

На правах рукописи

Стальцов Максим Сергеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ГЕЛИЯ И ВОДОРОДА
В СПЛАВАХ ВАНАДИЯ С ТИТАНОМ, ХРОМОМ И ЖЕЛЕЗОМ**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Автор:

Москва – 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете
«Московский инженерно-физический институт»

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ: доктор физико-математических наук,
профессор Чернов И.И., НИЯУ МИФИ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОПОНЕНТЫ: Доктор физико-математических наук
Заболотный В.Т.,
зам. директора по научной работе
ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова

Доктор технических наук
Неустроев В.С.,
старший научный сотрудник
ОАО ГНЦ НИИАР

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: ИРТМ РНЦ «Курчатовский институт»

Защита состоится «02 » марта 2011 г. в 15 час. 00 мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «25 » января 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
НИЯУ МИФИ, д.ф.-м.н., профессор

И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с исчерпанием доступных запасов углеводородного сырья в XXI веке наряду с дальнейшим развитием ядерной энергетики рассматривается освоение энергии синтеза легких ядер – к середине или во второй половине века предполагается введение в строй первых термоядерных реакторов (ТЯР).

Конструкционные материалы реакторов синтеза рассчитаны на длительную эксплуатацию под воздействием высоких температур, интенсивных потоков различных частиц, высоких напряжений, коррозионных сред. Облучение нейтронами вызывает наработку атомов трансмутационных газов посредством различных ядерных реакций. Кроме того, в конструкционные материалы первой стенки и blankets ТЯР гелий и водород будут внедряться непосредственно излучением из плазмы, а также гелий может набираться за счет поглощения трития, который является β -радиоактивным изотопом и с периодом полураспада немногим более 12 лет превращается в изотоп гелия ^3He . Все это существенно может ухудшить служебные свойства конструкционных материалов.

Влияние гелия и водорода, а также их совместное влияние на свойства конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов стало особой проблемой физики радиационных повреждений и радиационного материаловедения. Это привело к интенсивному изучению поведения гелия и водорода в различных металлах и сплавах. Исследования поведения гелия и водорода в материалах в большей степени связаны с проблемами термоядерного реактора, поскольку скорость накопления этих газов в конструкционных материалах реакторов синтеза значительно выше, чем в реакторах деления.

Наряду с требованиями жаропрочности, радиационной и коррозионной стойкости немаловажную роль для выбора конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов играет спад наведенной радиоактивности, то есть создание материалов с быстрым спадом активности. В связи с этим одним из перспективных направлений считается разработка и использование конструкционных материалов на основе ванадия, поскольку в соответствии с расчетами ванадий считается малоактивируемым металлом, а наиболее привлекательными элементами для его легирования с этой точки зрения являются Cr (0–15 мас.%), Ti (3–20%), Si (0–1%) и Ga (3–5%). На основе комплекса систематических исследований в качестве радиационно-стойких и с быстрым спадом наведенной активности композиций на основе ванадия предложены сплавы V–(4–5)%Ti–(4–5)%Cr, в том числе с различными модифицирующими элементами.

Кроме того, для достижения глубоких выгораний ядерного топлива (20% т.а. и выше) в реакторах на быстрых нейтронах ряд исследователей рассматривают возможность замены сильно распухающей оболочки твэла из аустенитной стали на биметалл «ферритная сталь – ванадиевый сплав» или триметалл «ферритная сталь – ванадиевый сплав – ферритная сталь».

Однако поведение гелия (и водорода) и закономерности развития газовой пористости в ванадиевых сплавах изучены недостаточно. В этой связи выявление закономерностей поведения гелия, водорода, развития микроструктуры и газовой пористости в зависимости от ви-

да и концентрации легирующих элементов в ванадиевых сплавах является актуальным направлением исследований.

Цель работы. Целью работы явилось выявление закономерностей поведения гелия и водорода и газового распухания ванадиевых сплавов в зависимости от их химического состава.

Для достижения цели решены следующие задачи.

- Обоснован выбор модельных двойных и тройных ванадиевых сплавов и образцов для исследования.
- Изучены закономерности изменения внутреннего трения и механических свойств (микротвердости) в зависимости от состава ванадиевых сплавов.
- Обоснованы условия облучения образцов ионами гелия и водорода, включая энергию ионов, температуру мишеней, и проведен цикл ионного облучения.
- Методами просвечивающей электронной микроскопии и термодесорбционной спектроскопии изучены основные закономерности развития газовой пористости и выделения гелия в зависимости от химического состава ванадиевых сплавов в различных условиях ионного облучения.
- Выявлена роль легирующих элементов в механизмах захвата и выделения внедренного гелия, развития газовой пористости с использованием модельных сплавов систем V–Ti и V–Fe.
- Изучены закономерности захвата и удержания водорода в зависимости от химического состава ванадиевых сплавов.
- Разработаны физические модели, способные пояснить аномальное изменение механических свойств в системе V–Ti в зависимости от содержания титана, появление при облучении ионами He^+ дополнительных пиков внутреннего трения в ванадии и сплавах V–Ti, объясняющие немонокотонное влияние концентрации титана на закономерности формирования газовой пористости и выделение ионно-внедренного гелия.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Впервые разработана модель взаимодействия атомов в системе V–O–Ti, обусловленного образованием двойных V–O(N), Ti–O(N) и тройных V–O(N)–Ti связей и определяющего немонокотонное изменение механических свойств и газового распухания в сплавах V–Ti по мере роста концентрации титана.
2. Установлены закономерности изменения внутреннего трения и характеристик термодесорбции гелия, имплантированного при комнатной температуре в ванадий, сплавы V–Ti и V–4%Ti–4%Cr, способные подтвердить существование простых He_mV_n и сложных $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$ комплексов гелия с вакансиями.
3. Впервые выявлены закономерности высокотемпературного газового распухания и термодесорбции гелия, имплантированного при 650 °C, в зависимости от химического состава ванадиевых сплавов.

4. Установлено, что при температуре имплантации He^+ 20 °С имплантация H^+ при 20 °С сопровождается превращением комплексов He_mV_n в газонаполненные пузырьки, при температуре имплантации He^+ 650 °С имплантация H^+ при 20 °С способствует коалесценции гелиевых пузырьков, а количество удерживаемого в сплавах V–Ti водорода, имплантированного после внедрения гелия, зависит от температуры облучения ионами He^+ и содержания в сплаве титана.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования позволяют дать ряд обоснованных рекомендаций экспериментаторам и специалистам-разработчикам конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов по выбору радиационно-стойких и структурно-стабильных ванадиевых сплавов, определению оптимальной основы, химического состава и структурно-фазового состояния материалов в условиях накопления в них значительных концентраций гелия и водорода, а также представляют интерес для исследователей, работающих в области физики твердого тела и фундаментальных проблем взаимодействия излучения с твердым телом.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Выявленные закономерности влияния титана на внутреннее трение ванадиевых сплавов и разработанную физическую модель, способную пояснить аномальное изменение механических свойств в системе V–Ti в зависимости от содержания титана.
2. Физическую модель, заключающуюся в существовании простых He_mV_n и сложных $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$ комплексов гелия с вакансиями, способную объяснить появление дополнительных пиков внутреннего трения в ванадии и сплавах V–Ti, имплантированных гелием.
3. Установленные особенности влияния титана и железа на развитие микроструктуры и газовое распухание ванадиевых сплавов, имплантированных гелием.
4. Обнаруженные закономерности выделения ионно-внедренного гелия из ванадиевых сплавов при ТДС исследованиях и выявленные особенности влияния титана и железа на захват и выделение гелия.
5. Установленные закономерности развития микроструктуры ванадия и его сплавов с титаном при последовательном облучении ионами He^+ и H^+ и удержания водорода в зависимости от температуры предварительного облучения ионами He^+ и химического состава сплавов.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти разделов, выводов и библиографии. Работа изложена на 121 странице, содержит 65 рисунков, 22 таблицы и список цитируемой литературы из 127 наименований.

Апробация работы.

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: Научная сессия МИФИ-2007 (г. Москва, 2007 г.), МИФИ-2008 (г. Москва, 2008 г.); V Международный Уральский семинар «Радиационная физика металлов и сплавов» (г. Снежинск, Россия, 2007 г.); 8-я Российская конференция по реакторным материалам (г. Димитровград, Россия, 2007 г.); 13th International Conference on Fusion

Reactor Materials (Nice, France, 2007); VII и VIII Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, 2009, 2010 гг.); XIX и XX (г. Севастополь, Украина, 2009, 2010 гг.) Международное совещание «Радиационная физика твердого тела»; Отраслевой научный семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники» (г. Обнинск, 2010 г.); IV Международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (г. Воронеж, Россия, 2010 г.); XIX Международная конференция «Физика радиационных явлений и радиационное материаловедение» (г. Алушта, Украина, 2010 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 18 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, совещаний и семинаров, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования поведения гелия, водорода и развития газовой пористости в материалах при ионном облучении; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных показал перспективность использования ванадиевых сплавов в качестве малоактивируемых конструкционных материалов в реакторах на быстрых нейтронах и ТЯР, актуальность проблемы влияния газов на свойства материалов; выявил, что система V–Ti является аномальной по изменению физико-механических свойств в зависимости от содержания легирующего элемента, особенно в области малых концентраций от десятых долей до нескольких процентов титана, однако явление не получило физического объяснения; показал, что данных по влиянию легирования на закономерности поведения гелия и водорода и развитие газовой пористости в ванадии недостаточно.

В связи с этим, и в соответствии с целью работы и поставленными задачам, были изучены модельные сплавы ванадия с различными содержаниями титана (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 5; 10 %) и железа (1, 5, 10 %), а также тройной сплав V–4%Ti–4%Cr, облученные ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при 20 и 650 °С и дополнительно ионами H⁺ с энергией 20 кэВ при и 20 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$. Сплавы отжигались при 1000 °С в течение 2 ч, тройной сплав был также в состоянии холодной деформации. Методы исследования – просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), термодесорбционная спектрометрия (ТДС), измерение внутреннего трения и микротвердости, восстановительное плавление.

