

На правах рукописи



**ВОСТРИКОВ ВЛАДИМИР ГЕННАДЬЕВИЧ**

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА  
В МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ  
ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ ПРОТОНОВ**

Специальность

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в отделе Научно-технической информации Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент  
**Крит Борис Львович**

Официальные оппоненты: **Овчинников Виктор Васильевич**,  
доктор технических наук, профессор,  
АО Российская самолетостроительная корпорация  
«МиГ», начальник лаборатории сварки

**Залавутдинов Ринад Харисович**,  
кандидат физико-математических наук,  
федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
заместитель директора по научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»

Защита диссертации состоится «07» декабря 2017 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой С.В. и по электронной почте [skvorcovasv@mati.ru](mailto:skvorcovasv@mati.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте [https://mai.ru/upload/iblock/8ce/Dissertatsiya\\_Vostrikov.pdf](https://mai.ru/upload/iblock/8ce/Dissertatsiya_Vostrikov.pdf)

Автореферат разослан 20 октября 2017г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Одной из насущных задач современного материаловедения является разработка новых и совершенствование существующих методов элементного анализа веществ. Это необходимо во многих сферах как фундаментальной, так и прикладной науки. Часто встает задача определения содержания водорода в веществах. Водород может входить в состав многих материалов либо в виде части молекулы, либо в качестве легко образующейся примеси, способной даже при низких концентрациях существенно изменить физико-химические свойства вещества. Это делает крайне актуальной задачу мониторинга содержания водорода в различных материалах, как на стадии производства, так и до, после и в процессе эксплуатации изделий.

В настоящее время имеется большое количество технологических задач, требующих целостного и всеобъемлющего изучения водородсодержащих материалов, а также создание покрытий, защищающих от проникновения водорода внутрь конструкционных материалов.

Водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов. Наводороживание приводит к снижению пластичности и трещиностойкости сплавов, а выделение хрупких гидридов в зонах концентрации напряжений может стать причиной разрушения изделий. В качестве примера можно упомянуть об известном явлении водородного охрупчивания сталей. Сходная ситуация имеет место и в случае циркониевых сплавов, которые активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твёрдые растворы и гидриды  $ZrH$  и  $ZrH_2$ . Циркониевые сплавы, благодаря малому сечению поглощения тепловых нейтронов, высокой стойкости к коррозии, хорошим механическим свойствам и лёгкости обработки являются основным конструкционным материалом для элементов активной зоны и тепловыделяющих систем атомных энергетических реакторов. При этом одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода. В реакторостроении в качестве замедлителя в компактных

реакторах и реакторах на быстрых нейтронах, а также материала защиты широко используются титановые сплавы. Интерес к ним в данном случае обусловлен уникально низкой склонностью титана к радиационной активизируемости и ее быстрым спадом (скорость спада радиоактивности титана на порядок выше, чем у сплавов железа). Вместе с тем, функциональные свойства титановых сплавов также во многом определяются количеством содержащегося в них водорода.

С другой стороны, способность различных металлов и сплавов накапливать и хранить водород может быть эффективно использована в водородной энергетике при разработке гидридных аккумуляторов. Перспективными материалами для хранения водорода являются алюминий, магний, титан и углеродные нанотрубки. Возможно применение как порошков гидридов, так и твердых растворов  $-Al_xH_y$ ,  $Mg_xH_y$  и  $Ti_xH_y$  с нанесенными на поверхность защитными покрытиями для предотвращения выхода водорода. Модифицируя поверхность образца, подвергая ее химико-термической, плазменной обработке, проводя микродуговое окисление или нанося различного рода покрытия, можно влиять на поглощение и выделение водорода, а сравнивая характеристики при одних и тех же условиях, делать вывод о действенности того или иного метода обработки.

Во всех перечисленных случаях крайне необходимы неразрушающие методики исследования, которые способны давать информацию о содержании водорода в материалах. Такие методики представляют научный интерес с точки зрения установления общих закономерностей взаимодействия водорода с металлами и сплавами, а также имеют практическое значение для отработки методов регулирования и контроля гидридообразования в конструкционных материалах. Данные о количестве водорода в материалах и способы неразрушающего контроля позволяют оценить время безопасной эксплуатации и создать защитные покрытия для увеличения срока службы изделий.

Для повышения эффективности решения этих задач, в настоящей работе осуществлена разработка новой методики определения содержания водорода, основанной на использовании закономерностей ядерного обратного рассеяния протонов.

**Цель работы** - применение метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов (ЯОР) для исследования водородсодержащих материалов.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработать неразрушающую методику обнаружения и количественной оценки водорода в металлах и сплавах на основе метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов.

2. Провести апробацию методики применительно к исследованиям содержания водорода в поверхностном слое образцов гидрированных титана и циркония.

3. Применить методику для анализа концентрации водорода в покрытиях, сформированных микродуговым оксидированием на поверхности циркония, до и после коррозионных испытаний.

4. Исследовать влияние содержания водорода на свойства твёрдого сплава системы WC-Co, спечённого в атмосфере водорода.

5. Определить радиационный урон водородсодержащим мишеням при использовании данной методики.

#### **Методология и методы исследования.**

Для исследования, помимо метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния и предлагаемой методики на его основе, использовали метод резерфордовского обратного рассеяния. Для независимого сравнения содержания водорода в материалах применяли волюмометрический метод. Исследованные в работе оксидные покрытия получали методом микродугового оксидирования.

