности зерен металла появляются полосы скольжения (рис. 4.48, а, 4.49, а). Кроме того, интерференционная картина показывает значительное изменение рельефа поверхности материала. Как видно при сравнении интерференционных картин, приведенных на рис. 4.48, б и 4.49, б, разница между образцом, насыщенным водородом, и образцом без водорода, заключается в более сильном изменении рельефа поверхности наводороженного образца после деформации. Наблюдаемые изменения углов наклона отдельных зерен, а также блоков по отношению к поверхности металла известны и рассматриваются в рамках физической мезомеханики.

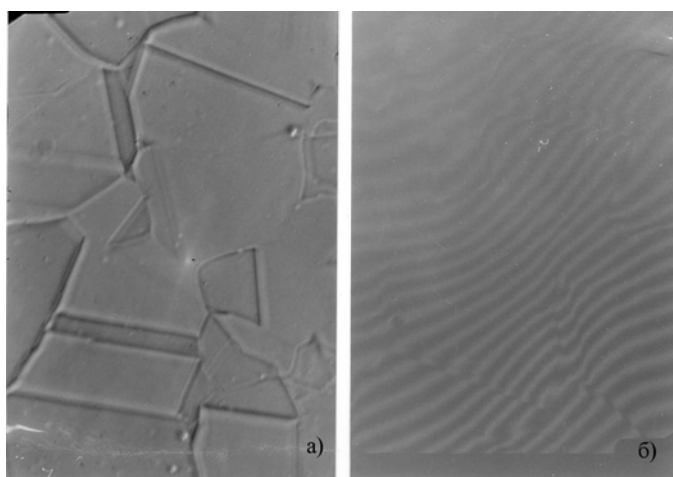


Рис. 4.47. Микрофотография поверхности образцов стали 12Х18Н10Т (а) и рельеф поверхности, измеренный с помощью микроинтерферометра (б). Сталь 12Х18Н10Т, исходный образец. Увеличение 500

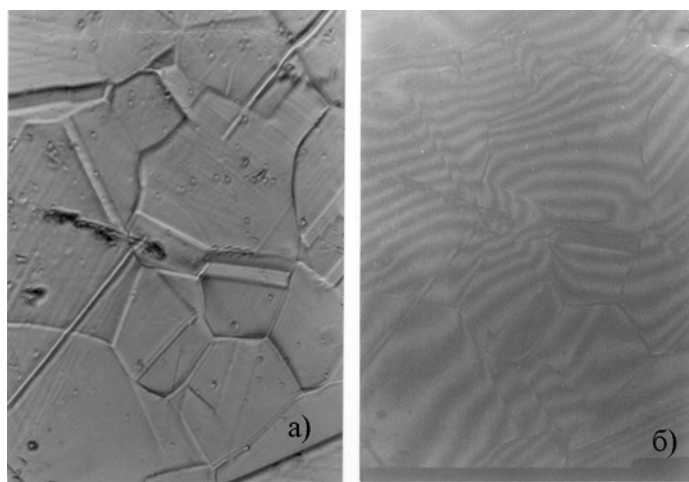


Рис. 4.48. Микрофотография поверхности образцов стали 12Х18Н10Т (а) и рельеф поверхности, полученный с помощью микроинтерферометра (б). Деформация 2%, без насыщения Н. Увеличение 500

Таким образом, проведенные исследования показали, что уже на первых минутах электролиза при плотности тока выше $0,1 \text{ A/cm}^2$ начинается эрозия поверхности титана, вызванная внедрением атомов водорода. Через 120 мин после начала насыщения на поверхности появляются трещины и кратеры размером до 10 мкм в диаметре.

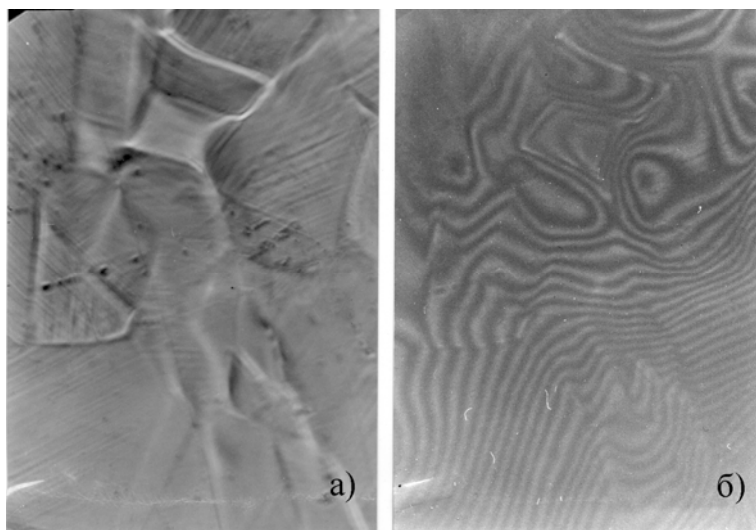


Рис. 4.49. Микрофотография поверхности образцов стали 12Х18Н10Т (а) и рельеф поверхности, полученный с помощью микроинтерферометра (б). Деформация 2%. Образец насыщен водородом электролитически из 1 М раствора LiOH+H₂O при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$. Время насыщения 2 часа. Увеличение 500