Содержания кислорода и азота в ванадии и модельных сплавах составили около 0,08% O₂ и 0,01% N₂ в V, 0,3% O₂ и 0,01% N₂ в сплавах V–Ti против (0,03÷0,07)% O₂ и (0,01÷0,02)% N₂ в сплаве V–4%Ti–4%Cr японской выплавки. В исходной структуре ванадия и его сплавов при ПЭМ-исследованиях обнаружено множество выделений кубической и глобулообразной формы разного размера. В структуре сплава V–4%Ti–4%Cr крупные выделе-

ния кубической или слегка вытянутой формы размерами 50–300 нм были идентифицированы как грубые нитриды.

При измерении внутреннего трения (ВТ) установлено, что в исходном ванадии имеется единственный кислородный максимум ВТ (I) при температуре 225–227 °С. В сплавах с небольшим содержанием Ti появились два дополнительных пика II и III, причем интенсивность первого пика монотонно уменьшается с увеличением концентрации Ti (рис. 1); при высоком содержании титана (5 и 10 %) низкотемпературные максимумы практически исчезли (рис. 2).

Такое немонотонное изменение ВТ в зависимости от концентрации Ti коррелирует с немонотонными изменениями микротвердости H_u (рис. 3) и других физико-механических свойств в системе V–Ti, известными из литературы.

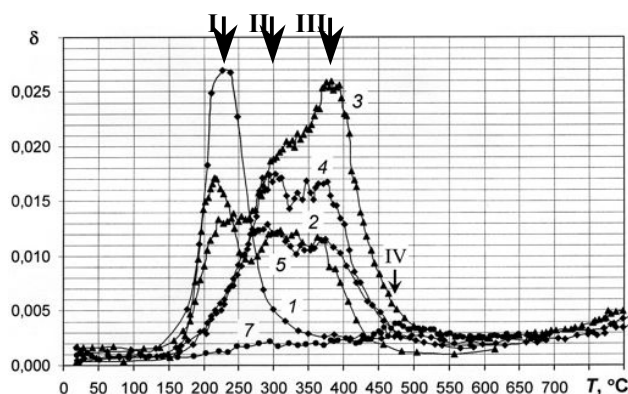


Рис. 1. Спектры ВТ для V (1) и сплавов с 0,3 (2), 0,5 (3), 0,7 (4), 1 (5) и 10% Ti (7)

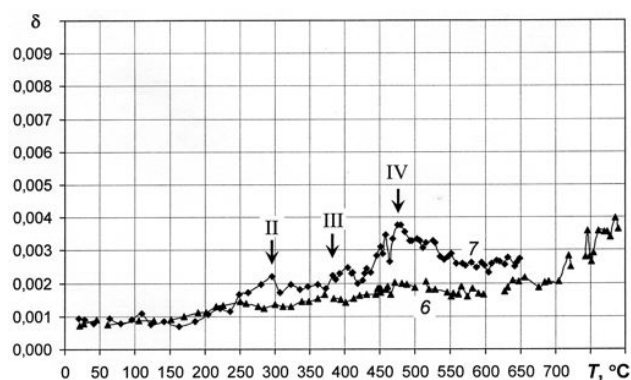


Рис. 2. Спектры ВТ для больших содержаний титана в крупном масштабе: сплавы с 5 (6) и 10% Ti (7)

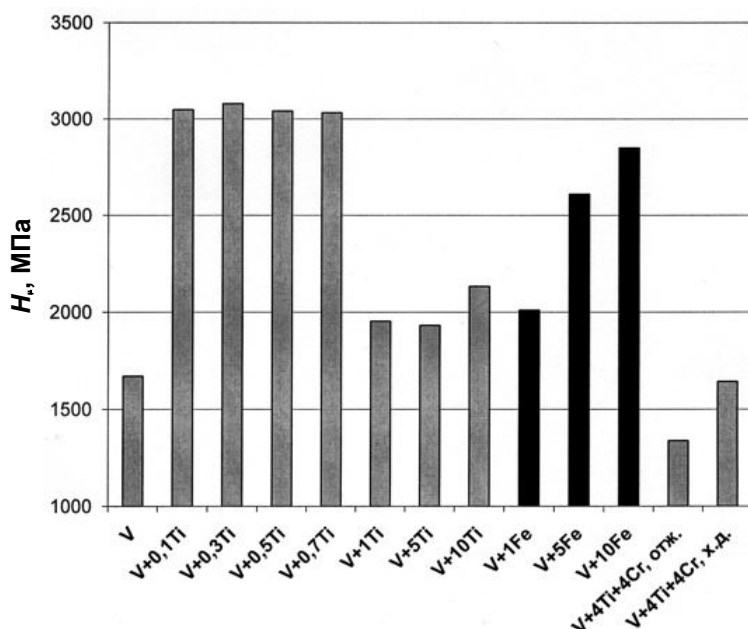


Рис. 3. Микротвердость модельных сплавов V–Ti, V–Fe и тройного сплава V–4%Ti–4%Cr в отожженном и холоднодеформированном состояниях

Предлагается физическая модель, поясняющая anomalous изменение H_u и известных из литературы механических свойств в системе V–Ti в зависимости от содержания Ti, при следующих допущениях: 1) атомы кислорода в соответствии с представлением Сноэка занимают октаэдрические позиции в решетке ванадия, т.к. это энергетически выгоднее, чем в тетраэдрических пустотах; 2) атомы Ti замещают атомы V в узлах элементарной ячейки кри-

сталлической решетки; 3) атомы V, O и Ti взаимодействуют внутри элементарной ячейки на ближайших расстояниях.

В исходном ванадии кислород, содержащийся в образце, может взаимодействовать только с ближайшим атомом ванадия, расположенном в центре элементарной ячейки. Высота первого максимума пропорциональна количеству взаимодействующих пар O-V, т.е. содержанию кислорода. При наличии в сплаве титана последний, в силу большего сродства к кислороду, чем у ванадия, захватывает часть имеющихся в растворе атомов кислорода, вследствие чего высота кислородного максимума уменьшается за счет появления связей O-Ti с появлением второго максимума. Часть атомов титана, по-видимому, образует связь также и с атомами ванадия, создавая пару Ti-V и, соответственно, третий максимум в спектре ВТ. В таком случае причиной роста интенсивности третьего максимума с концентрацией титана C_{Ti} может быть то, что часть атомов кислорода уже занята, и увеличение C_{Ti} приводит к увеличению числа пар Ti-V. При дальнейшем увеличении C_{Ti} второй и третий максимумы снижаются, т.е. уменьшается число парных связей. Уменьшение числа парных взаимодействий с ростом C_{Ti} можно объяснить, если допустить, что при содержании титана больше 1% последний переключает на себя связи кислорода и ванадия, образуя тройные связи V-O-Ti с большей энергией активации.

Четвертый максимум (см. рис. 2), по нашему мнению, также связан с образованием комплексов из трех атомов Ti-O-V, расположенных на ближайших расстояниях в решетке ванадия, причем с увеличением C_{Ti} вдвое (с 5 до 10 %) высота максимума IV также возрастает примерно в два раза. Рентгеновский фазовый анализ подтверждает вышеприведенное: в сплаве V-5% Ti обнаружены фазы $VTiO_x$ и VO_x , имеющие ОЦК-сингонию. Оценка энергии активации для максимума IV дает значение 183,8 кДж/моль при частоте $2,25 \text{ с}^{-1}$, что неплохо совпадает с литературными данными.

Приведенные на рис. 1 и 2 данные свидетельствуют о том, что с увеличением содержания Ti возрастает количество двойных комплексов O-V, O-Ti и Ti-V, концентрация которых, по-видимому, достигает максимума в сплаве с 0,5–0,7 % Ti. Примерно при этой же концентрации титана наблюдаются максимум H_u (см. рис. 3), прочности и минимум пластичности, известные из литературы. С дальнейшим увеличением C_{Ti} высоты пиков ВТ, обусловленных двойными комплексами, снижаются за счет формирования все большего количества тройных комплексов V-O-Ti. Соответственно снижаются и прочностные свойства сплавов. В сплавах V-5% Ti и V-10% Ti пики, обусловленные двойными связями, практически отсутствуют (см. рис. 2), и почти все комплексы являются тройными. В сплаве V-5% Ti наблюдается минимум H_u (см. рис. 3) и других прочностных свойств. Исходя из полученных результатов можно заключить, что двойные комплексы в сплавах V-Ti являются более эффективными стопорами для дислокаций, чем тройные связи, вызывая упрочнение и снижение пластичности сплавов. Повторное увеличение прочностных свойств в сплаве с 10% Ti вызвано удвоением количества тройных комплексов по сравнению со сплавом с 5% Ti, о чем свидетельствует возрастание в два раза высоты пика ВТ в первом сплаве. Таким образом, предложенная модель может объяснить немонотонное изменение механических свойств в системе V-Ti.

Особенность спектра ВТ облученного ионами He^+ ванадия заключается в появлении дополнительных пиков в интервале 600–700 °С. В соответствии с литературой можно предположить, что они вызваны диссоциацией различных комплексов типа He_mV_n (He и V – атом гелия и вакансия соответственно) разной термической стабильности. В сплавах V–Ti, имплантированных гелием, присутствуют те же пики в том же температурном интервале, и появляется еще один высокотемпературный пик при ~770 °С. Появление данного максимума можно приписать развалу при нагреве термически более устойчивых комплексов типа $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$ и переходу их составляющих в твердый раствор. Возрастание интенсивности дополнительного пика с увеличением концентрации титана, что может быть вызвано увеличением количества сложных комплексов типа $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$, и исчезновение всех дополнительных пиков, включая высокотемпературный, при повторном нагреве, может свидетельствовать, что такие комплексы действительно могут существовать в сплавах, облученных ионами He^+ при комнатной температуре.