#### **Научная новизна работы**

1. С использованием закономерностей ядерного обратного рассеяния протонов энергии 6 – 8 МэВ разработана новая неразрушающая методика определения концентрации водорода в различных материалах и покрытиях на глубинах до 100 мкм с разрешением 1 мкм и погрешностью 5 ат. %. Показано, что разработанная методика не оказывает влияния на содержание водорода в материалах, что позволяет использовать её для анализа содержания водорода в гидридах и диффузии водорода в материалах.

2. Применение методики для определения содержания водорода в спечённом твёрдом сплаве ВК-6 на основе карбида вольфрама впервые позволила обнаружить обратную зависимость понижения микротвердости с ростом концентрации водорода. Это связывается с изменением кристаллической структуры и химических свойств карбида вольфрама.

3. Впервые для высокоточной нормировки спектров ядерного обратного рассеяния предложена идея использования барьерного слоя с заданными параметрами обратного резерфордского рассеяния. Идея апробирована установкой танталовой фольги перед исследуемой мишенью. За счет относительно большой массы ( $M=181$ ), при анализе большинства материалов спектр ЯОР для тантала не накладывается на спектр от исследуемой мишени, что позволяет проводить нормировку спектров для двух образцов на одинаковое количество протонов, направленных на мишень, путем сопоставления количества частиц, рассеянных танталовой фольгой для обоих образцов.

### **Практическая ценность работы.**

Разработанная методика ионно-пучкового анализа содержания водорода в материалах может использоваться при разработке технологий защитных покрытий в области атомной энергетики, а также в области водородной энергетики при разработке систем хранения водорода.

Результаты работы были использованы в ООО «САНА-ТЕК» при отработке режимов проведения микродугового оксидирования. Особенность технологии состояла в необходимости определения регламента формирования керамополимерного МДО-покрытия на рабочих поверхностях деталей торцевых уплотнений узлов авиационной техники в электролитах различного состава. Разработанная методика была использована в ООО «Наномер» для определения коррозионной стойкости циркониевых покрытий.

### **На защиту выносятся следующие положения**

1. Методика анализа наводороженных покрытий с использованием метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 7,5 МэВ. Соответствует пункту 6 паспорта специальности.

2. Результаты исследований покрытий на содержание водорода, полученных методом микродугового оксидирования, после коррозионных испытаний. Соответствует пункту 3 паспорта специальности.

3. Результаты исследований определения содержания водорода в карбиде вольфрама. Соответствует пункту 6 паспорта специальности.

4. Результаты исследований концентрации водорода в наводороженных образцах сплавов титана и циркония. Соответствует пункту 6 паспорта специальности.

**Достоверность основных положений и выводов** обеспечивается использованием современной аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, сравнением с результатами протестированных компьютерных программ моделирования взаимодействия атомных частиц с твердым телом, сравнением и согласием экспериментальных и расчетных данных с литературными, полученными при сопоставимых условиях.

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в проведении экспериментов на установках НИИЯФ МГУ, обработке и анализе полученных данных, разработке методики на основе метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских семинарах и конференциях: Международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, МГУ, Москва, 2005, 2007, 2008, 2011, 2012, 2014гг.; International conference on Nuclear Physics "NUCLEUS 2007, 2012" Fundamental problems of nuclear physics, atomic power engineering and nuclear technologies; IX Курчатовская молодежная научная школа. 2011; XVII Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью "(ВИП-2005), Звенигород; Всероссийская с международным участием научно-технической конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия»2011, 2013 г; 14<sup>th</sup> International Conference on Plasma Surface Engineering. September 15 – 19, 2014 Garmisch-Partenkirchen (Germany).

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 19 работах, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературных источников из 75 наименований. Материал диссертации изложен на 133 машинописных страницах, включая 49 рисунков, 2 таблицы и список сокращений.

## **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая ценность работы.

**В первой главе** в разделах 1.1-1.3 представлен анализ используемых методов исследования водородсодержащих материалов: резерфордовского обратного рассеяния, спектрометрии ядерных реакций, спектрометрии ядер отдачи. Для каждого из рассмотренных экспериментальных методов дано краткое описание теоретической основы и приведены наиболее типичные экспериментальные спектры. В разделах 1.4 и 1.5 рассматривается теоретическая основа метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния и возможности его применения. В разделе 1.6 резюмируются преимущества и недостатки рассмотренных в обзоре методов исследования, производится постановка задачи диссертационного исследования.

**Во второй главе** описаны изучаемые образцы и оборудование, использованное для проведения исследования и изготовления образцов. Приводится алгоритм обработки экспериментальных данных, обсуждаются проблемы интерпретации получаемых данных.

Спектры ядерного обратного рассеяния протонов получали на установках на базе циклотрона НИИЯФ МГУ (энергия пучка протонов до 7.7 МэВ, диаметр пучка 3 мм) и ускорителя Ван-дер-Граафа (Эг-8) НИИЯФ МГУ (энергия пучка протонов до 2.5 МэВ, диаметр пучка 1 мм).

Схема эксперимента обратного рассеяния состоит в следующем: пучок заряженных частиц с определенной энергией  $E_0$  направляется на поверхность



мишени, а рассеявшиеся от ядер мишени частицы попадают в установленный под фиксированным углом детектор. В случае, когда рассеяние произошло на самой поверхности, начальная и конечная энергии связаны между собой кинематическим фактором  $k$ , который зависит от энергии пучка, угла рассеяния и масс ядра и налетающей частицы. Таким образом, детектируя конечную энергию рассеянной частицы под определенным углом при постоянной энергии начального пучка, возможно определить, на ядре какой массы произошел акт рассеяния.

