

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ Т-с ДИАГРАММ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Ti-D

Неклюдов И.М., Морозов А.Н.*, Кулиш В.Г.⁽¹⁾

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая 1, Харьков, 61108 Украина,

⁽¹⁾ Харьковский Национальный педагогический университет им. Г.С. Сковороды,
ул. Артема, Харьков, 61029 Украина

* Fax: 38 (044) 335 1740 E-mail: morozov@kipt.kharkov.ua

Введение

Для систем металл-водород следует различать два типа равновесия, обусловленных наличием либо отсутствием обмена водородом, содержащимся в матрице металла, и окружающей его газовой фазе. Первый тип равновесия реализуется при наличии внешнего давления водорода. Варьируя величинами внешнего давления водорода и температуры, можно построить проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура-состав. Как правило, в справочниках приводятся именно такие диаграммы. Следует отметить, что эти диаграммы не во всех случаях, строго говоря, могут быть использованы для определения состава существующих в равновесии фаз. Второй тип равновесия реализуется при низких парциальных давлениях водорода либо при его отсутствии. В этом случае устойчивость фазовых состояний системы металл-водород определяет матрица металла, а сами фазовые состояния системы описываются Т-с диаграммами. В данной работе предлагается способ построения Т-с диаграмм с использованием термодесорбционной спектроскопии на примере системы Ti-D.

Результаты и обсуждения

Методами термодесорбционной спектроскопии (ТДС) и электронографии проведены исследования состояния системы Ti-D в зависимости от дозы (концентрации) внедренного дейтерия [1 - 3]. Исходные (необлученные) пленки титана имели ГПУ структуру с параметрами $a=0.296$ нм и $c=0.469$ нм, характерными для α -Ti. По мере увеличения дозы облучения происходит постепенное изменение кристаллической структуры образца. Структурный переход обусловлен образованием гидрида титана TiD_2 (ГПУ решетка α -Ti преобразуется в ГЦК решетку TiD_2). Появление зародышей гидрида наблюдается уже при дозе $\sim 3 \times 10^{16}$ см⁻² (первые следы дифракционных линий ГЦК решетки). С увеличением дозы (концентрации внедренного дейтерия) происходит возрастание интенсивности дифракционных линий ГЦК решетки (гидрида TiD_2) и уменьшение интенсивности дифракционных

линий ГПУ решетки (α -Ti). При дозе $\sim 1.3 \times 10^{18}$ см⁻² структурный переход α -Ti $\Rightarrow$ TiD_2 полностью завершается. Оценка концентрации внедренного дейтерия в титан показала выполнение стехиометрического соотношения $Ti/D = 1/2$, характерного для гидрида TiD_2 . Плавность перехода ГПУ структуры α -Ti в ГЦК- фазу (TiD_2) с ростом дозы имплантируемого дейтерия и завершение перехода только после достижения стехиометрической концентрации дейтерия свидетельствует о химической природе наблюдаемого структурного перехода.

Анализ спектров термодесорбции дейтерия из титана, представленных на рис. 1, с учетом указанных выше структурных изменений выявил отчетливо выраженную корреляцию между пиками газовой выделения в спектрах и фазовыми переходами в системе Ti-D.

Пик с $T_m \sim 800$ К появляется при распаде гидрида TiD_2 , а пик с $T_m \sim 1100$ К почти точно совпадает с температурой фазового перехода титана α -Ti $\Leftrightarrow$ β -Ti. Как следует из диаграммы состояний системы Ti-H [4] при температурах $T > 1100$ К, водород может находиться в титане только в виде твердого β -раствора. Следовательно, пик с $T_m \approx 1350$ К соответствует распаду твердого раствора дейтерия в β -Ti и обусловлен полным выделением дейтерия в газовую фазу, о чем свидетельствует отсутствие газовой выделения дейтерия за этим пиком при дальнейшем нагреве образца вплоть до плавления. Пик с $T_m \sim 200$ К обусловлен присутствием в мишени компоненты слабосвязанного дейтерия (энергия активации десорбции $E=0.12$ эВ). Пик с $T_m \sim 200$ К появляется и растет с дозой после достижения стехиометрии ат.D/ат.Ti = 2. Вполне логично предположить, что фракция дейтерия, выделяющегося в этом пике, связана с наличием в имплантированном слое сверхстехиометрической концентрации дейтерия, для которой отношение числа атомов дейтерия к числу атомов решетки не превышает значения 2.2.