Как видно из рис. 3, у отожженного тройного сплава V–4%Ti–4%Cr микротвердость даже ниже, чем H_v у отожженного ванадия, что объясняется чистотой сплава по примесям внедрения. Лишь у холоднодеформированного сплава V–4%Ti–4%Cr микротвердость приближается к H_v отожженного ванадия. Легирование железом приводит к монотонному увеличению H_v за счет твердорастворного упрочнения

На рис. 4 представлены типичные микроструктуры V и сплава V–5% Ti, облученных ионами гелия. Параметры пористости приведены в табл. 1. Как видно из рис. 1, а и табл. 1, в ванадии при высокотемпературном облучении сформировались крупные пузырьки кубической формы.

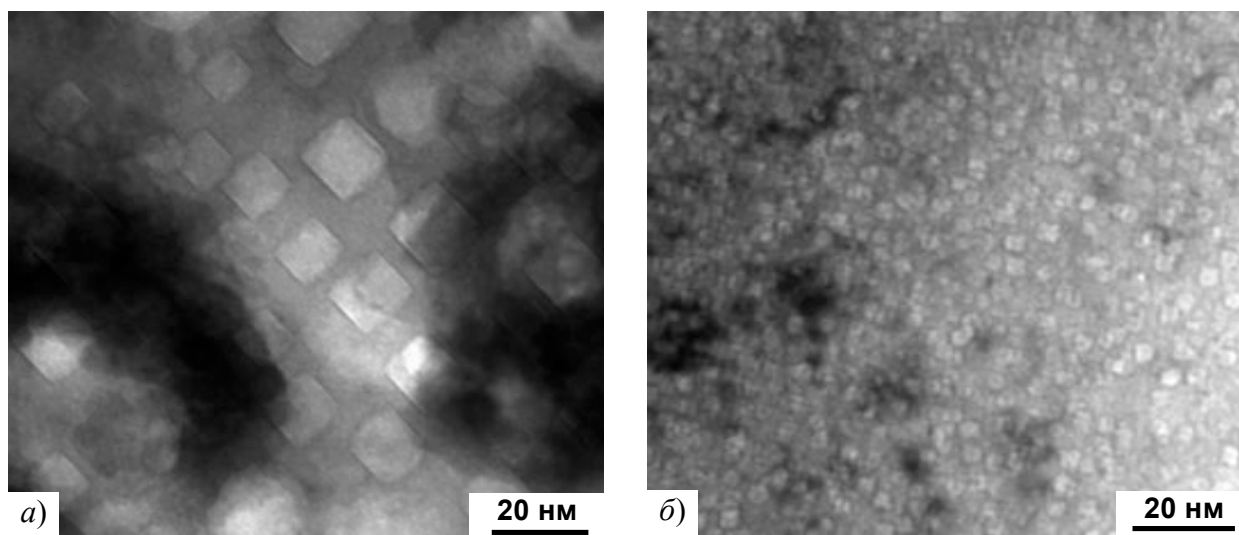


Рис. 4. Микроструктуры ванадия (а) и сплава V–5% Ti (б), облученных ионами гелия при 650 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$

Легирование ванадия титаном резко снижает размеры формирующихся пузырьков и газовое распухание. При добавлении до 0,3 % Ti наряду с относительно равномерным распре-

делением мелких пузырьков в матрице наблюдаются области с достаточно крупными пузырьками, что вызывает двугорбое распределение пузырьков по размерам.

Таблица 1

Параметры гелиевых пузырьков в ванадии и его сплавах ($d_{\max}$, $d_{\text{ср}}$, $d_{\text{н.в.}}$ – максимальный, средний и наиболее вероятный размеры пузырьков соответственно, ρ – объемная плотность пузырьков, S – набухание облученного слоя)

Материал	$d_{\max}$, нм	$d_{\text{ср}}$, нм	$d_{\text{н.в.}}$, нм	ρ , 10^{24} , м ⁻³	S , %
V	~22	16,0	17	0,017±0,004	4,5±1,1
V-0,1% Ti	3,6	1,9	0,7	0,9±0,2	0,5±0,2
V-0,3% Ti	3,2	1,7	2,0	1,3±0,3	1,1±0,3
V-0,5% Ti	2,4	1,5	1,7	1,7±0,4	0,4±0,1
V-0,7% Ti	6,5	3,7	1,8	1,8±0,5	0,7±0,2
V-1% Ti	~3	2,0	1,5	1,5±0,4	0,4±0,1
V-5% Ti	3,6	1,6	0,8	1,4±0,3	0,5±0,2
V-10% Ti	~2	~1	0,8	3,3±0,8	0,32±0,08
V-4%Ti-4%Cr (отж.)	~2	~1	~1	3,6±0,9	0,21±0,04
V-4%Ti-4%Cr (х.д.)	1,5	0,8	~1	2,4±0,5	0,08±0,02
V-4%Ti-4%Cr (х.д.+отж.)	1,8	0,9	~1	1,8±0,4	0,09±0,03
V-1% Fe	~2	1,3	2,4	2,4±0,6	0,3±0,1
V-5% Fe	2,6	1,6	~2,5	2,9±0,7	0,6±0,2
V-10% Fe	7,3	1,7	3,6	2,9±0,7	0,8±0,2

С дальнейшим увеличением содержания титана в ванадии двугорбое распределение пузырьков по размерам исчезает. Пузырьки относительно равномерно распределены в матрице, причем в локальных объемах наблюдается их упорядоченное расположение. Влияние Ti на параметры пористости, как и его влияние на ВТ и механические свойства, не монотонное. С увеличением концентрации Ti до 0,5 % размеры пузырьков и набухание снижаются, при 0,7 % Ti возрастают, при 1, 5 и 10% Ti снова снижаются (см. табл. 1). При этом, как видно из табл. 1, концентрация титана в пределах от 0 до 5 % мало влияет на плотность пузырьков, а в сплаве с 10% Ti плотность несколько повышается, причем минимальные размеры пузырьков и набухание наблюдаются в сплаве с максимальным содержанием титана V-10% Ti.

При высокотемпературном облучении (650 °С) формирование простых гелий-вакансионных комплексов в чистом ванадии маловероятно, однако в сплавах с титаном, как отмечено выше, возможно формирование термически более стабильных сложных комплексов типа $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$, т.е. в сплавах ванадия с «надразмерным» титаном значительная доля гелия и вакансий может сохраняться в решетке в виде сложных комплексов, а пузырьки образуются двух- или многоатомным зарождением в процессе ионного внедрения гелия. Вследствие этого наиболее высокое набухание имеет чистый ванадий, в сплавах V-Ti набухание существенно снижается (см. табл. 1). Однако немонотонное влияние содержания титана в интервале 0,1–10% Ti на параметры пористости и газовое набухание объяснить затрудни-

тельно. Возможно, здесь играет роль образование различных двойных V-O, Ti-O и тройных V-O-Ti комплексов, которые очищают матрицу сплава от кислорода, поскольку, как показано в ряде работ, примеси внедрения существенно влияют на поведение гелия и формирование газовой пористости в металлах и сплавах. Кроме того, из литературы известно, что в ванадии возможно образование и тройных комплексов типа He_nOV_m и He_nNV_m , содержащих кислород и азот, которые также могут влиять на процесс зарождения и роста пузырьков.

На рис. 5, а приведена типичная микроструктуры тройного сплава V-4%Ti-4%Cr, облученного ионами He^+ . В сплаве V-4%Ti-4%Cr исходная обработка не существенно влияет на параметры пористости, хотя следует отметить, что холоднодеформированный сплав имеет наименьшие размеры пузырьков и распухание (см. табл. 1). Параметры пузырьков в отожженном тройном сплаве примерно такие же, как и в сплаве V-10% Ti (см. табл. 1). В данном случае следует учитывать не только присутствие «надразмерного» титана, но и также «подразмерного» хрома. То есть, в этом случае имеет место синергетическое влияние легирующих добавок: если титан может снижать распухание за счет связывания гелия в сложных комплексах, то «подразмерный» хром, по-видимому, снижает его, увеличивая вероятность рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями.

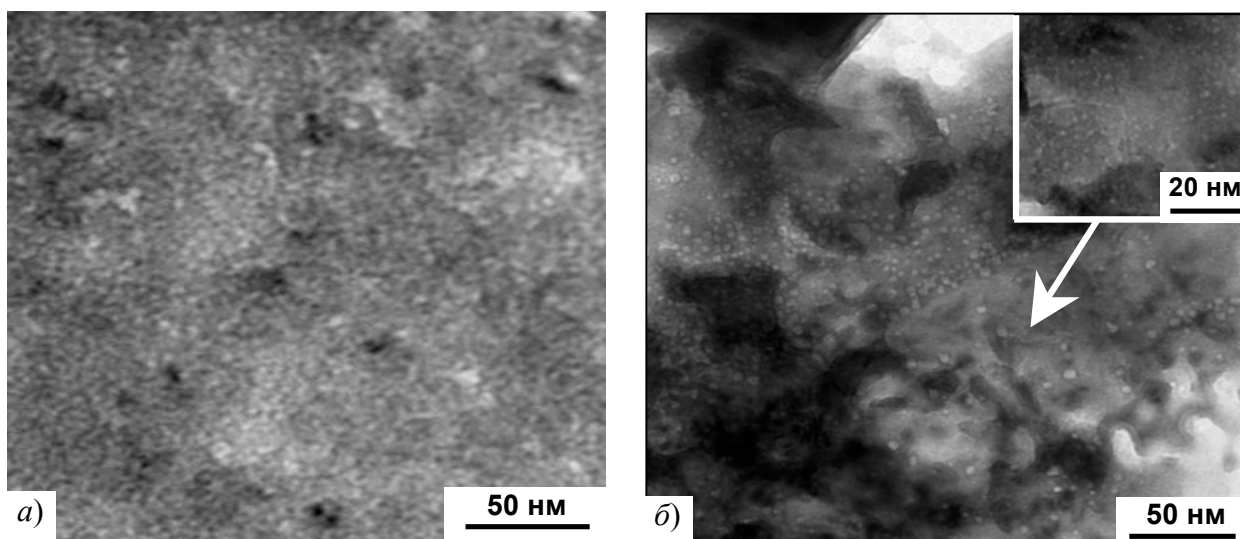


Рис. 5. Микроструктуры отожженных сплавов V-4%Ti-4%Cr (а) и V-10% Fe (б), облученных ионами гелия при 650 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$

Меньшее распухание холоднодеформированного сплава (см. табл. 1), скорее всего, связано с высокой плотностью дислокаций, которые, являясь стоками для атомов гелия, увеличивают количество центров зарождения пузырьков, что приводит к уменьшению их размеров и снижению распухания по сравнению с отожженными образцами.