Особенность применения метода спектрометрии ЯОР с  $E_p=7.5$  МэВ заключается в нелинейной зависимости вероятности рассеяния протонов на легких ядрах ( $M<25$ ) от энергии налетающих частиц. Поэтому каждому легкому элементу соответствует индивидуальный сигнал в спектре ЯОР.

При рассеянии на глубине частица теряет энергию не только за счет акта рассеяния, но и ионизационных потерь в веществе. Из-за нелинейной зависимости ионизационных потерь от энергии налетающих частиц прямое извлечение данных о толщине покрытий не представляется возможным. Поэтому анализ спектров проводится путем сопоставления экспериментального и расчетного спектров, создаваемого в программных средах NBS или SIMNRA. Такой программный комплекс был ранее создан в связи с тем, что существовавшие оригинальные и коммерческие пакеты были в основном предназначены для анализа спектров РОР-частиц.

Пакет универсального программного обеспечения “NBS” позволяет проводить элементный послойный анализ с использованием как спектров РОР, так и ЯОР. Пакет программ содержит шесть взаимосвязанных модулей, основным из которых является модуль, генерирующий спектр обратного рассеяния для модельной структуры поверхности. При помощи пакета SIMNRA обработка результатов измерений сводится к подбору такой модельной структуры поверхности, для которой модельный спектр обратного рассеяния наилучшим образом совпадает с экспериментальным спектром. Программный комплекс позволяет рассчитывать и отображать как спектр для полного пробега высокоэнергичных протонов, так и парциальные спектры для отдельных элементов.

Для мониторинга протонного пучка использовали танталовую фольгу толщиной 8 мкм. Использование такой фольги позволило не только осуществлять надежное мониторингирование пучка, но и полностью контролировать величину  $E_0$  в процессе измерений.

Микродуговое оксидирование (МДО) проводилось на установках МДО-100 МАТИ и МДО «МАИ-2». Покрытия наносились в щелочных электролитах на поверхность технически чистых алюминия, циркония и циркониевого сплава Э-110. Испытания коррозионной стойкости МДО-покрытий на сплаве Э-110 проводились в НИЯУ МИФИ в автоклаве с водой при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  и давлении 22 атм при длительности испытаний 240 часов. Наполнение полимерным материалом на основе поли-параксилилена МДО-покрытий на алюминии проводили на технологической установке газофазной депозитной полимеризации (VDP) Института теоретической и прикладной электродинамики РАН.

Определение концентрации водорода в наводороженных поверхностных слоях для построения градуировочных кривых проводились с использованием мишеней из Mg, Al, Ti, стехиометрических гидридов  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{TiH}_2$  и мишеней, полученных путем смешивания в разных пропорциях металлических порошков из Al со стехиометрическим порошком из  $\text{AlH}_3$ , металлического Mg со стехиометрическим порошком  $\text{MgH}_2$  и металлического Ti со стехиометрическим порошком  $\text{TiH}_2$ .

Мишенями также служили образцы технически чистых титана и циркония, насыщенных водородом. Образцы титана и циркония помещали в специальную печь, вакуумировали и насыщали чистым водородом, который получали путем разложения гидроксида титана при температуре  $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ . Образцы гидрировали в засыпке порошка Ti или Zr (в зависимости от материала образца), с целью предотвращения окисления. Величину подачи водорода ограничивали во избежание растрескивания образцов. При охлаждении, чтобы избежать поглощения водорода засыпкой, печь заполняли Ar.

Образцы твердого сплава на основе карбида вольфрама (сплав ВК-6) получали промышленным способом путем спекания при температуре  $1350^{\circ}\text{C}$  в атмосфере водорода.

**Третья глава** посвящена описанию разработанной методики определения содержания водорода в материалах на основе метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов.

Исследование методом спектрометрии ЯОР протонов водородосодержащих материалов отличается от исследования других материалов из-за кинематического запрета на вылет на углы, превышающие  $90^\circ$ , для частиц, рассеявшихся на ядрах водорода. Как следствие, содержание водорода в материале проявляется в спектре ЯОР только в виде уменьшения выхода ЯОР от других элементов, входящих в состав материала. Поэтому, в общем случае, для определения содержания водорода в материале требуется сравнение полученного спектра ЯОР водородосодержащего материала с моделированным спектром этого же водородосодержащего материала. Для этого необходимы «инструментальные» сечения рассеяния протонов на ядрах атомов, входящих в состав исследуемых материалов для вычисления моделированного (теоретического) спектра.

Однако, в ряде интересных на практике случаях, определить содержание водорода возможно из сравнения полученного спектра ЯОР с экспериментальным спектром ЯОР этого же материала, но без содержания водорода. Тогда методика определения содержания водорода в исследуемом материале сводится к построению и последующему использованию градуировочных кривых.

В разделе 3.1 рассмотрен вариант методики, которому необходим исходный ненаводороженный образец. Если обозначить через  $K_1/K_2$ , величину отношения выхода ЯОР для образца ненаводороженного металла к аналогичному выходу ЯОР образца наводороженного металла при условии, что спектры ЯОР отнесены к одному и тому же числу  $N_0$  протонов, падающих на образец, то по этим данным можно построить графики зависимостей величин  $K_1/K_2$  от атомного процентного содержания водорода ( $N_H$ ) в смеси  $K_1/K_2 = K_1/K_2(N_H)$ , для фиксированного значения энергии протонного пучка  $E_0$  и угла рассеяния  $\theta$ . Для построения таких зависимостей необходимо иметь эталонные образцы соединений  $Me_yH_{1-y}$ .