Для нержавеющей стали, в отличие от титана, при времени насыщения водородом менее 1 часа заметной эрозии поверхности не наблюдается. При времени насыщения три часа и более обнаружено проявление границ зерен металла, вспучивание отдельных участков поверхности, а также отслоение пластин металла неправильной формы. Распухание и флекинг поверхности нержавеющей стали подобны эрозии, происходящей при облучении поверхности полиэнергетическими пучками водорода. Распухание и эрозия поверхности имеют интеркристаллитный характер. По-видимому, дефекты в объеме материала сосредоточены по границам зерен, в результате чего происходит проявление их границ. Термоволновая микроскопия показала, что изменение плотности материала на границах зерен наблюдается и в глубине образца, в областях, где металл не контактирует с электролитом.

Исследование рельефа поверхности нержавеющей стали с помощью микроинтерферометра показало, что использование интерференционной микроскопии имеет хорошие перспективы для проведения количественного анализа поверхности, вызванного внедрением Н.

Установлено, что насыщение металла водородом перед деформацией приводит к увеличению степени деформации рельефа поверхности.

4.9. Заключение

На примерах исследования поведения водорода в металлах с использованием ядерно-физических и атомных методов анализа показано, что комплексное применение методов дает наиболее полное представление о накоплении и миграции примесей и дефектов в твердом теле.

1. Исследование накопления водорода в α – титане VT1-0. проведенные методом ядер отдачи и ТДС показали, что:

- при пластической деформации, предшествующей наводороживанию (F+H), концентрация водорода в приповерхностном слое, как и в объеме материала, пропорциональна количеству внесенных дефектов;
- при обратной последовательности этих операций (H+F), концентрация вблизи поверхности при увеличении степени растяжения растет, в то время как объемная концентрация снижается. Эффект объясняется миграцией водорода к поверхности металла и выходом части водорода в процессе деформации из образца.

2. Методами ВИМС и ТДС:

- исследован эффект натекания водорода из приповерхностной области к поверхности металла после распыления поверхности или облучения электронным пучком. Несмотря на сложности анализа, связанные с высокой подвижностью изотопов водорода, метод ВИМС оказался вполне работоспособен при оценке распределения водорода, внедренного в титан при разном времени электролитического насыщения.
- проведено исследование влияния быстрого охлаждения образца (заковки) от комнатной температуры до температуры жидкого азота. Охлаждение приводит к значительному снижению содержания водорода в приповерхностной области металла, в то время как объемное содержание водорода, измеренное методом ТДС, уменьшается не более чем на 10 %. Полученный результат объясняется резким снижением растворимости водорода при уменьшении температуры, стимулирующим миграцию растворенного H из приповерхностной области металла в атмосферу.

3. Проведено исследование влияния термообработки и радиационного воздействия на накопление водорода и дефектов в нержавеющей стали и титане с использованием методов позитронной аннигиляции, ВИМС, ТДС, растровой и оптической микроскопии.

Показано, что:

- накопление водорода в титане и нержавеющей стали приводит к увеличению среднего времени жизни позитронов, что объясняется ростом числа дефектов. При облучении систем титан – водород электронами с энергией ниже порога образования дефектов наблюдается принципиальная разница в изменении дефектности титановых образцов в зависимости от последовательности операций: растяжение – наводороживание – облучение. При растяжении образцов после насыщения их водородом при небольшом уровне внесенных дефектов (в области относительного удлинения 1...2 %), дефектность титана после облучения снижается, время жизни позитронов уменьшается. При увеличении степени растяжения дефектность облученных образцов по сравнению с необлученными возрастает. Полученные результаты объясняются конкурирующими процессами, проходящими в металлах при облучении: с одной стороны идет накопление радиационных дефектов – разупорядочение структуры кристаллов; с другой – аннигиляция дефектов под действием облучения, стимулированная мигрирующим водородом.
- влияние водорода на параметры ПА зависит от типа металла и исходного уровня дефектности: для гидридообразующих металлов (титана, циркония) насыщение Н *независимо от исходного состояния* (отожженного или деформированного) приводят к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} . Последующий отжиг (или длительная изотермическая выдержка) приводит к постепенному снижению τ_{cp} . Результат объясняется высокой скоростью дефектообразования при внедрении Н и большим количеством растворенного в металле Н, эффекта снижения τ_{cp} с ростом C_H в эксперименте не наблюдали.