Как и при легировании ванадия титаном, добавки железа резко снижают размеры формирующихся пузырьков (см. табл. 1) и распухание облученного слоя. В отличие от легирования титаном, когда наблюдалось немонотонное изменение параметров пористости в зависимости от C_{Ti} , при легировании железом, как видно из табл. 1, с увеличением его концен-

трации в ванадии происходит непрерывное увеличение размеров пузырьков и газового распухания.

Мельчайшие пузырьки в сплаве V–1% Fe распределены гомогенно в матрице. В сплаве V–5% Fe появляются достаточно крупные пузырьки и имеется тенденция к нарушению равномерного по объему распределения пузырьков. При высоком содержании Fe пузырьки в сплаве V–10% Fe распределены неравномерно как по объему образца, так и по размерам: наблюдаются локальные объемы с крупными пузырьками размерами до 7–8 нм и области с весьма мелкими пузырьками, размеры которых составляют около 1 нм (см. рис. 5, б). Такое развитие пузырьков вызывает трехгорбое распределение их по размерам. Несмотря на то, что среднее по объему распухание сплава V–10% Fe составляет 0,8 %, в локальных объемах с крупными пузырьками гелиевое распухание значительно превышает этой величины.

Железо является «подразмерным» элементом по отношению к ванадию. При замещении атомами Fe атомов V в кристаллической решетке ванадия создаются зоны растяжения, которые являются местами стока междоузельных атомов. Полагают, что «подразмерные» легирующие элементы, захватывая междоузельные атомы, снижают их подвижность, а «надразмерные», захватывая вакансии, снижают подвижность последних. При этом как в первом, так и во втором случаях увеличивается вероятность рекомбинации междоузельных атомов с вакансиями. Вероятно, и в нашем случае облучения ионами He^+ при добавлении в ванадий железа наблюдается тот же эффект (см. табл. 1): размеры пузырьков и распухание резко снижаются по сравнению с чистым ванадием. Однако непрерывное возрастание размеров пузырьков и распухания с увеличением концентрации Fe может быть связано с тем, что при стоке междоузельных атомов в зоны растяжения избыточные вакансии остаются в матрице, увеличивая размеры пузырьков. Проведенная нами по известным экспериментальным данным оценка показала, что, например, в сплаве V–5 ат.% Fe (примерно 5,5 % Fe) при температуре 273 К и времени электронного облучения 600 с концентрация радиационных вакансий, остающихся в матрице, примерно на порядок выше, чем в ванадии, что приводит к росту размеров пузырьков и газового распухания с увеличением концентрации железа за счет притока вакансий в пузырьки.

При облучении ионами He^+ при комнатной температуре как в ванадии, так и его сплавах развивается примерно одинаковая микроструктура (дислокационно-петлевая структура, а гелий может находиться в различных гелий-вакансионных комплексах), характерный вид которой показан на рис 6, а. Последующая имплантация ионов H^+ при 20 °С сопровождается превращением комплексов в газонаполненные пузырьки высокой плотности $\sim 10^{25} \text{ м}^{-3}$ при их размере около 2 нм (рис 6, б). Такие структура и параметры пузырьков характерны облучению ионами гелия до дозы $\sim 10^{21} \text{ м}^{-2}$ при комнатной температуре, когда сначала образуется сверхрешетка пузырьков, а затем проскакиванием межпузырьковой трещины, параллельной облучаемой поверхности, образуются блистеры.

При дооблучении ионами H^+ образцов, облученных ионами He^+ при 650 °С, наблюдается неравномерное распределение пузырьков как по объему, так и по размерам (рис. 7, б), в отличие от облучения только ионами He^+ при 650 °С (рис. 7, а): появились локальные объе-

мы с достаточно крупными пузырьками ($d > 5$ нм), участки с мелкими пузырьками и свободные от них.

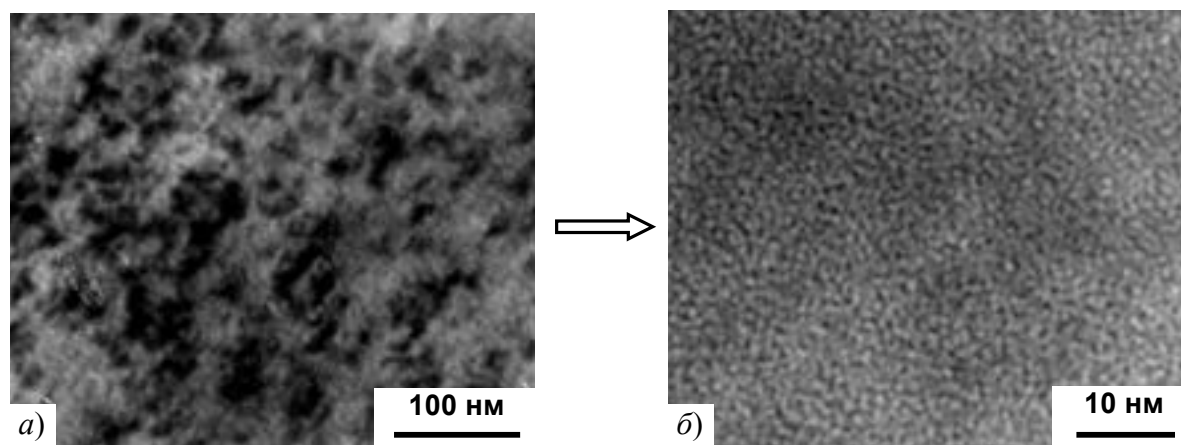


Рис. 6. Микроструктура ванадия, облученного ионами He^+ при 20 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (а), при последующем облучении ионами H^+ при 20 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (б)

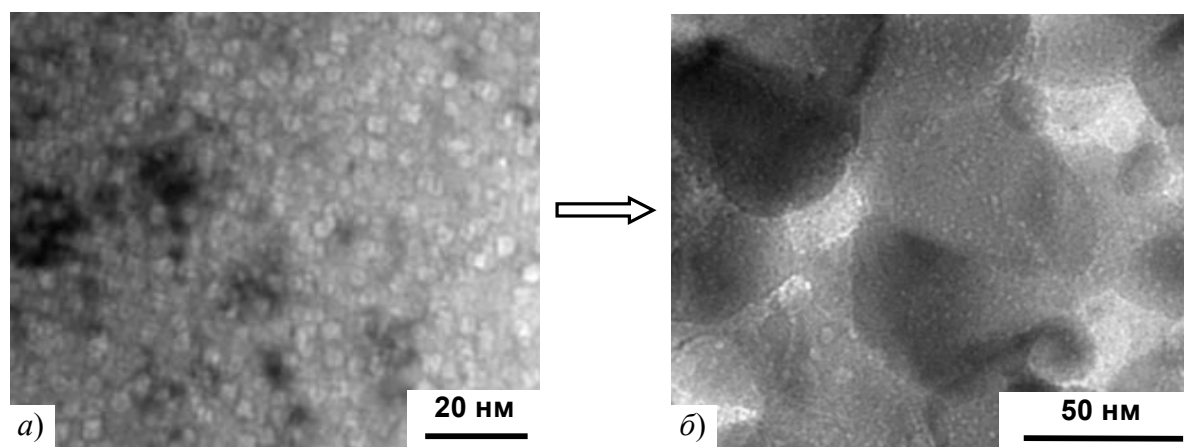


Рис. 7. Микроструктура сплава V–5% Ti (см. рис. 4, б), облученного ионами He^+ при 650 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (а), при последующем облучении ионами H^+ при 20 °С до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ (б)

Таким образом, бомбардировка ионами H^+ структур с равномерно распределенными гелиевыми пузырьками приводит к распаду некоторых из них и росту других в локальных объемах.

Как показано выше, после облучения при комнатной температуре в структуре сплавов пузырьки не сформировались, а гелий может находиться в виде различных комплексов разной термической стабильности.

На рис. 8 приведены типичные спектры выделения гелия из ванадия, двойных сплавов V–Ti и тройного сплава V–4%Ti–4%Cr, облученных ионами гелия при комнатной температуре. В табл. 2 представлены значения температур основных пиков ТДС и эффективные энергии активации газовыделения.

Характерной особенностью спектров является наличие одного ярко выраженного максимума газовыделения при некоторой температуре T_m и нескольких дополнительных пиков при температурах меньших и больших T_m . Кроме того, как видно на рис. 8, а, в спектре ТДС ванадия присутствуют низкотемпературные пики (выделены кружочком), а после основного

максимума выделение гелия практически отсутствует. В двойных V–Ti и тройном V–4%Ti–4%Cr сплавах ванадия низкотемпературная стадия выделения гелия отсутствует, но значительная часть имплантированного газа выделяется при температурах выше T_m (см. рис. 8, б–г).