Из-за вкладов резонансных процессов при изменении тормозных

способностей наводороженных слоев происходит несущественный сдвиг положения резонансов и формы спектров могут несколько видоизменятся, но эти сдвиги не влияют на отношение  $K_1/K_2$

В настоящей работе для решения задач, требующих сравнения спектров ЯОР при пересчете на одинаковое количество протонов, направленных на мишень, перед образцами устанавливалась 8 мкм фольга тантала (правый край спектра на рисунке 1). Для использующихся в работе энергий (7.5 МэВ), рассеяние на тантале носит резерфордский характер. За счет большой массы ( $M=181$ ), при анализе большинства материалов спектр тантала не накладывается на спектр от исследуемой мишени, что позволяет проводить нормировку спектров от двух образцов на одинаковое количество частиц, направленных на мишень, путем сопоставления количества частиц, рассеянных фольгой Ta для обоих образцов. Таким образом, установка фольги Ta перед мишенью позволяет проводить высокоточную нормировку спектров, на результат которой наличие водорода в исследуемых материалах не влияет. Кроме того, при прохождении сквозь 8 мкм Ta протоны теряют порядка 350 кэВ. Данное изменение энергии может привести к росту сечений для элементов примесей, расположенных в поверхностном слое материала, что повышает точность их определения. Поэтому проведение измерений для одного материала без и с фольгой Ta позволяет получить более полную информацию об элементном составе поверхности, а также выполнить проверку на наличие водорода в материале при наличии эталонного образца.

Определение концентрации водорода в наводороженных поверхностных слоях проводилась с использованием мишеней из Mg, Al, Ti, стехиометрических гидридов  $MgH_2$ ,  $AlH_3$ ,  $TiH_2$  и мишеней полученных путем смешивания в разных пропорциях металлических порошков Al со стехиометрическим порошком  $AlH_3$ , металлического Mg со стехиометрическим порошком  $MgH_2$  и металлического Ti со стехиометрическим порошком  $TiH_2$ .

На рис. 1 представлены спектры ЯОР для порошков Al,  $AlH_3$  и их смесей в различных пропорциях. Представленные спектры наглядно показывают, как из-за наличия водорода в гидридах Al изменяются спектры ЯОР.

На рис. 2 показан график зависимости величины  $K_1/K_2$  от атомного

процентного содержания водорода в смеси. Этот график можно рассматривать как градуировочную зависимость, с использованием которой на основе анализа спектров ЯОР протонов (измеренных при  $E_0 = 7.5$  МэВ,  $\theta=160^\circ$ ) для систем  $AlH_x$ ,  $MgH_x$  и  $TiH_x$  (если мишень состоит из двух компонент типа  $A_aB_b$ , то вводя стандартные обозначения:  $x=a/b$  формулу состава можно записать как  $AB_x$ ) можно экспрессно и не разрушая образец определить атомное процентное содержание водорода. Это означает, что если процесс наводороживания больших по весу образцов металлических Al, Mg или Ti осуществляется в автоклавах, то в этом же автоклаве можно наводороживать небольшие по размеру металлические пластины. Эти образцы-свидетели можно использовать для определения содержания водорода и тем самым упростить и ускорить технологию получения наводороженных образцов для решения различных задач водородной и ядерной энергетики.

Градуировочные зависимости получены в интервалах 20-75 ат. % для алюминия, 20-65 ат. % для магния и 20-60 ат. % для титана.

С использованием градуировочной зависимости для титана (см. рис.2) проверялась концентрация водорода в образцах титана, со значениями  $TiH_{1.1}$ ,  $TiH_{1.2}$  (отмечено звездочками). Показатели стехиометрии  $x$  гидрированных образцов  $TiH_x$  были предварительно определены разрушающим образец волюмометрическим методом. Значения, полученные методом спектрометрии ЯОР, совпали при учете погрешности в концентрации водорода 5%.

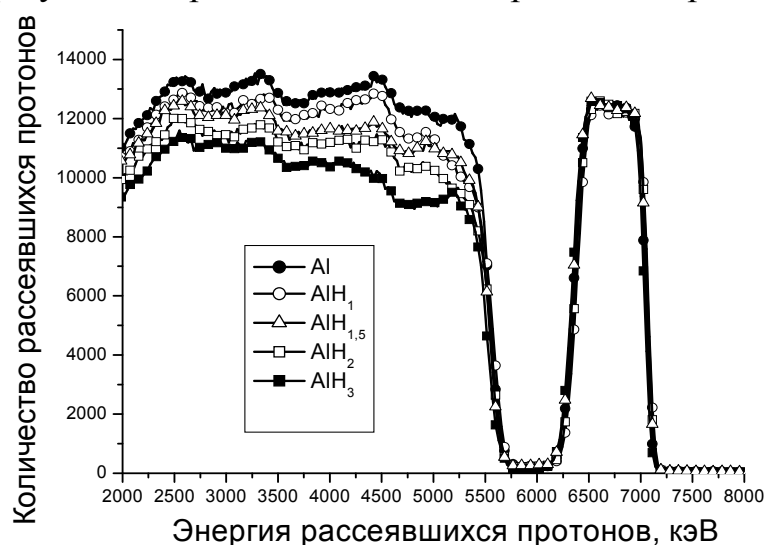


Рис. 1. Спектры ЯОР для образцов из порошка алюминия, гидроксида алюминия, и их смесей.