Для нержавеющей стали (по литературным данным также для никеля, железа, меди, алюминия, молибдена) электролитическое насыщение из отожженного состояния приводит к росту среднего времени жизни позитронов τ_{cp} . Последующий отжиг (или длительная изотермическая выдержка) приводит к постепенному снижению τ_{cp} . Насыщение водородом этих металлов из деформированного состояния ведет к снижению τ_{cp} , а последующий отжиг приводит к росту τ_{cp} .

4. Исследована возможность использования данных по измерению скорости звуковых волн для неразрушающего контроля металлических конструкций в процессе комплексного воздействия водорода и пластической деформации. На примере титана и нержавеющей стали изучена корреляция между данными, полученными методом позитронной аннигиляции и скоростью звука. Показано, что методика измерения скорости звука пригодна для оценки дефектности системы металл-водород.

5. Методом ядер отдачи и растровой микроскопии изучено влияние имплантации Н и Не на эрозию поверхности конструкционных материалов ТЯР. Изучено взаимное влияние этих примесей при одновременном и последовательном внедрении.

В частности, установлено, что водород, растворенный в металле, значительно влияет на миграцию, захват и распределение имплантированного гелия. Это приводит к уменьшению пиковой концентрации гелия вблизи поверхности и замедлению разрушения материала под действием блистеринга. При имплантации в последовательности гелий, затем водород, имплантированный водород имеет прочную связь с гелиевыми дефектами и не влияет на перераспределение гелия. Только в случае одновременной имплантации при комнатной температуре содержание гелия заметно снижается по сравнению с имплантацией одного гелия. В диссертации предложен новый механизм ускорения диффузии гелия в присутствии водорода.

6. Исследована эрозия поверхности титана и нержавеющей стали при электролитическом насыщении водородом. Изменения поверхности титана, вызванные внедрением атомов водорода, отмечаются уже на первых минутах. Для нержавеющей стали, в отличие от титана, при времени насыщения водородом менее 1 часа заметной эрозии поверхности не наблюдается. При времени насыщения три часа и более обнаружено проявление границ зерен металла, вспучивание отдельных участков поверхности, а также отслоение пластин металла неправильной формы. Распухание и флекинг поверхности нержавеющей стали подобны эрозии, происходящей при облучении поверхности полиэнергетическими пучками водорода. По-видимому, дефекты в объеме материала сосредоточены по границам зерен, в результате чего происходит проявление их границ. Термоволновая микроскопия показала, что изменение плотности материала на границах зерен наблюдается и в глубине образца, в областях, где металл не контактирует с электролитом.

Исследование рельефа поверхности нержавеющей стали с помощью микроинтерферометра показало, что использование интерференционной микроскопии имеет хорошие перспективы для проведения количественного анализа поверхности, вызванного внедрением водорода. Установлено, что насыщение металла водородом перед деформацией приводит к увеличению степени деформации рельефа поверхности.

4.10. Контрольные вопросы к главе 4

1. Приведите пример комплексного исследования системы металл-водород. В чем заключается преимущества анализа вещества различными методами?

2. Каким образом перераспределяется водород в металле при пластической деформации? Какие методы используют для таких исследований?
3. Чем вызвана разница в содержании водорода при изменении последовательности операций деформация – наводороживание систем металл-водород?
4. Как объяснить перераспределение водорода в металле при резком охлаждении жидким азотом сразу после наводороживания?
5. Чем объясняется изменение спектров доплеровского уширения аннигиляционных линий при отжиге, деформации и наводороживании металлов?
6. Объясните, в чем заключается физический смысл F-параметра ДУАЛ.
7. Как влияет пластическая деформация на среднее время жизни позитронов в металле? Каким образом связано среднее время жизни позитронов в системе титан-водород (метод электрон-позитронной аннигиляции) со временем насыщения металла водородом?
8. Объясните, почему на начальной стадии наводороживания наличие водорода в металле может вызвать рост скорости и снижение потерь энергии звуковых волн? Почему при длительном процессе наводороживания происходит обратный процесс?
9. С какими физическими процессами в металле связаны изменения диаграмм растяжения при внедрении в металл водорода?
10. Почему в конструкционных материалах термоядерных реакторов накапливаются примеси водорода и гелия? В чем состоит связанная с этим техническая проблема конструкционных материалов реакторов?
11. Что такое радиационный блистеринг, критическая доза блистерообразования? Как влияет температура на критическую дозу гелиевого блистеринга?
12. Чем вызван повышенный захват имплантированного гелия в металлы и сплавы при повышении температуры внедрения?
13. Какова роль гелия в захвате водорода? Каким образом меняется содержание водорода в имплантированных гелием образцах? Приведите пример декорирования водородом гелиевых дефектов.
14. Как с помощью анализа распределения водорода определить глубину и фазы разрушения поверхности металла под действием гелиевого блистеринга?
15. Как изменяется рельеф поверхности титана и палладия при наводороживании? В чем разница между изменением рельефа гидридообразующих металлов и сталей?