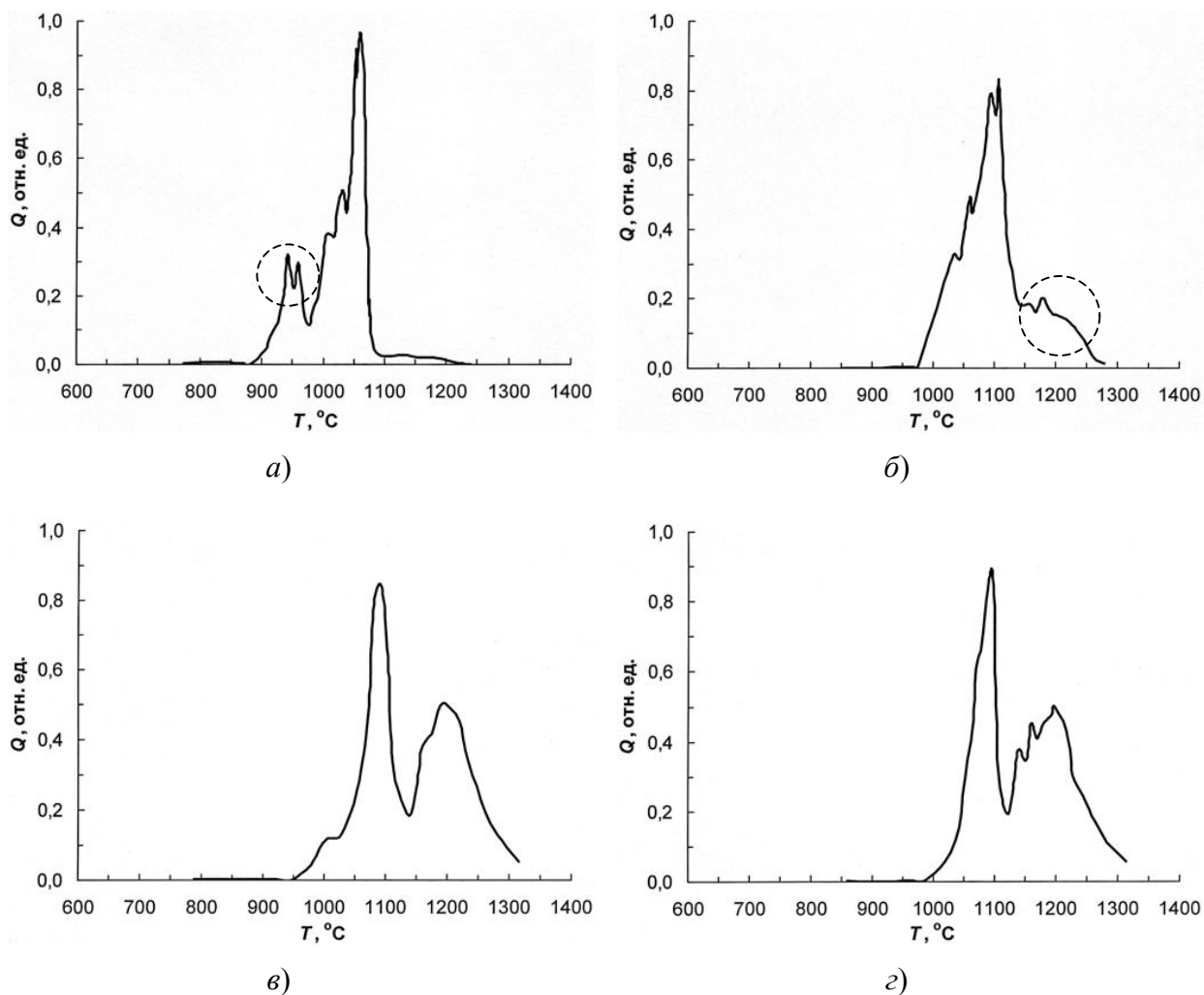


Рис. 8. Термодесорбционные кривые выделения гелия из V (а), двойных сплавов V–0,1%Ti (б), V–0,7%Ti (в) и тройного сплава V–4%Ti–4%Cr (отж.) (г), облученных He^+ при 20 °С, при скорости равномерного нагрева 1,2 К/с

Из табл. 2 видно, что максимальная температура основного максимума ТДС наблюдается в сплаве V–5% Ti, при этом чистый ванадий имеет наименьшую температуру пика, а легирование любым количеством титана повышает ее. В целом, температуры главных максимумов в сплавах V–Ti не монотонно зависят от содержания титана, как и параметры формирующихся при высокотемпературном облучении газовой пористости, микротвердость, интенсивность пиков ВТ и физико-механические свойства, известные из литературы.

В тройном сплаве температура основного максимума также выше, чем у чистого ванадия, а в холодно деформированных сплавах происходит сдвиг ее в область более низких температур, при этом последующий после холодной деформации отжиг не изменяет параметры ТДС.

В качестве характерных особенностей спектров ТДС сплавов V–Fe можно отметить ярко выраженные низкотемпературные максимумы (отмечены кружочками на рис. 9), как и в спектре чистого ванадия (см. рис. 8, а), и достаточно большое количество гелия, выделяющегося в высокотемпературной области (отмечены овалами на рис. 9).

Таблица 2

Температуры основных пиков ТДС T_{m1} и T_{m2} для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1 = 1,2$ К/с и $\alpha_2 = 3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения E^a сплавов, облученных при 20°C

Сплав	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	$T_{m2}, ^\circ\text{C}$	$E^a, \text{эВ}$
V	1061	1141	$1,6 \pm 0,2$
V-0,1% Ti	1136	1180	$3,4 \pm 0,3$
V-0,3% Ti	1133	1172	$3,9 \pm 0,4$
V-0,5% Ti	1135	1173	$4,0 \pm 0,4$
V-0,7% Ti	1107	1147	$3,6 \pm 0,4$
V-1% Ti	1125	1163	$3,9 \pm 0,4$
V-5% Ti	1183	1240	$2,8 \pm 0,3$
V-10% Ti	1126	1215	$1,6 \pm 0,2$
V-4% Ti-4% Cr (отж.)	1108	1161	$2,7 \pm 0,3$
V-4% Ti-4% Cr (х.д.)	1001	1090	$1,3 \pm 0,1$
V-4% Ti-4% Cr (х.д.+отж.)	995	1090	$1,2 \pm 0,1$
V-1% Fe	1077	1110	$4,2 \pm 0,4$
V-5% Fe	1056	1092	$3,8 \pm 0,4$
V-10% Fe	991	1036	$2,7 \pm 0,3$

Примечание: точность измерения температуры $\Delta T = \pm 10$ °C; в таблице приведены средние значения T_{m1} и T_{m2} , полученные из нескольких экспериментов.

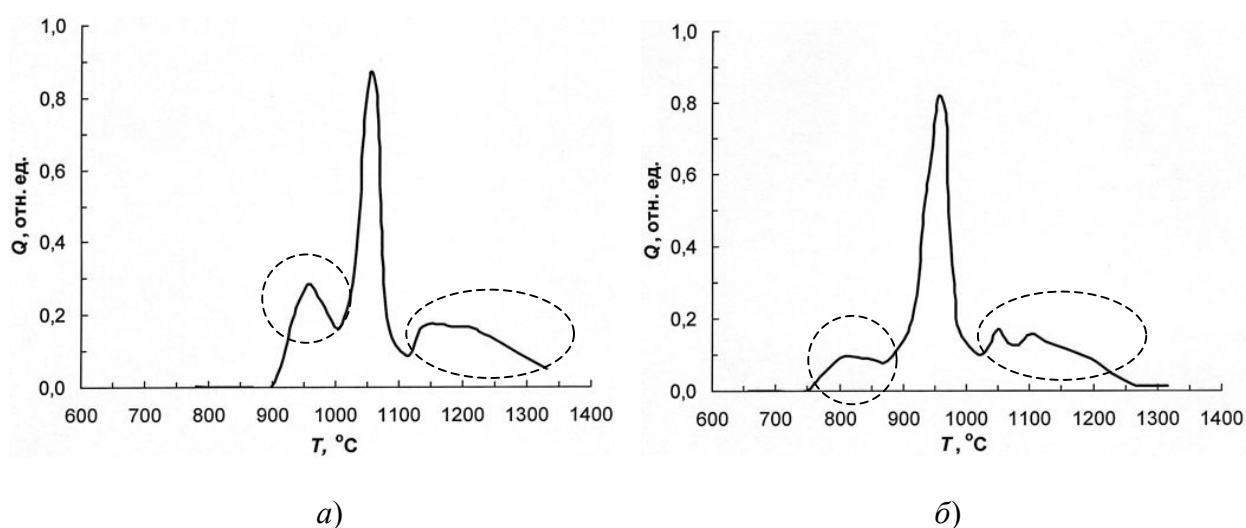


Рис. 9. Термодесорбционные кривые выделения гелия из сплавов V–1%Fe (а) и V–5%Fe (б), облученных He^+ при 20 °C, при скорости равномерного нагрева 1,2 К/с

Легирование железом практически не повышает температуру основных максимумов в спектрах ТДС по сравнению со спектрами для ванадия, а при увеличении содержания железа в сплавах происходит смещение температур в низкотемпературную область (см. табл. 2).

Ранее при изучении влияния легирующих элементов на поведение внедренного гелия полагалось, что легирующие элементы с большим атомным радиусом, чем радиус атома матрицы, создают локальные области сжатия в решетке матрицы, которые при низкотемпературном облучении ионами гелия являются местами стока радиационных вакансий. Поскольку гелий в металлах нерастворим, имеет высокую подвижность, то при его наработке или внедрении при относительно невысокой температуре могут образоваться комплексы гелия с вакансиями. При этом в чистых металлах могут формироваться простые комплексы типа He_mV_n , а легирование элементами с большим атомным радиусом, чем у атома матрицы, может привести к формированию термически более стабильных сложных комплексов типа $He_mMe_kV_n$ (Me – атом легирующего элемента). Таким образом, появление низкотемпературных максимумов в ванадии (см. рис. 8, а) и его сплавах с железом (см. рис. 9) можно объяснить диссоциацией простых термически нестойких гелий-вакансионных комплексов типа He_mV_n в процессе отжига образцов, облученных при комнатной температуре, и диффузионным выходом части гелия (при температурах низкотемпературных пиков никаких характерных изменений на поверхности образцов не наблюдаются).

На термически более стойких комплексах при нагреве образуются пузырьки и в основном пике ТДС выделение гелия осуществляется миграцией, коалесценцией в процессе миграции и пересечением растущими пузырьками поверхности образца с образованием так называемой «*pin-hole*» (булавочный укол) структуры на поверхности (рис. 10).