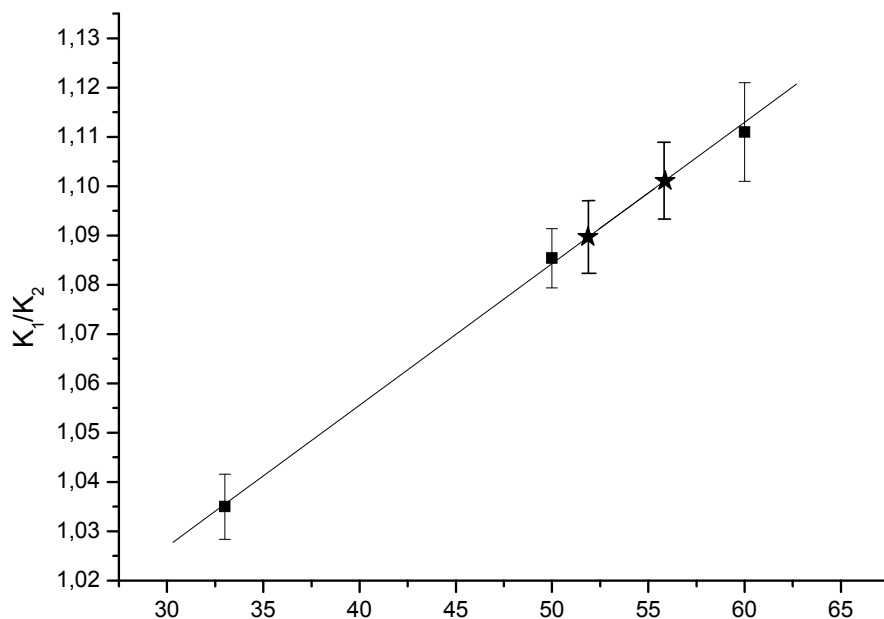


Рис.2. Градуировочная зависимость для титана

В разделе 3.2 рассмотрен вариант методики, который заключается в моделировании спектров ЯОР и пригоден для определения концентрационных профилей распределения водорода на фоне других элементов, входящих в состав различных конструкционных материалов, таких как титан, магний, алюминий, цирконий и др.

Сложный характер спектров ЯОР обусловлен тем, что в формировании спектров ЯОР вносят вклад как процессы упругого (в том числе резонансного) однократного, так и неупругого однократного рассеяния. Эффективное сечение или просто сечение (более полное название поперечное эффективное сечение) определяет вероятность того или иного результата столкновения. Если обозначить через  $\sigma_{Me}(E, \theta)$  энергетическую зависимость сечения такого процесса для угла рассеяния  $\theta$  (такое сечение обычно называют «инструментальным сечением») и учесть, что: в случае двухкомпонентной мишени спектр обратного рассеяния протонов – это суперпозиция спектров обратного рассеяния протонов от ядер атомов, входящих в состав молекул  $Me_1H_1$ -у (где Me – это металл, например Ti и Zr); протоны, взаимодействующие с ядрами водорода, не рассеиваются на угол  $\theta > 90^\circ$  в лабораторной системе отсчета, в отличие от протонов рассеянных на ядрах металлов, и влияние водорода на амплитуду спектра проявляется через

изменение тормозной способности матрицы  $\varepsilon(E)$ , то нетрудно показать, что в этом случае амплитуда энергетического спектра  $Y_{Me_yH1-y}(E_2)$  обратного рассеяния протонов от двухкомпонентной водородсодержащей мишени  $Me_yH1-y$  может быть записана в следующем виде:

$$\tilde{Y}_{Me_yH1-y}(E_0, E_2, \theta) = N_0 d\Omega y \sigma_{Me}(E_1, \theta) \left[ \tilde{\varepsilon}_{Me_y} \right]^{-1} \quad (1),$$

где  $E_0$  энергия протонов циклотронного пучка,  $E_1$  – энергия протонов в точке рассеяния в мишени,  $E_2$  энергия частиц вылетевших из мишени и зарегистрированных детектором,  $d\Omega$  - телесный угол детектора,  $N_0$  - число протонов, падающих на мишень.

$$\text{где } \left[ \tilde{\varepsilon}_{Me_y} \right] = \frac{\tilde{\varepsilon}(E_2^{Me}) \left[ k_{Me} \tilde{\varepsilon}(E_1^{Me}) + p \tilde{\varepsilon}(k_{Me} E_1^{Me}) \right]}{\tilde{\varepsilon}(k_{Me} E_1^{Me})}, \quad (2)$$

Сечение торможения  $\tilde{\varepsilon}$  определяется по правилу Брэгга

$$\tilde{\varepsilon} = y \varepsilon_{Me} + (1-y) \varepsilon_H. \quad (3)$$

Изменение тормозной способности образца после гидрирования приводит к уменьшению амплитуды спектров ЯОР относительно негидрированных образцов, однако формы спектров для исходного образца и образца, насыщенного водородом остаются подобными, что можно объяснить в рамках модели однократного рассеяния, принимая во внимание, что энергетические зависимости сечений торможения  $\varepsilon(E)$  для различных элементов также являются подобными. Для определения значения  $y$ , входящей в формулу химического соединения используется метод итерации. Задавая различные значения  $y$  и используя соотношения (1)-(3) при моделировании экспериментальных спектров ЯОР гидрированных соединений, находится такое значение  $y$ , при котором расчетный спектр совпадает с экспериментальным в пределах погрешности.

Для определения профилей концентрации измеренный спектр ЯОР необходимо сопоставить с вычисленным по формулам расчетным спектром. Для вычислений (моделирования) спектров ЯОР необходимо для большого числа элементов знать энергетические зависимости сечений рассеяния  $\sigma(E)$  в

области энергии протонов  $E \leq E_0$  для тех углов рассеяния, для которых измеряются спектры ЯОР.

В *разделе 3.3* используя закономерности спектров ЯОР для одно- и двухкомпонентных мишеней, определены зависимости  $\sigma = \sigma(E)$  для элементов Mg, Al, Ti (рис.3).

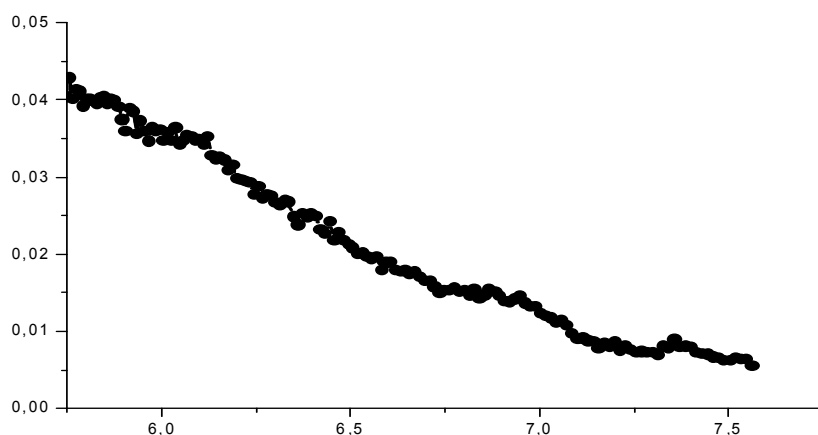


Рис.3. Сечения рассеяния протонов ядрами Ti для энергий  $E < 7,7$  МэВ.

**Четвертая глава** посвящена применению разработанных методик для исследования содержания водорода в различных сплавах и защитных покрытиях. Также изучен возможный радиационный урон при анализе оксидных покрытий, наполненных полимером, и чувствительность при исследовании сорбирующих водород углеродных нанотрубок.

В *разделе 4.1* исследовались три партии гидрированных образцов  $TiH_x$  и  $ZrH_x$  для которого показатель стехиометрии  $x$  определен волнометрическим методом: для двух образцов из титана  $x = 1,2 \pm 0,01$  (1 партия), для 7 образцов из циркония  $x = 1,86 \pm 0,02$  (2 партия) и для других 7 образцов из циркония со значением  $x = 1,80 \pm 0,02$  (3 партия).

Спектры ЯОР представляют собой суперпозицию хорошо разделенных по энергии спектров протонов, рассеянных на тантале и на исследуемой мишени (см. рис.5). Спектр ЯОР, находящийся в высокоэнергетичной области спектра соответствует протонам, рассеянным на танталовой фольге, другая часть соответствует протонам, рассеянным от изучаемой мишени. Для приведения спектров для различных мишеней к одинаковому числу протонов, падающих на мишень, проводили их нормировку по амплитуде спектров для танталовой фольги.



На рис. 4 представлены спектры ЯОР протонов для образца из титана и образца гидрированного титана. Видно, что в высокоэнергетической части спектров (150 – 200 каналы) проявляются максимумы, обусловленные возбуждением уровней составного ядра и изобар-аналоговых состояний. Формы спектров для гидрированных и негидрированных мишеней оказались практически подобными.

Обработка спектров ЯОР с использованием (1-3) позволила установить концентрацию водорода в образцах. Ошибки в определении значений  $x$  зависят от статистической ошибки при измерении величин  $\tilde{Y}_{Me, H_{1-y}}(E_0, E_2, \theta)$  и  $Y_{Me}(E_0, E_2, \theta)$  ( $\sim 1-2\%$ ), от ошибки в определении отношения тормозных способностей, входящих в (3.14), и от ошибки в определении энергии налетающих протонов  $E_0$ . Суммарная среднеквадратичная погрешность в определении значения  $x$  нами оценивается величиной  $\leq 5\%$ .

Из анализа спектров ЯОР, в том числе приведенных на рис. 4 следует, что подобие спектров  $Y_{Me}(E_0, E_2, \theta)$  и  $\tilde{Y}_{Me, H_{1-y}}(E_0, E_2, \theta)$  имеет место, если рассеяние протонов приходится в мишени на глубине  $\geq 5$  мкм.

Измеренные с использованием метода ЯОР значения  $x$  для двух образцов Ti и 14 образцов Zr хорошо согласуются со значениями  $x$  измеренными разрушающим волюмометрическим методом. Величины  $x$ , измеренные двумя методами, для первой партии образцов (TiH<sub>x</sub>) и для третьей партии (ZrH<sub>x</sub>) совпадают в пределах погрешности. Для 5 образцов ZrH<sub>x</sub> из второй партии волюмометрический метод дает несколько большие (в пределах 5%) значения  $x$ . Расхождения могут быть связаны с тем, что волюмометрический метод дает усредненное по объему образца значение  $x$ , тогда как метод обратного рассеяния дает профиль концентрации водорода в поверхностном слое толщиной около 100 мкм.

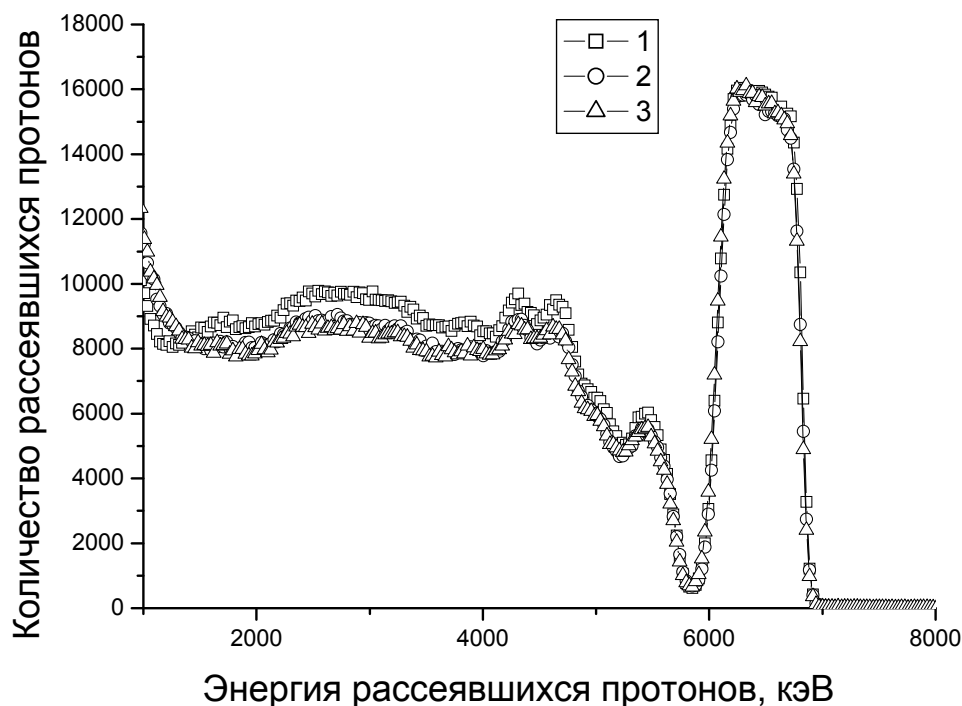


Рис. 4. Спектры ЯОП протонов энергии 7.6 МэВ для исходного (1) и двух гидрированных образцов титана (2,3).

В разделе 4.2 исследовалось содержания водорода в образцах из сплава ВК-6, которые производились промышленным способом путем спекания при стандартных условиях в атмосфере водорода при температуре 1350 °С. Режим спекания одинаков, образцы отобраны из разных точек объема. В силу относительно больших объемов спекаемого порошка содержание водорода в различных образцах может сильно различаться.

Как видно из рис. 5, наибольшее содержание водорода характеризуется наибольшей т.н. «просадкой» относительно эталонного образца. Для нормировки и мониторинга перед образцом размещалась танталовая фольга толщиной 8 мкм. В ходе моделирования было установлено, что спектр исходного образца соответствует составу: W (49.5 ат.%), С(48.5 ат.%), Со(2 ат.%). Форму спектра остальных образцов удалось объяснить высокой концентрацией примесей водорода без изменения относительного содержания других элементов, применяя методики, разработанные ранее.

Из рис. 5 видно спектры наводороженных образцов имеют т.н. «просадку»

относительно исходного, что согласуется с теорией и позволяет вычислять концентрацию водород с помощью моделирования.



Рис. 5 Спектры ЯОП для образцов № 1, 2, 3 и исходного ненаводороженного образца. Образцы № 1, 2, 3 отобраны из разных точек объема и в силу больших объемов спекаемого порошка содержание водорода в данных образцах различно.

Исследования показали, что в результате обработки относительная концентрация W, C и Co осталась неизменной. Для содержания водорода в образцах были получены следующие данные (с точностью до 5 ат.%):

№ образца	1	2	3	4	6	6
H (ат. %)	31	29	26	37	8	23
Микротвердость (кг/мм <sup>2</sup> )	1838	2140	2257	1660	2392	2197

Обнаруженная обратная зависимость снижения микротвердости при повышении концентрации водорода может быть связана с изменением кристаллической структуры и химических свойств карбида вольфрама.

В разделе 4.3 приведены данные исследования характеристик (состава,

толщины, наличия примесей) модифицированных с помощью микродугового оксидирования слоев на поверхности циркониевых изделий после коррозионных испытаний. Компьютерный анализ спектров ЯОР образцов без использования и с использованием процедуры наводораживания позволил сделать заключение о том, что  $ZrO_2$  слои на поверхности циркониевых изделий служат препятствием проникновению водорода из водной среды в автоклавных условиях испытаний.

В *разделе 4.4* описано влияние радиационного урона при анализе оксидных покрытий, наполненных полимером. Серьезный недостаток применения ядерно-физических методов анализа для обнаружения водорода связан с радиационным уроном. Основным его проявлением является изменение профиля концентрации водорода при облучении образца пучками ионов (в данной работе – протонов). Для оценки радиационного урона, вызванного протонами с энергией  $E_p=7.5$  МэВ проводилось сканирование МДО-покрытия с полимерным наполнением по поверхности с шагом 4 мм, что обеспечивает анализ независимых областей покрытия, так как диаметр пучка составляет 3 мм. Центр мишени подвергался облучению пучками протонов с  $E_p=7.5$  МэВ в течение 300 минут, и взятая для сравнения точка со смещением в 4 мм облучалась 30 минут. Полная идентичность полученных спектров говорит об отсутствии освобождения водорода из поли-параксилилена. Проведенное исследование позволяет сделать вывод о неразрушающей природе предложенного метода относительно водорода, что позволяет применять методику на его основе для измерения профиля концентрации водорода с большим флюэнсом.

В *разделе 4.5* исследована чувствительность разработанной методики ЯОР при анализе сорбирующих водород углеродных нанотрубок. В 2013 г. группой профессора Ткаля Е.В. была предложена теоретическая модель особых нанотрубок на основе углерода ( $C_4B_2H_6Li_6$ ), которые могут стать основой для разработки новых материалов, обладающих уникальными свойствами по связыванию молекулярного водорода. Одна нанотрубка способна захватывать до 12 молекул водорода

Как видно из рис. 6, в зависимости от количества водорода

сорбированного водорода форма спектра не меняется, однако видна существенная просадка, составляющая от 10 до 45%, что позволяет с уверенностью говорить о высокой чувствительности метода ЯОР (5 ат.%) к водороду в случае исследования данного типа соединений, что позволяет говорить о перспективности его применения.

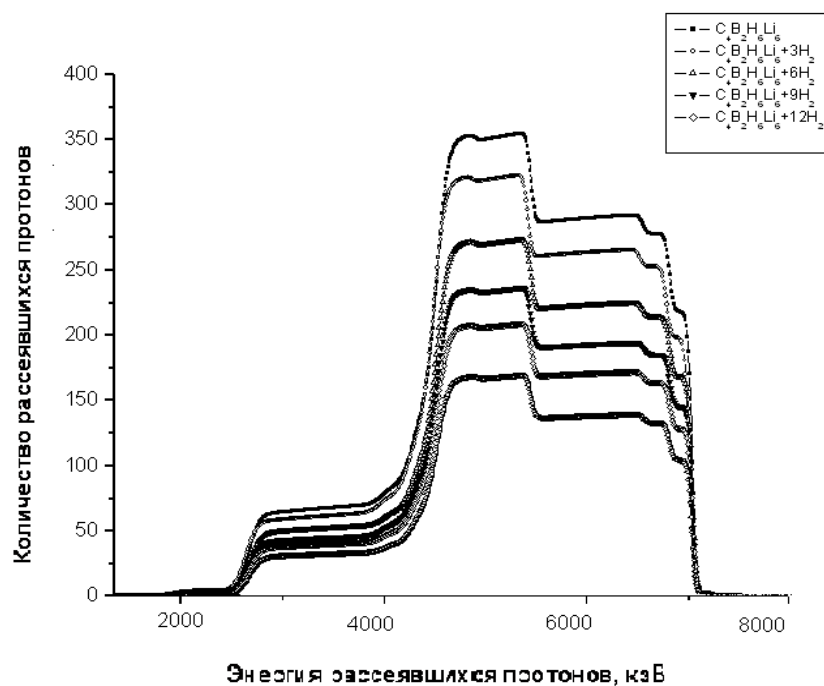


Рис 6. Модельный спектр выхода ЯОР для углеродных нанотрубок для различного количества захваченного водорода.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработана методика на основе метода ЯОР протонов для определения концентрации водорода в различных материалах и покрытиях на глубинах до 100 мкм с разрешением 1 мкм и погрешностью 5 ат. %.
2. Измерены спектры ЯОР для образцов из порошков Mg, Al, Ti, гидридов  $MgH_2$ ,  $AlH_3$ ,  $TiH_2$ , смеси порошков Mg и  $MgH_2$ , Al и  $AlH_3$ , Ti и  $TiH_2$  имеющих различное содержание водорода. Анализ измеренных спектров позволил построить соответствующие градуировочные зависимости  $K_1/K_2 = K_1/K_2(H)$ .
3. Измерены спектры ЯОР для образцов Zr и наводороженных образцов, построена градуировочная зависимость  $K_1/K_2 = K_1/K_2(H)$ .

4. С использованием разработанной методики и градуировочных зависимостей экспрессно и неразрушающим способом было измерено содержание водорода в наводороженных поверхностных слоях Ti.
5. Проведен анализ применимости разработанной методики для исследования концентраций водорода в материалах. Компьютерный анализ спектров ЯОР образцов без использования и с использованием процедуры наводороживания позволил сделать заключение о том, что ZrO<sub>2</sub> слои на поверхности циркониевых изделий служат препятствием проникновению водорода из водной среды в автоклавных условиях испытаний.
6. Показано, что метод спектрометрии ЯОР позволяет определять содержание водорода в поверхностном слое твёрдого сплава WC-Co толщиной до 100 мкм. Обнаружена корреляция между концентрацией водорода в образцах с величиной микротвердости сплава.
7. Экспериментально доказан неразрушающий характер предложенного метода, что позволяет применять его для контроля содержания водорода в гидридах в течение продолжительного времени.
8. Продемонстрирована высокая эффективность метода ЯОР протонов для исследования сорбирующих водород нанотрубок на основе углерода, что позволяет говорить о перспективности использования данного метода для фундаментальных исследований в области разработки новых материалов для водородной энергетики.

Основные положения и результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Борисов А.М., Востриков В.Г., Куликаускас В.С., Романовский Е.А., Серков М.В. Влияние водорода в материалах на энергетические спектры обратно рассеянных протонов // Известия РАН. Серия физическая. — 2006. — Т. 70, № 8. — С. 1210–1212.
2. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. Использование закономерностей ядерного обратного рассеяния протонов для анализа водорода в поверхностном слое материалов // Известия Российской

академии наук. Серия физическая. — 2008. — Т. 72, № 7. — С. 1028–1030.

3. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов // Ядерная физика. — 2009. — Т. 72, № 10. — С. 1721–1729.

4. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.И., Куликаускас В.С., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Тюрин В.Н. Исследование покрытий на циркониевом сплаве, полученных методом микродугового оксидирования, с использованием спектрометрии резерфордовского и ядерного обратного рассеяния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 5 (2013), 42–46.

5. Аникин В.А., Борисов А.М., Востриков В.Г., Гусев А.В., Крит Б.Л., Маилян К.А., Романовский Е.А., Чудинов Д.Б., Ткаченко Н.В. Исследование структуры керамополимерных функциональных покрытий с использованием спектрометрии ядерного обратного рассеяния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015, №. 3, С.11-14.