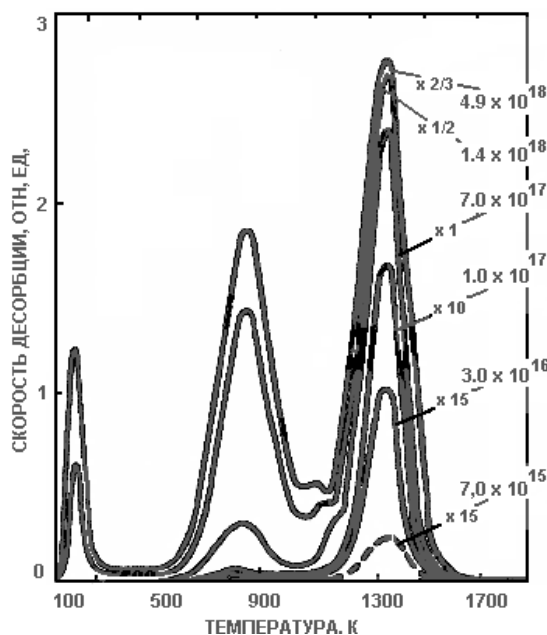


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в массивный Ti при $T_{\text{обл}} \approx 110$ K, полученные для различных доз облучения.

Приняв температуры максимумов пиков в спектрах термодесорбции в качестве верхней границы существования фаз в системе Ti-D, можно указать температурные диапазоны существования фаз системы Ti-D.

- α -Ti(D) – твердый раствор существует до температуры фазового перехода чистого титана $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$ (~ 1100 K). При фазовом переходе часть дейтерия десорбируется из титана, а оставшийся водород растворяется, образуя твердый раствор β -Ti(D).
- γ -Ti(TiD₂) – образуется при температурах ниже 300 K и существует до температуры 600 K.
- β -Ti(D) – твердый раствор образуется при температуре фазового перехода чистого титана $\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$ (~ 1100 K) и распадается при температуре ~ 1350 K. Распад сопровождается полным выделением дейтерия из титана.
- δ – твердый раствор дейтерия в гидриде титана распадается при температуре ~ 200 K.

По результатам оценки температурных диапазонов существования различных фаз построена T-с диаграмма системы Ti-D (см. рис. 2).

Выводы

В работе показана принципиальная возможность построения T-с диаграммы системы Ti-D методом термодесорбционной спектроскопии. К достоинствам этого метода следует отнести возможность определения как общего

количества растворенного газа в металле, так и содержания его в каждой отдельной компоненте (фазе) с установлением температурных диапазонов существования.

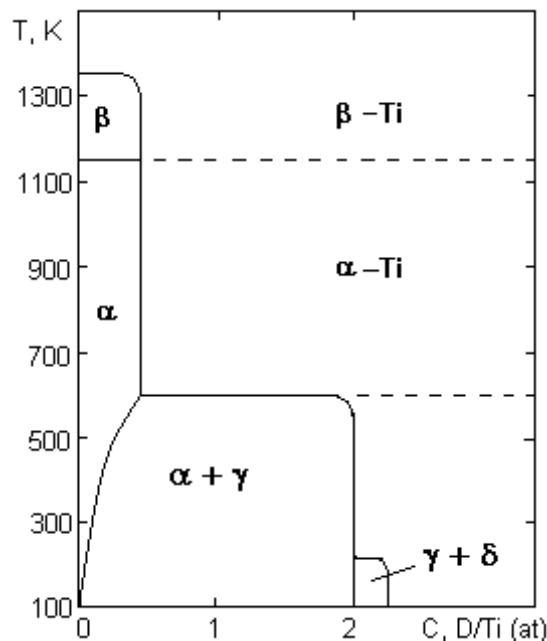


Рис. 2. T-с диаграмма фазового состояния для системы Ti-D.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Украины, проект 02.07/ 206.

Литература

1. Рыбалко В.Ф., Неклюдов И.М., Кулиш В.Г., Пистряк С.В., Морозов А.Н. Термодесорбция ионно-имплантированного дейтерия из тонких пленок и массивных образцов титана. Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» 1992; Выпуск 1/58/ & 2/59/: 59-65.
2. Неклюдов И.М., Морозов А.Н., Воеводин В.Н., Кулиш В.Г. Кинетика структурных превращений в титане при облучении ионами дейтерия и постимплантационных отжигах. Альтернативная энергетика и экология 2004; № 5(13): 5-11.
3. Неклюдов И.М., Морозов А.Н., Кулиш В.Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD. Сборник докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-04», Саров, Россия, 2004; 34-49.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник под ред. Н. П. Лякишева. Том 2. М.: Машиностроение, 1997.