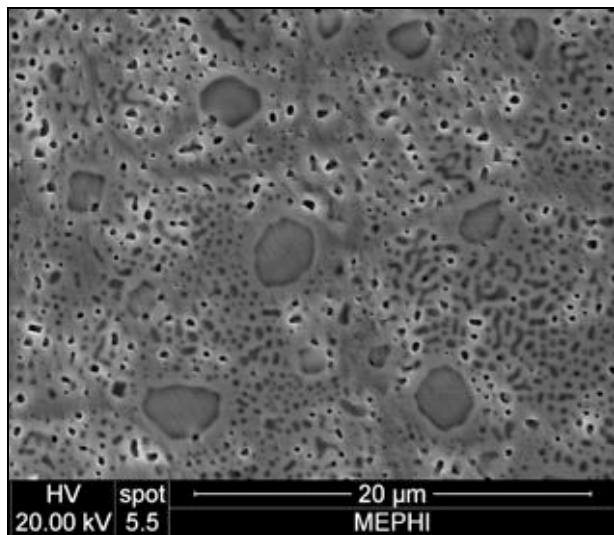


Рис. 10. Структура поверхности сплава V–1 % Ti, облученного ионами He^+ при 20 °С, после проведения ТДС исследований со скоростью равномерного нагрева 1,2 К/с (РЭМ *Quanta-600 FEG*)

Очевидно, что при легировании ванадия титаном, радиус атомов которых существенно больше радиуса атомов основы, в матрице будут возникать, как отмечено выше, локальные области сжатия, и, следовательно, наряду с простыми комплексами He_mV_n могут формироваться термически более стойкие сложные комплексы типа $He_mTi_kV_n$. Соответственно для сплавов V–Ti требуется нагрев до более высокой температуры для начала процессов развала сложных комплексов и поступления атомов гелия в зародыши пузырьков, что приводит к

сдвигу пиков ТДС в высокотемпературную область. С другой стороны отмечалось немонотонное влияние титана, как легирующей добавки, на различные свойства ванадия, в том числе и обнаруженные нами немонотонное влияние на внутренне трение и гелиевое распухание. Такое же немонотонное влияние Ti наблюдается и на параметры ТДС (температура пиков T_m , энергия активации газовыделения E^a) (см. табл. 2).

Температуры пиков ТДС для тройного сплава V–4%Ti–4%Cr (отж.) выше, чем для чистого ванадия, и сопоставимы с температурами для сплавов V–Ti (см. табл. 2 и рис. 8). Отсутствие низкотемпературных диффузионных максимумов, так же как и для двойных сплавов с титаном, по-видимому, объясняется тем, что основная часть гелия находится в сложных термически стойких комплексах $He_mTi_kV_n$. Холодная деформация снижает температуру пиков ТДС из-за образования путей облегченной миграции пузырьков (разветвленная сетка дислокаций, дробление зерен, образование двойников и т.д.).

Известны три механизма миграции пузырьков: испарение-конденсация, поверхностная и объемная диффузия атомов. Однако в наших экспериментах миграция пузырьков может осуществляться только по механизмам объемной и/или поверхностной диффузии, поскольку образцы тонкие (0,25 мм), нагрев осуществляется с двух сторон, по сечению пузырьков градиент температуры отсутствует и вклад в миграцию механизма «испарение-конденсация» не присутствует.

Энергия активации самодиффузии ванадия составляет около 4 эВ. Энергия активации газовыделения из V меньше этой величины ($E = 2,2$ эВ), что свидетельствует о механизме миграции пузырьков с преимущественным вкладом поверхностной диффузии атомов матрицы. Как видно из табл. 2, в сплавах V–Ti и отожженном сплаве V–4%Ti–4%Cr E^a выше, чем у ванадия, то есть легирование приводит к возрастанию вклада объемной диффузии в миграцию пузырьков (по-другому можно полагать об уменьшении поверхностной диффузии).

Железо, являясь «подразмерным» элементом, замещая атом ванадия в узле решетки, образует зоны растяжения в кристаллической решетке V, которые релаксируют притоком междоузельных атомов в процессе облучения ионами He^+ , а в матрице возрастает концентрация вакансий с увеличением содержания железа. Это приводит к увеличению концентрации и размера комплексов типа He_mV_n с повышенным количеством в них вакансий, чем в комплексах того же типа в чистом ванадии. При нагреве при ТДС исследованиях они легче диссоциируют, а освобождающиеся атомы гелия и вакансии поступают к зародышам пузырьков. Вследствие этого пузырьки быстрее растут и снижается температура пиков ТДС с увеличением концентрации железа, при этом низкотемпературный максимум более выражен (см. табл. 2 и рис. 9). Снижение E^a с ростом содержания Fe в V свидетельствует о том, что в процессе миграции пузырьков увеличивается вклад поверхностной диффузии вследствие подавления железом самодиффузии ванадия.

Выделение значительного количества гелия при температурах выше температуры основного максимума (см. рис. 9), вероятно, связано с выходом части гелия при нагреве на границы некогерентных частиц, например, оксидов и грубых нитридов, с образованием на них пузырьков, поскольку некогерентные границы раздела частица/матрица являются эффектив-

ными стоками для атомов гелия. Известно, что образовавшиеся на таких границах пузырьки имеют высокую энергию связи с частицей и могут отрываться от него только при высоких температурах, что и приводит к появлению высокотемпературного максимума на спектрах ТДС.

На рис. 11 приведены спектры термодесорбции гелия из сплавов V–Ti и V–4%Ti–4%Cr, облученных о ионами He⁺ с энергией 40 кэВ до дозы $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$ при 650 °С. В табл. 3 представлены температуры главных максимумов и эффективные энергии активации газовыделения.

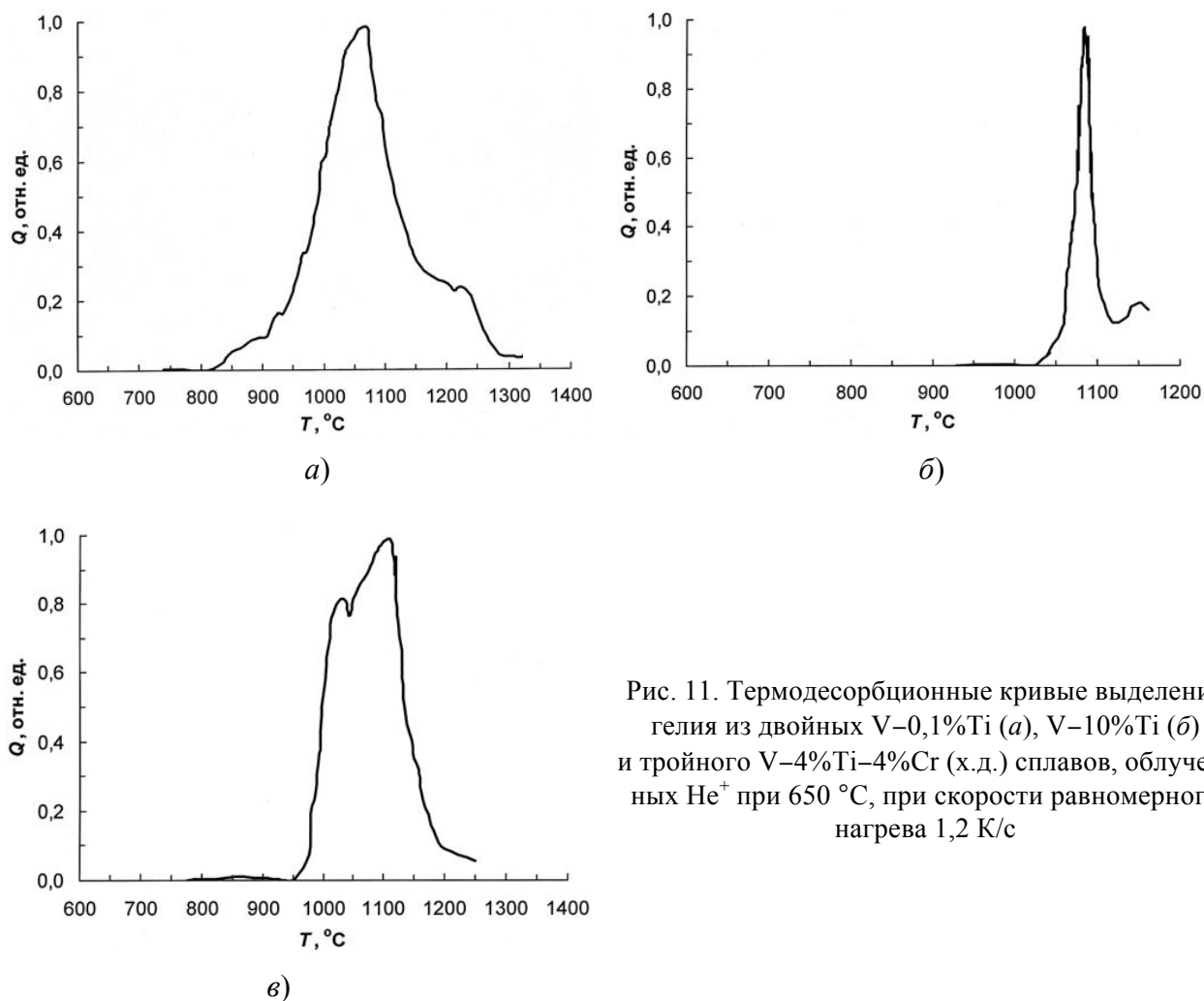


Рис. 11. Термодесорбционные кривые выделения гелия из двойных V–0,1%Ti (а), V–10%Ti (б) и тройного V–4%Ti–4%Cr (х.д.) сплавов, облученных He⁺ при 650 °С, при скорости равномерного нагрева 1,2 К/с

Существенным отличием спектров ТДС ванадия и его сплавов с титаном, облученных при высокой температуре, от сплавов, облученных при комнатной температуре, является отсутствие или крайне малая выраженность низкотемпературного диффузионного максимума. Существенных высокотемпературных максимумов, характерных для многих сплавов при низкотемпературном облучении, не обнаружено.

Из табл. 3 видно, что для сплавов ванадия с титаном, облученных при 650 °С, в целом имеют место те же тенденции, которые наблюдались для низкотемпературного облучения. Самая высокая температура максимума наблюдается для сплава V–5%Ti, самая низкая – для

чистого ванадия. Легирование титаном повышает температуры пиков, но немонотонно сказывается на параметрах термодесорбции.

Таблица 3

Температуры главных пиков ТДС T_{m1} и T_{m2} для скоростей равномерного нагрева $\alpha_1 = 1,2$ К/с и $\alpha_2 = 3$ К/с и эффективные энергии активации газовыделения E^a сплавов, облученных при 650°C

Сплав	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	$T_{m2}, ^\circ\text{C}$	$E^a, \text{эВ}$
V	971	1028	$2,0 \pm 0,2$
V-0,1% Ti	1087	1150	$2,2 \pm 0,2$
V-0,3% Ti	1131	1193	$2,4 \pm 0,2$
V-0,5% Ti	1112	1172	$2,4 \pm 0,2$
V-0,7% Ti	1140	1180	$3,8 \pm 0,4$
V-1% Ti	1120	1188	$2,1 \pm 0,2$
V-5% Ti	1152	1208	$2,7 \pm 0,2$
V-10% Ti	1110	1169	$2,4 \pm 0,2$
V-4% Ti-4% Cr (отж.)	1139	1189	$3,0 \pm 0,3$
V-4% Ti-4% Cr (х.д.)	1103	1149	$3,1 \pm 0,3$
V-4% Ti-4% Cr (х.д. + отж.)	1126	1175	$3,0 \pm 0,3$
V-1% Fe	1087	1141	$2,6 \pm 0,3$
V-5% Fe	1082	1123	$3,2 \pm 0,3$
V-10% Fe	1080	1116	$3,9 \pm 0,4$

Примечание: точность измерения температуры $\Delta T = \pm 10$ °C; в таблице приведены средние значения T_{m1} и T_{m2} , полученные из нескольких экспериментов.

При высокотемпературном облучении наряду с образованием, ростом и коалесценцией гелиевых пузырьков, в сплавах ванадия с «надразмерным» титаном может происходить и образование сложных комплексов $\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$, поскольку термическая стабильность их выше 700 °C. Как показано выше, это приводит к резкому уменьшению размеров пузырьков в сплавах V–Ti. Для выхода уже образовавшихся пузырьков на поверхность образца при ТДС исследованиях необходим нагрев до меньшей температуры, чем после облучения при комнатной температуре, так как пузырьки формируются уже в процессе облучения. Как видно из табл. 2 и 3, температуры максимумов у чистого ванадия, облученного при 650 °C, существенно ниже, чем при низкотемпературном облучении, что подтверждает более быстрый выход пузырьков на поверхность образца. В сплавах V–Ti температурные различия основных максимумов меньше, хотя общая тенденция к снижению температуры пиков сохраняется.

Легирование титаном повышает температуры пиков ТДС, что, как и при низкотемпературном облучении, может быть связано с высокой термической стабильностью сложных комплексов. Так как в сплавах V–Ti часть гелия может удерживаться в сложных комплексах, то необходим нагрев до более высоких температур для начала процесса движения пузырьков и их коалесценции, что приводит к смещению пиков термодесорбции в область более высо-

ких температур. То есть, большая часть гелия при высокотемпературном облучении находится в пузырьках и, возможно, в сложных комплексах, соответственно количество простых гелий-вакансионных комплексов меньше, и это проявляется в отсутствии или слабой выраженности пика, ответственного за диссоциацию комплексов (см. рис. 11).

Температуры основных максимумов у сплава V-4%Ti-4%Cr также выше, чем у чистого ванадия, что согласуется с результатами исследования пористости сплавов (см. табл. 1). Поскольку ванадий имеет максимальный размер пузырьков, а легирование снижает его, то при нагреве пузырькам в ванадии требуется меньшая температура, чтобы достигнуть критического размера для выхода на поверхность образца, в то время как в сплаве V-4%Ti-4%Cr необходим нагрев до большей температуры. Исходная холодная деформация, как и при низкотемпературном облучении, снижает температуры пиков ТДС, по-видимому, также из-за образования путей облегченной миграции пузырьков.

В отличие от спектров ТДС двойных V-Ti и тройного V-4% Ti-4% Cr (см. рис. 11) сплавов спектры ТДС сплавов ванадия с железом отличаются большой шириной, а также наличием низкотемпературного и высокотемпературного максимумов (рис. 12), как и при низкотемпературном облучении (см. рис. 9).

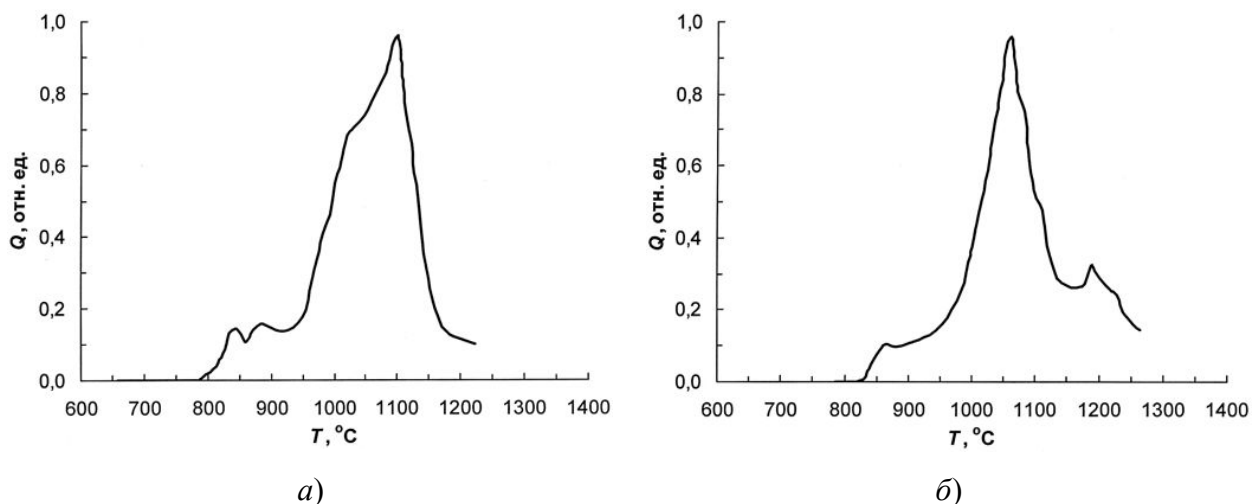


Рис. 12. Термодесорбционные кривые выделения гелия из сплавов V-1%Fe (а) и V-5%Fe (б), облученных He^+ при 650 °С, при скорости равномерного нагрева 1,2 К/с

Из табл. 3 видно, что при высокотемпературном облучении, как и при низкотемпературном облучении ионами He^+ (см. табл. 2), с увеличением концентрации Fe температуры пиков ТДС уменьшаются. Однако, в отличие от низкотемпературного облучения, при высокотемпературном облучении с увеличением концентрации железа E^a возрастает.

Сравнение параметров термодесорбции для низкотемпературного и высокотемпературного облучений (см. табл. 2 и 3) позволяет сделать вывод о том, что для чистого ванадия и сплавов V-Ti имеет место снижение температур главных максимумов при высокотемпературном облучении, а для сплавов V-Fe их возрастание.

Для сплавов V-Fe наблюдается повышение параметров термодесорбции по сравнению с чистым ванадием, что также можно объяснить меньшим исходным размером пузырьков.

ков. Уменьшение температур пиков при увеличении концентрации железа также согласуется с исследованиями пористости, поскольку, как видно из табл. 1, размер пузырьков растет с увеличением концентрации легирующей добавки, то есть снижается время до приобретения пузырьками критического диаметра, когда они пересекают поверхность при своем росте в процессе ТДС исследований.

Эффективная энергия активации газовыделения для чистого ванадия, облученного при высокой температуре, составляет 2 эВ (см. табл. 3), что свидетельствует о существенном вкладе поверхностной диффузии в миграцию пузырьков. Легирование любым использованным количеством как Ti, так и Fe увеличивает E^a , что свидетельствует о возрастании вклада объемной диффузии в миграцию пузырьков. Максимум энергии активации газовыделения для сплавов V–Ti приходится на сплав V–0,7%Ti.

В целом, как и влияние на спектры ВТ, механические свойства и параметры пористости, имеет место немонокотонное влияние легирования титаном и на закономерности газовыделения при ТДС исследованиях.

В табл. 4 представлены усредненные по нескольким анализам результаты по удержанию водорода в зависимости от содержания титана в ванадии и условий предварительной имплантации гелия, определенные методом восстановительного плавления в высокочувствительном газоанализаторе модели RHEN-602 фирмы «Leco».

Таблица 4

Содержание водорода в ванадии и сплавах V–Ti, ppm*

Материал	Облучение	
	Обл. He ⁺ при 20 °C + + обл. H ⁺ при 20 °C	Обл. He ⁺ при 650 °C + + обл. H ⁺ при 20 °C
V	13 ⇒	16
V+1%Ti	16 ⇒	18
V+5%Ti	20 ⇒	29
V+10%Ti	18 ⇒	20

* 1 ppm = 10⁻⁴ мас. %.

Как видно, с увеличением содержания Ti до 5% концентрация захваченного водорода возрастает, а в сплаве V–10%Ti вновь снижается в обоих случаях, приведенных в табл. 4 (в образцах, предварительно облученных ионами He⁺ при 20 и 650 °C и дооблученных ионами H⁺). Стрелками в табл. 4 показано направление увеличения содержания водорода: в образцах с предварительно созданной гелиевой пористостью количество удерживаемого водорода немного выше.

Возрастание удержания водорода в сплавах V–Ti с увеличением концентрации титана до 5% вполне объяснимо. Гидрид ванадия диссоциирует при температуре, близкой к комнатной. Следовательно, весь экспериментально определенный водород в ванадии (см. табл. 4)

при комнатной температуре находится в твердом растворе и в комплексах с различными дефектами, созданными предварительным облучением ионами He^+ . С увеличением концентрации Ti до 5 % часть водорода сохраняется и в γ -гидридах титана TiH_2 , поскольку стандартная энтальпия образования гидроксида титана меньше ($-144,4$ кДж/моль), чем гидридов ванадия ($-39,9$ кДж/моль). Это приводит к возрастанию концентрации удерживаемого сплавами водорода.

С увеличением содержания Ti до 10 % количество удерживаемого водорода несколько уменьшается, но остается выше, чем в V и сплаве V-1%Ti. Снижение концентрации водорода в сплаве V-10%Ti объяснить с точки зрения вышеприведенных рассуждений затруднительно, хотя такое аномальное поведение коррелирует с закономерностями, приведенными для сплавов системы V-Ti. Как известно из литературы и показано нами, при относительно небольших концентрациях Ti в сплавах V-Ti образуются двойные связи O-Ti и Ti-V, в которых, по-видимому, титан может присоединять водород, образуя гидриды. При высоких концентрациях Ti двойные связи исчезают и остаются только тройные комплексы V-O-Ti, электронная концентрация в которых, по-видимому, не позволяет присоединять водород. Это может являться причиной снижения концентрации удерживаемого водорода в сплаве V-10%Ti.

При создании газовой пористости облучением ионами He^+ при 650°C внедренный впоследствии при 20°C водород частично удерживается и в гелиевых пузырьках, например, абсорбцией на их поверхности с достаточно высокой энергией связи, что приводит к возрастанию количества удерживаемого водорода (см. табл. 4). Это не противоречит известным данным о том, что гелиевые поры способны удерживать водород.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе совокупности экспериментальных данных по изучению фазового состава, внутреннего трения, микротвердости, гелиевого набухания и термодесорбции имплантированного гелия предложена модель взаимодействия атомов в системе V-O-Ti, обусловленного образованием двойных V-O(N), Ti-O(N) и тройных V-O(N)-Ti связей, определяющее немонокотонное изменение механических свойств и газового набухания в системе V-Ti по мере роста концентрации титана.
2. Впервые на основе результатов изучения внутреннего трения и термодесорбции гелия, имплантированного при комнатной температуре в ванадий, сплавы V-Ti и V-4%Ti-4%Cr, подтверждена возможность существования простых (He_mV_n) и сложных ($\text{He}_m\text{Ti}_k\text{V}_n$) комплексов гелия с вакансиями, определяющих формирование газовой пористости в сплавах и ее зависимость от состава.
3. Впервые установлено, что высокотемпературное (650°C) газовое набухание, как и вакансионное набухание ванадия, снижается при легировании титаном, титаном и хромом, что позволяет использовать результаты настоящего исследования для отбора радиацион-

но-стойких сплавов ванадия, например, V–10%Ti и V–4%Ti–4%Cr, среди исследованных сплавов.

4. Установлено, что при легировании ванадия железом по мере увеличения его концентрации наблюдается увеличение размера гелиевых пузырьков и распухания, что коррелирует с данными по термодесорбции гелия, показывающее облегченное газовыделение.
5. Установлено, что результаты последовательного облучения ванадия и его сплавов ионами He^+ и H^+ зависят от температуры облучения мишеней ионами He^+ . При температуре имплантации He^+ 20 °С имплантация H^+ при 20 °С сопровождается превращением комплексов He_mV_n в газонаполненные пузырьки. При температуре имплантации He^+ 650 °С имплантация H^+ при 20 °С способствует коалесценции гелиевых пузырьков.
6. Установлено, что при последовательном внедрении ионов гелия и водорода при 20 °С увеличение содержания Ti до 5 % приводит к непрерывному возрастанию количества удерживаемого водорода за счет образования гидридов титана. С увеличением содержания Ti до 10 % количество удерживаемого водорода несколько уменьшается, вероятно, за счет того, что электронная плотность в тройных комплексах V–O–Ti не позволяет титану присоединять водород. Создание газовой пористости облучением ионами He^+ при 650 °С приводит к возрастанию количества удерживаемого впоследствии водорода.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Бинюкова С.Ю., Чернов И.И., Калинин Б.А., Тан Све, Стальцов М.С. Особенности поведения гелия в сплавах никеля и аустенитной стали. – В кн.: Труды научной сессии МИФИ-2007, т. 9/ Молекулярная физика, перспективные наукоемкие технологии, новые материалы, наноматериалы, с. 48-49.
2. Чернов И.И., Бинюкова С.Ю., Калинин Б.А., Тан Све, Стальцов М.С. Термодесорбционное исследование поведения гелия в сплавах никеля и аустенитной стали. – В кн.: Тез. докл. V Междунар. Уральского семинара «Радиационная физика металлов и сплавов», 23 февраля-1 марта 2007 г., Снежинск, Россия, 2007, с. 30–32.
3. Бинюкова С.Ю., Чернов И.И., Калинин Б.А., Тан Све, Стальцов М.С. Особенности выделения ионно-внедренного гелия из аустенитных сталей. – В кн.: Тез. 8 Российской конференции по реакторным материалам, г. Димитровград, ФГУП «ГНЦ РФ НИИАР», 21-25 мая 2007 г., с. 149–152.
4. Бинюкова С.Ю., Калинин Б.А., Стальцов М.С., Чернов И.И. Особенности выделения внедренного при разной температуре гелия из реакторных сталей. – В кн.: Труды научной сессии МИФИ-2008, т. 1/ Ядерная энергетика и реакторные материалы, с. 152-153.
5. Бинюкова С.Ю., Калинин Б.А., Стальцов М.С., Чернов И.И. Влияние концентрации гелия и температуры облучения на развитие газовой пористости в сталях. – В кн.: Труды научной сессии МИФИ-2008, т. 1/ Ядерная энергетика. Реакторные материалы, с. 154-155.
6. Калинин Б.А., Стальцов М.С., Тенишев А.В., Чернов И.И. Термодесорбционные исследования поведения газов в металлах, сплавах и соединениях / Лабораторный практикум. М.: МИФИ, 2008. – 23 с.

7. Чернов И.И., Стальцов М.С., Бинюкова С.Ю., Калинин Б.А., Чжи Зин У. Закономерности захвата и выделения гелия в материалах с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками. – Перспективные материалы, 2009, № 4, с. 5–12.
8. Чернов И.И., Стальцов М.С., Бинюкова С.Ю., Калинин Б.А., Чжи Зин У. Влияние температуры облучения и типа кристаллической решетки на захват и выделение гелия. – В сб.: Труды XVII международного совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 31 августа–6 сентября 2009 г., с. 314–328.
9. Мезина О.С., Милешкина О.Ю., Стальцов М.С. Перспективы использования ванадиевых сплавов в реакторе ДЕМО. – В сб.: Аннотации работ 7-ой Курчатовской молодежной научной школы, 10–12 ноября 2009 г., с. 238.
10. Остапенко К.А., Стальцова О.С., Стальцов М.С. Корреляция между физико-механическими свойствами и параметрами термодесорбции и гелиевой пористости в сплавах V–Ti. – В сб.: Аннотации работ 8-ой Курчатовской молодежной научной школы, 22–25 ноября 2010 г., с. 33.
11. Ананьин В.М., Калинин Б.А., Корчагин О.Н., Стальцов М.С., Чернов И.И. Исследование методом внутреннего трения взаимодействия кислорода с титаном в ванадии. – Физика и химия обработки материалов, 2010, № 2, с. 66–70.
12. Стальцов М.С., Чернов И.И., Калинин Б.А., Мезина О.С., Чжи Зин У. Влияние легирования ванадия титаном на гелиевое набухание. – В сб.: Труды XVIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 5–10 июля 2010 г., с. 54–62.
13. Чернов И.И., Стальцов М.С., Калинин Б.А., Чжи Зин У, Бинюкова С.Ю., Агеев В.С., Никитина А.А. Закономерности захвата и выделения гелия в перспективных реакторных сталях ЭК-164, ЭП-450 и ЭП-450 ДУО. – В сб.: Труды XVIII Междунар. совещания «Радиационная физика твердого тела», г. Севастополь, 5–10 июля 2010 г., с. 344–352.
14. Стальцов М.С., Чернов И.И., Калинин Б.А., Бинюкова С.Ю., Чжи Зин У. Влияние углерода и предварительной имплантации гелия в ОЦК и ГЦК материалы на поведение водорода. – В сб.: Тез. докл. IV Междунар. конф. и VI Междунар. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г., с. 79–85.
15. Чернов И.И., Калинин Б.А., Стальцов М.С. Особенности поведения водорода в реакторных материалах. – В сб.: Тез. докл. IV Междунар. конф. и VI Междунар. школы молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами», г. Воронеж, 05–10 июля 2010 г., с. 95–100.
16. Чернов И.И., Стальцов М.С., Калинин Б.А., Мезина О.С., Чжи Зин У, Чернов В.М. Закономерности формирования гелиевой пористости в ванадиевых сплавах в зависимости от химического состава. – Атомная энергия, 2010, т. 109, вып. 3, с. 141–148.
17. Чернов И.И., Калинин Б.А., Бинюкова С.Ю., Стальцов М.С., Чжи Зин У., Мезина О.С. Температурно-дозовые зависимости гелиевого набухания ОЦК и ГЦК реакторных сталей. – В кн.: Труды XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, г. Алушта, 6–11 сентября 2010 г., с. 273–274.
18. Стальцов М.С., Калинин Б.А., Чернов И.И., Чжи Зин У., Мезина О.С., Милешкина О.Ю., Чернов В.М. Влияние легирования на поведение гелия и формирование газовой пористо-

сти в сплавах ванадия. – В кн.: Труды XIX Междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, г. Алушта, 6–11 сентября 2010 г., с. 275–276.