4.11. Литература к главе 4

1. Bloch J., Mintz H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation – a review. *J. of Alloys and Compound*. 1997. V. 253–254. – P. 529–541.
2. Hack T., Popp W., Kaesche H. A resistometric study of hydration of titanium during cathod polarisation in hot sulfuric acid. *Werkstoffe und Korrosion*. 1991. V. 42. – P. 396–402.
3. Stringham R. The cavitation micro accelerator. *ICCF8 Conference Proceedings*. SIF, Bologna. 2000. V. 70.
4. Бондаренко Г.Г., Удрис Я.Я. О некоторых особенностях эрозии материалов, бомбардируемых интенсивными полиэнергетическими потоками частиц водорода // *Поверхность*. – 1999. – № 4. – С. 70–77.
5. Смагина И.Г. Воздействие водорода на структуру стали // *Влияние водорода на служебные свойства стали*. Сборник докладов семинара. Июнь 1962 г. Иркутск, 1963. – С. 17–58.
6. Жиров Г.И., Гольцова М.В., Каримова Е.А. Выявление границ зерен на поверхности гидрида палладия вследствие его ускоренного насыщения газообразным водородом // *Водородная обработка материалов*. Труды третьей международной конференции «ВОМ-2001». – Донецк: ДонГУ, Май 2001 г. – С. 508.
7. Luu W.C., Wu J.K. The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steel. *Corrosion Science*. 1996. V.38. N2. – P. 239–245.
8. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердого тела // *Физическая мезомеханика*. – 1999. – Т. 2. – № 6. – С. 5–23.
9. Панин. Современные проблемы пластичности и прочности твердых тел // *Известия ВУЗов. Физика*. – 1998. – № 1. – С. 7–34.
10. Энгель В. в Сб. Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой. – М.: Металлургия, 1969. – С. 93.
11. Платонов П.А. В Сб. Действие ядерных излучений на материалы.
12. Дехтяр И.Я., Шалаев А.М. В сб. Вопросы физики металлов и металловедения. – Киев: Изд-во АН УССР, 1962. – С. 48.
13. Конобеевский С.Т. и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958». Доклады советских ученых. Т. 3. – М.: Атомиздат, 1959. – С. 585.
14. Дехтяр И.Я. и др. В сб. Несовершенства кристаллографического строения. – Киев: «Наукова думка», 1968. – С. 52.
15. Дехтяр И.Я., Шалаев А.М. В сб. Действие ядерных излучений на материалы. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 294.

16. Дехтяр И.Я. и др. В сб. *Несовершенства кристаллического строения*. – Киев: Наукова думка, 1968. – С. 5.
17. Быстров Л.Н., Иванов Л.И., Платов Ю.М. В сб. *Диффузия в металлах и сплавах*. – Тула: Тульский политехн. ин-т, 254, 1968. – С. 263.
18. Diens G.J., Damask A.C.J. *Appl. Phys.*, 1958. № 29. – P. 1712.
19. Larsen R.E., Damask A.C. *Acta Metallurgica*. – 1964. – № 12. – 1131.
20. Larsen R.E., Diens G.J., Panask A.C. *Ibid.* – P. 1141.
21. Arndt R.A., Hipes R.L. *J. Appl. Phys.* – 1961. – № 32. – P. 1913.
22. Roseblatt D., Dipes G., Smouchowski R. *J. Appl. Phys.* – 1955. – № 26, 1044. – P. 199.
23. Katz L.E. et al. *Acta Metallurgica*. – 1968. – № 16. – P. 439.
24. Oen O.S., Noggle T.S. Ion radiation damage in copper // *J. Nuclear Mat.* 1977. Ч. 71, N 1. – P. 160–170.
25. Шалаев А.М. *Действие ионизирующих излучений на металлы и сплавы*. – М.: Атомиздат, 1967.
26. Swanson M.L., Piercy G.P. Radiation effect in deformed metals // *J. Phys.* – 1964. – Ч. 42. – № 7. – P. 1605.
27. Мелькер А.И., Токмаков И.Л. Разрушение твердых тел при облучении электронами // *Физика и химия обработки материалов*. – 1977. – P 5. – С. 62–68.

Научное издание

ЧЕРДАНЦЕВ Юрий Петрович,
ЧЕРНОВ Иван Петрович,
ТЮРИН Юрий Иванович

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД

Учебное пособие

Научные редакторы:
профессор, д.ф.-м.н. *А.В. Панин*,
с.н.с., к.ф.-м.н. *Ю.М. Коротеев*

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*


**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 23.07.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 16,63. Уч.-изд. л. 15,04.
Заказ ___-11. Тираж 35 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru