

Научно-исследовательский институт ядерной физики
имени Д.В.Скобельцына Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.Ломоносова»

На правах рукописи



Востриков Владимир Геннадьевич

**Разработка методики определения содержания водорода в материалах
с использованием закономерностей ядерного обратного рассеяния
протонов**

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
профессор, д.т.н. Крит Б.Л.

Москва – 2017

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ЯОР	Ядерное обратное рассеяние
РОР	Резерфордское обратное рассеяние
ОР	Обратное рассеяние
МДО	Микродуговое оксидирование
ERDA	Метод ядер отдачи
ЯР	Метод ядерных реакций

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аннотация.....	5
Введение.....	6
1. Методы анализа содержания легких элементов в материалах.....	13
1.1. Метод резерфордовского обратного рассеяния.....	16
1.2. Метод спектрометрии ядерных реакций.....	21
1.3. Спектрометрия ядер отдачи	24
1.4. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния.....	30
1.5. Возможности применения спектрометрии ЯОР.....	40
1.6. Выводы по главе 1.....	47
2. Оборудование и методы, использованные для проведения исследования и изготовления образцов. Исследуемые образцы.....	48
2.1. Экспериментальная установка на базе 120 см циклотрона НИИЯФ МГУ, методика измерения спектров ЯОР протонов и программное обеспечение.....	48
2.2. Экспериментальная установка на базе ускорителя Ван-дер-Граафа НИИЯФ МГУ.....	54
2.3. Метод микродугового оксидирования.....	57
2.4. Исследуемые образцы.....	62
3. Описание разработанной методики.....	64
3.1. Вариант методики: сравнение с эталоном без водорода.....	66
3.2. Вариант методики: сравнение с модельным спектром	76
3.3. Определение сечений для некоторых элементов	80
4. Практическое применение разработанной методики анализа.....	86
4.1. Определение содержания водорода в сплавах титана и циркония.....	86

4.2. Определение содержания водорода в карбиде вольфрама.....	90
4.3. Анализ защитных покрытий	95
4.4. Исследование радиационного урона при анализе оксидных покрытий, наполненных полимером.....	108
4.5. Анализ чувствительности разработанной методики ЯОР при исследовании сорбирующих водород углеродных нанотрубок	113
Заключение.....	115
Литература.....	117

АННОТАЦИЯ

Представлен анализ методов исследования содержания водорода в материалах. Создана и апробирована комплексная методика измерения профиля концентраций водорода на основе метода ядерного обратного рассеяния. В результате выполненных исследований решены следующие задачи:

- разработана методика на основе метода ЯОР протонов для обнаружения водорода в твердых мишенях с разрешением по глубине от 1 мкм до 100 мкм при концентрации водорода от 20 ат% и выше, с точностью ~ 5%;
- построены соответствующие градуировочные зависимости $K_1/K_2 = K_1/K_2(H)$ для Mg, Al, Ti, Zr;
- определено содержание водорода в наводороженных поверхностных слоях Ti;
- определено содержание водорода в карбиде вольфрама;
- исследован радиационный урон разработанной методики;
- проанализирована чувствительность разработанной методики ЯОР для исследования сорбирующих водород углеродных нанотрубок.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературных источников из 75 наименований. Материал диссертации изложен на 134 машинописных страницах, включая 49 рисунков, 2 таблицы и список сокращений.

Ключевые слова: Закономерности ядерного обратного рассеяния протонов, обратное резерфордское рассеяние, неразрушающая методика анализа, водород в материалах, защитные покрытия, гидриды металлов, карбид вольфрама.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одной из основных задач современного материаловедения является разработка новых и совершенствование существующих методов элементного анализа вещества. Это необходимо во многих сферах как фундаментальной, так и прикладной науки. Часто встает задача определения содержания водорода в веществах [1]. Водород — самый распространенный элемент во Вселенной и второй по распространенности на Земле (~17 ат.%) и входит в том или ином виде в состав многих веществ, и как часть самой молекулы, и как легко образующаяся примесь, способная даже при низких концентрациях существенно изменить физико-химические свойства вещества, что делает крайне актуальной задачу мониторинга содержания водорода, как при производстве, так и после продолжительной эксплуатации различных материалов.

Водородное направление в настоящее время вызывает большой прикладной интерес, так как имеется большое количество технологических задач требующих целостного и всеобъемлющего изучения водородсодержащих материалов, а также создание покрытий защищающих от проникновения водорода внутрь конструкционных материалов [1]. Проблема водорода в металлах и сплавах постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме из года в год растет. 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, приводящих к разрушению изделий. К наиболее важным относится водородное охрупчивание конструкционных материалов ядерных реакторов и воздействие дейтерий-тритиевой плазмы на стенки термоядерного реактора [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 [3]. Одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода. Все изделия после изготовления имеют технологические дефекты, обусловленные способом производства и допускаемые Техническими условиями, которым эти изделия должны удовлетворять, а также дефекты, возникающие в процессе эксплуатации изделий в реакторе. В вершине дефекта образуются напряжения. Также в изделиях после изготовления могут сохраняться остаточные напряжения, достигающие в определенных участках этих изделий значительных величин. Кроме того, изделия активной зоны в процессе работы в реакторе испытывают воздействие различных эксплуатационных напряжений. Наводороживание приводит к снижению пластичности и трещиностойкости сплавов, а выделение хрупких гидридов в зонах концентрации напряжений может стать причиной разрушения изделий. Циркониевые сплавы активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твёрдый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 .

В реакторостроении также используются титановые сплавы в качестве замедлителя в компактных реакторах и реакторах на быстрых нейтронах, а также материала защиты. Принципиально лучшие ядерные свойства сплавов на основе титана обусловлены уникально низкой склонностью титана к радиационной активированности и ее быстрым спадом (скорость спада радиоактивности титана на порядок выше, чем у железа).

Монокарбид вольфрама является главной составной частью подавляющего большинства твёрдых сплавов, выпускаемых промышленностью в нашей стране и за рубежом. Объясняется этот факт уникальными свойствами WC: сочетанием высокой твёрдости с высокой пластичностью.

Данные о количестве водорода в материалах и способы неразрушающего контроля позволят оценить время безопасной эксплуатации и создать защитные покрытия для увеличения срока службы изделий.

Различные металлы и сплавы способны накапливать и хранить водород, что актуально в современных проблемах водородной энергетики. Перспективными материалами для долговременного хранения водорода являются алюминий, магний, титан и углеродные нанотрубки [4]. Возможно как применение порошков гидридов, так и твердых расплавов 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 оксидирование или нанося различного рода покрытия, можно влиять на поглощение и выделение водорода, а сравнивая характеристики при одних и тех же условиях, делать вывод об эффективности метода обработки. Поэтому необходимы неразрушающие методики исследования, которые способны изучать модифицируемые поверхности водородосодержащих материалов. 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 снижения вероятности гидридообразования в конструкционных материалах.

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

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

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

2. Определить концентрации водорода в поверхностном слое образцов гидрированных титана и циркония.

3. Определить концентрацию водорода в покрытиях, сформированных микродуговым оксидированием на поверхности циркония, до и после коррозионных испытаний.

4. Исследовать влияние процесса спекания карбида вольфрама в атмосфере водорода на неравномерное содержание водорода в образцах.

5. Определить радиационный урон водородосодержащим 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 использовался волюмометрический метод. В работе исследовали оксидные покрытия, полученные методами микродугового оксидирования.

Научная новизна работы

1. С использованием закономерностей ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 6 – 8 МэВ разработана неразрушающая методика для определения концентрации водорода в различных материалах и покрытиях с разрешением по глубине от 1 мкм до 100 мкм с 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 позволила впервые обнаружить обратную зависимость понижения микротвердости с повышением 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 резерфордовского 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

Результаты работы были использованы в ООО «САНА-ТЕК» при отработке оптимальных 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 с параметрами, соответствующими техническому заданию на изделия УТП 22.03.01 и Tag. Deublun 2412-115.010. Также разработанные методики были использованы в ООО «Наномер» для определения коррозионной стойкости циркониевых покрытий. 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.

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, полученных из чистых 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 тестированных 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 и разработке методики на основе метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 13 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; Межвузовская научная школа молодых специалистов " Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" 2012 года. — МГУ Москва.

Публикации. Основные результаты работы изложены в [5-23]. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК.

1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ.

В данный момент существуют десятки методов элементного анализа, которые в общем случае можно подразделить на две основные группы: физико-химические и спектроскопические. К первой группе относится, например, широко распространенный гравиметрический метод или весовой анализ, основанный на измерении массы определяемого компонента, выделенном в виде веществ определённого состава.

При выполнении весовых измерений определяемый компонент смеси, или составную часть (элемент, ион) вещества количественно связывают в такое химическое соединение, в виде которого она может быть выделена и взвешена, со строго определённым составом, то есть точно выражаться химической формулой, и оно не должно содержать каких-либо посторонних примесей. Применяется крайне редко и в данный момент является эталоном для проверки других, более сложных методов [24].

Титриметрический анализ или титрование - метод количественного/массового анализа, основанный на измерении объёма раствора реактива точно известной концентрации, расходуемого для реакции с определяемым веществом [25].

Электрохимический анализ — группа методов, основанных на эффекте электролиза, при помощи которого из растворов выделяются искомые вещества, которые затем анализируются другими методами [26]. И многие другие перечисленные методы и их модификации как правило очень точны, но их общим недостатком является необходимость частичного или полного разрушения образца и невозможность определения профиля распределения веществ по глубине, что делает их неприменимыми для задач, стоящих перед данной работой. В следствие этого требуются другие, спектрометрические методы элементного анализа. Однако многие широко распространенные методы атомной физики, такие как рентгенофлуоресцентный анализ, оже-спектроскопия, мёссбауэрская спектроскопия [27] и др. неприменимы для

регистрации водорода, поэтому для поиска достаточно точного неразрушающего способа определения водорода наиболее эффективным представляется использование ядерно-физических методов, основанных на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации. Обладая высокой чувствительностью, данные методы, однако, не дают возможности изучения профиля распределения вещества по глубине. Тем же недостатком страдают методы рентгеновской дифракции — методы определения по уширению пиков рентгеновской дифракции в сравнении с линиями эталонов, для определения элементного и фазового состава анализируемого материала, а так же метод эмиссии рентгеновского излучения, индуцированного протонами.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса — резонансное поглощение электромагнитной энергии, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер во внешнем магнитном поле. Физические основы спектроскопии ядерного магнитного резонанса определяются магнитными свойствами атомных ядер. Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем приводит, в соответствии с правилами квантовой механики, к диаграмме ядерных энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь некоторые дискретные значения E_i — так называемые собственные значения. Этим собственным значениям энергии соответствуют собственные состояния — те состояния, в которых только и может находиться элементарная частица. Они также называются стационарными состояниями. С помощью высокочастотного генератора можно вызвать переходы между собственными состояниями на диаграмме энергетических уровней. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию, или так называемый резонансный сигнал. Этим способом можно получить спектр соединения, содержащего атомы с ненулевыми ядерными магнитными моментами, однако его чувствительность по сравнению с другими методами не очень велика.

Требованиям неразрушения образца и достаточным разрешением по глубине обладают несколько физических методов, такие как: анализ ядерных реакций, обладающий высокой чувствительностью и точностью; метод ядерной отдачи (ERDA), позволяющий с высокой точностью детектировать легкие элементы; спектрометрия Резерфордского обратного рассеяния, позволяющая определять распределение элементов в покрытии по глубине.

1.1. Метод резерфордовского обратного рассеяния

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) получил широкое распространение для разнообразных исследований в области физики поверхности твёрдого тела благодаря эффективности и универсальности. Существует множество работ и монографий, посвящённых как общим вопросам использования метода РОР в обширной области прикладных задач, так и особенностям его применения в уникальных условиях, требующих переделки базовой установки дополнительными исследовательскими методами. РОР основан на кулоновском взаимодействии ускоренной заряженной частицы с атомами изучаемого вещества. Разные химические элементы мишени, обладая различным кинематическим откликом на воздействующие бомбардирующие ионы, позволяют проводить элементный и количественный анализ приповерхностных слоёв вплоть до микронных толщин. Схема эксперимента для анализа методом РОР представлена на рис. 1.1.

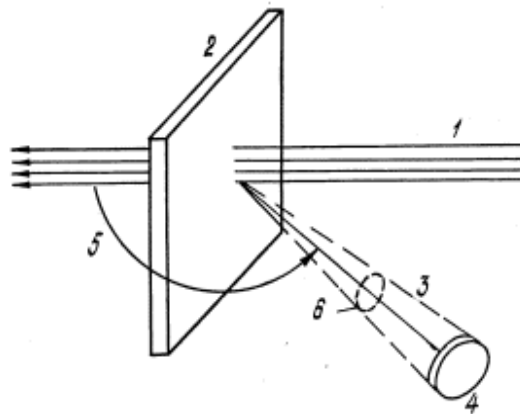


Рис.1.1. Упрощенная схема эксперимента по рассеянию.

Пучок ускоренных заряженных частиц (1) с массой M_1 , порядковым номером в периодической таблице химических элементов Д. И. Менделеева Z_1 и энергией E_0 падает на поверхность объекта исследования (2), находящегося под вакуумом, масса и порядковый номер атомов которой M_2 и

Z_2 . Часть ионов в пучке рассеивается на атомах мишени (3) на большие углы Θ (5), что приводит к их выходу из мишени. Регистрируется количество ионов, покинувших мишень в пределах телесного угла $d\Omega$ (6), определяемого входным отверстием детектора (4), а также их энергия.

В методе POP в качестве анализирующих частиц применяются ионы водорода или гелия, ускоренные до энергий 1-10 МэВ. При упругом рассеянии налетающего иона на неподвижном атоме мишени происходит перераспределение кинетической энергии между частицами, что приводит к замедлению налетающего иона. Энергия иона после столкновения с атомом поверхности мишени $K_{M_2}E_0$ определяется начальной энергией E_0 и кинематическим фактором рассеяния K_{M_2} , который зависит от соотношения масс M_1 и M_2 и от угла рассеяния Θ согласно формуле:

$$K_{M_2} = \left[\frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2(\Theta) + \left(\frac{M_1}{M_2}\right) \cos(\Theta)}}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right]^2 \quad (1.1)$$

Очень часто мишень имеет более сложный состав и содержит несколько элементов с различной атомной массой (M_1, M_2, \dots). В этом случае для определения элементного состава образца необходимо добиться наибольшего расхождения в энергиях зафиксированных детектором ионов, рассеянных на разных типах атомов. Наилучшее разрешение по элементам достигается при угле рассеяния Θ близком к 180° и при массе анализирующей частицы M_1 , близкой к M_2 и M_3 .

Классическая формула Резерфорда для дифференциального сечения рассеяния на кулоновском потенциале в лабораторной системе координат хорошо описывает обратное рассеяние анализирующих ионов на покоящихся атомах мишени:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \sin^2(\Theta)} \right)^2 \frac{\left(\cos(\Theta) + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2(\Theta)} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2 \sin^2(\Theta)}}, \quad (1.2)$$

где e – заряд электрона, E – энергия налетающей частицы. Как видим из формулы, сечение рассеяния зависит только от полярного угла рассеяния и не зависит от азимутального угла. Однако, выход рассеянных ионов из твёрдотельной мишени имеет более сложную угловую зависимость, в которой необходимо учитывать не только угол рассеяния, но и ориентацию поверхности образца относительно падающего пучка.

Поскольку сечение определяется зарядом ядра-мишени и ядра-иона, и сечения рассеяния для различных элементов хорошо известны, то не требуется использование эталонных образцов. Поэтому РОР считается абсолютным методом.

Рассмотрим, как с помощью обратного рассеяния или ядерных реакций можно определить зависимости концентраций элементов от глубины образца. Шкала глубины определяется энергетическими потерями dE/dx ионов (H^+ , d^+ и He^+) с энергиями 0,5 – 5 МэВ при их прохождении сквозь твердое тело (рис. 1.2). Энергетическому спектру регистрируемых частиц можно однозначно сопоставить шкалу глубины так как потери энергии прямо пропорциональны пройденной ионами толщине вещества. Выход обратно рассеянных частиц или продуктов реакции пропорционален соответствующим сечениям рассеяния или реакции. Таким образом, получаем, что зная потери энергии и сечения взаимодействий, можно найти зависимость элементного состава от глубины.

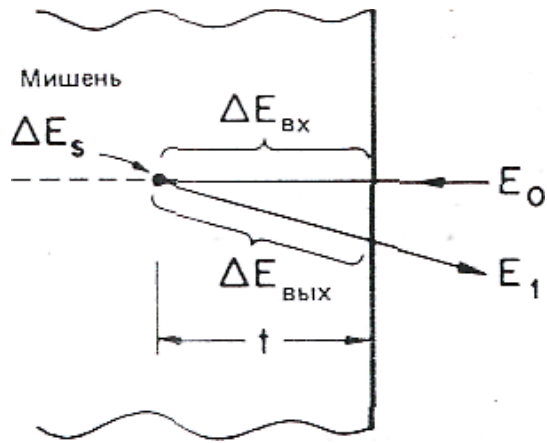


Рис. 1.2. Слагаемые потерь энергии для частицы, рассеивающейся на глубине t : потери энергии $\Delta E_{\text{вх}}$ в результате электронного торможения на траектории входа в вещество; уменьшение энергии ΔE_s на отдачу при упругом рассеянии; потери энергии $\Delta E_{\text{вых}}$ в результате электронного торможения на траектории выхода из вещества. Конечная энергия частицы равна $E_1 = E_0 - \Delta E_{\text{вх}} - \Delta E_s - \Delta E_{\text{вых}}$

$$\Delta E_{\text{вх}} \cong \overline{\frac{dE}{dx}} \Big|_{E_0} * t$$

$$E_t = E_0 - \Delta E_{\text{вх}}$$

$$\Delta E_s = (1 - K)E_t$$

$$\Delta E_{\text{вых}} \cong \frac{dE}{dx} \Big|_{E_1} * \frac{t}{\cos \theta}$$

При проникновении в твердое тело, ионы анализирующего пучка, обычно используются ионы гелия с энергией порядка мегаэлектронвольт, теряют энергию вдоль траектории движения со скоростью dE/dx . Величина dE/dx принимает значения от 30 до 60 эВ/А в зависимости от тормозной способности исследуемого покрытия. Полная потеря энергии ΔE для иона, достигшего глубины t , с хорошей степенью точности пропорциональна t , что может быть записано выражением:

$$\Delta E_{\text{вх}} = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx \cong \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}} * t, \quad (1.3)$$

где $(dE/dx)|_{\text{вх}}$ вычисляется для некоторой средней энергии между начальной энергией E_0 и $E_0 - t * (dE/dx)$. Таким образом анализирующий ион на глубине t имеет энергию

$$E(t) = E_0 - t * dE/dx|_{\text{вх}}. \quad (1.4)$$

На глубине t анализирующий ион испытывает столкновение и рассеяния на большой угол, энергия анализирующего иона при этом становится равной $KE(t)$, где K — кинематический фактор. Изменив направление движения,

анализирующий ион продолжает тормозиться на всем протяжении до наружной поверхности, где уже обладает энергией

$$E_1(t) = KE(t) - \frac{t}{|\cos \theta|} * \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вых}} = -t \left(K \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вых}} \right) + KE_0 \quad , (1.5)$$

где θ — угол рассеяния. Таким образом, ширина ΔE энергетического спектра анализирующих ионов, обратно рассеянных пленкой толщиной Δt , равна

$$\Delta E = \Delta t \left(K \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \frac{dE}{dx} \Big|_{\text{вых}} \right) = \Delta t [S] \quad . \quad (1.6)$$

Индексы "вх" и "вых" указывают энергии, при которых вычисляется производная dE/dx , а величину $[S]$ часто называют коэффициентом энергетических потерь обратного рассеяния.

Важное предположение о постоянстве величины dE/dx вдоль траекторий, направленных как в глубь, так и наружу образца, приводит к линейному соотношению между шириной сигнала ΔE и глубиной t , на которой происходит рассеяние [28,29].

Однако данный метод обладают определенными недостатками, в основном он позволяют анализировать содержание элементов на малых толщинах порядка нескольких мкм, что обычно не достаточно для изучения технологических покрытий.

1.2. Метод спектрометрии ядерных реакций

Распределение и количество водорода вблизи поверхности для твердых тел вызывает интерес для очень большого количества научных и технических аспектов. Ядерные реакции (ЯР) используются в элементном анализе для определения легких элементов в твердых телах, и представляют собой экспрессный неразрушающий метод исследования поверхностных и приповерхностных слоев материалов, дополняющий метод РОР.

Метод спектрометрии ЯР используется главным образом для определения содержания элементов с малым атомным номером от изотопов водорода до кремния. Практически для всех изотопов этих элементов при облучении протонами и дейтронами с энергией от 0,5 до 3,5 МэВ происходят ядерные реакции: (p,α) , $(p,\alpha\gamma)$, (d,p) , (d,α) , (p,γ) .

При этих энергиях налетающих ионов ядерные реакции с изотопами средних и тяжелых элементов затруднены из-за наличия кулоновского барьера ядра, поэтому метод чрезвычайно чувствителен к изотопам элементов с малым атомным номером: H, Li, B, C, N, O, F, Al, Si в пленках и в объемных образцах, состоящих из атомов с большим атомным номером.

При использовании выбранной для анализа ядерной реакции идентификация элемента осуществляется по типу и энергии частиц, возникающих в результате ядерного взаимодействия иона пучка с одним из изотопов элемента, т.е. метод также чувствителен к изотопному составу.

От упруго рассеянных на образце ионов пучка, число которых в 10^3 – 10^4 раз превышает количество продуктов реакции, можно избавиться с помощью установленного перед детектором поглотителя, который полностью поглощает рассеянные ионы пучка и пропускает заряженные продукты реакции, поскольку обычно эти частицы (протоны или α -частицы) имеют энергии, значительно большие, чем рассеянные в образце частицы пучка. Таким образом, продукты реакции регистрируются практически на «нулевом» фоне.

Чувствительность метода спектрометрии ЯР определяется сечением ядерной реакции (по порядку, как правило, от 1 до 100 мбн/ср), эффективностью регистрации продуктов реакции (до 100 % для заряженных частиц) и отношением полезного сигнала к фону и составляет от 0,1 до 10^{-6} % при точности определения концентрации лучше 3% при применении стандартных образцов сравнения.

Общая схема метода спектрометрии ЯР повторяет схему РОР с той лишь разницей, что на пути вылетающих из образца продуктов реакции перед детектором устанавливается фильтр, поглощающий упруго рассеянные первичные частицы.

Взаимодействие бомбардирующих ионов (масса M_1 , заряд Z_1 , энергия E_1) с ядром атомов мишени (масса M_2 , заряд Z_2) рассматривается в приближении парных столкновений. В каждом парном столкновении выполняются законы сохранения энергии и импульса. Следовательно, энергия легкой частицы E_3 , имеющей массу M_3 , зависит от энергии налетающей частицы E_1 , масс сталкивающихся частиц (M_1 и M_2) и ядер – продуктов реакции (M_3 и M_4), угла вылета частицы θ , энергетического выхода реакции Q_R и определяется кинематическими соотношениями и энергетическим балансом реакции:

$$E_3(E_1, \theta) = \frac{E_1 M_1 M_3}{(M_3 + M_4)^2} \left[2 \cos^2 \theta + \frac{M_4 (M_3 + M_4)}{M_1 M_3} \left(\frac{Q_R}{E_1} - \frac{M_1}{M_4} + 1 \right) + 2 \cos \theta \sqrt{\cos^2 \theta + \frac{M_4 (M_3 + M_4)}{M_1 M_3} \left(\frac{Q_R}{E_1} - \frac{M_1}{M_4} + 1 \right)} \right] \quad (1.7)$$

Ядерные реакции применяются для исследования концентрационных профилей. При этом используется как резонансный, так и энергетический методы. Ядерные реакции в основном применяются для исследования глубинных профилей элементов с малым атомным номером в образцах, состоящих из элементов с большим атомным номером, т.е. когда метод обратного рассеяния не позволяет исследовать легкие элементы в тяжелой матрице.

В энергетическом методе, когда сечение реакции медленно меняется с энергией, информация о концентрационном профиле извлекается из

энергетического спектра заряженных частиц – продуктов нерезонансных ядерных реакций (d,p), (d, α) и (p, α) аналогично методу POP. Энергия частиц в пучке во время измерений при этом не меняется.[28,29]

Резонансный метод основан на использовании узких изолированных резонансов, имеющих в функции возбуждения ядерных реакций, например (p, $\alpha\gamma$) и (p, γ).

Извлечение информации о глубинных концентрациях в веществе в энергетическом методе производится обычно при помощи моделирующих спектр программ, однако поскольку сечение взаимодействия не может быть рассчитано, в расчетах применяются предварительно измеренные либо оцененные сечения.

Погрешность измерения концентрации элемента методом спектрометрии ядерных реакций не превышает 5% при исключении статистической погрешности.

Толщина слоя, который может быть исследован с помощью метода спектрометрии ядерных реакций, зависит в основном от пробегов налетающих частиц в образце и поглощающем фильтре перед детектором. Толщина исследуемого слоя составляет обычно до 5 мкм.

В итоге прямое наблюдение резонансных ядерных реакций, вызванные тяжелыми энергичными ионами (особенно ^{15}N и ^{19}F) дает хорошие данные для решения проблем связанных с анализом содержания водорода, однако сам метод ядерных реакций не позволяет одновременно анализировать несколько различных элементов, а для установления концентраций остальных примесей требуется серьезное изменение условий эксперимента, что затрудняет работу со сложными соединениями, и также толщина исследуемого слоя составляет до 5 мкм.

1.3. Спектрометрия ядер отдачи

Существует методика, основанная на пучке ионов ${}^4\text{He}$ мэвных энергий, которые выбивают водород в направлении пучка. Данная методика позволяет определить концентрации и распределение по глубине ${}^1\text{H}$, ${}^2\text{H}$ и ${}^3\text{H}$ в тонком покрытии или тонком слое твердой мишени.

Рассмотрим следующий случай упругого соударения, когда масса налетающей частицы больше или равна массе атома мишени. В таком случае, очевидно, рассеяние назад отсутствует. При таком эксперименте кинетическая энергия налетающей частицы – анализирующего иона, в основном передается атому отдачи – более легкому атому мишени. Энергию атомов отдачи можно измерить, если поместить исследуемую мишень под скользящим углом (обычно около 15°) по отношению к направлению анализирующего пучка ионов, и установив детектор вперед (для скользящего угла мишени в 15° , угол детектора составляет $\theta=30^\circ$), как показано на рис.

1.3. В случае использования анализирующего пучка ионов гелия с помощью такой геометрии эксперимента можно проводить исследования наличия водорода и дейтерия в мишени с относительной концентрацией атомов порядка 0,1%, а также поверхностные покрытия "толщиной менее монослоя".

Методика спектрометрии атомов отдачи является методом неразрушающего анализа распределения легких элементов по глубине в твердых телах. Для геометрии эксперимента, изображенной на рис. 1.3, при помощи ионных пучков ${}^4\text{He}$ с энергией в несколько мегаэлектронвольт этот метод позволяет определить распределения концентраций водорода и дейтерия в твердых телах до глубин порядка нескольких микрометров. Метод отдачи вперед аналогичен методу Резерфордского обратного рассеяния, только вместо энергии обратно рассеянного иона гелия измеряются энергии ядер отдачи ${}^1\text{H}$ или ${}^2\text{H}$. Так как водород легче гелия он после столкновения вылетает вперед, аналогично для дейтерия. Так как анализирующие ионы гелия рассеиваются и так же летят вперед вместе с водородом, то для исключения анализирующих ионов гелия перед

детектором размещается фольга из майлара толщиной порядка 10 мкм, задерживающая поток рассеянных ионов гелия и пропускающая ионы водорода. Это возможно, так как ионы гелия и водорода имеют разную тормозную способность. Тормозная способность ионов ^1H существенно меньше, чем ионов He . Например, ион ^1H с энергией 1,6 МэВ в фольге из майлара толщиной 10 мкм теряет 300 кэВ, проходя через пленку, в то же время ион ^4He с энергией 3 МэВ полностью останавливается в фольге. Негативной особенностью использования поглотителя из майлара является то, что он вносит дополнительный разброс энергий, который в сочетании с разрешающей способностью детектора приводит к пределу разрешения, равному около 40 кэВ для поверхности образца.

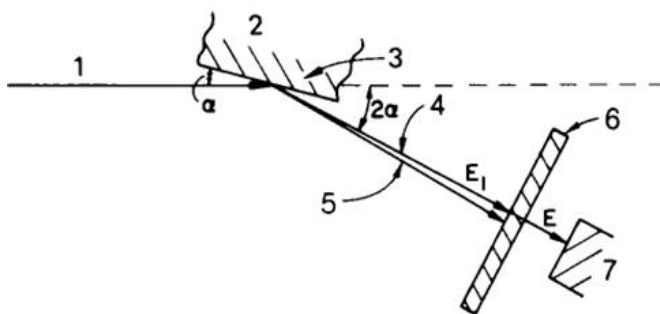


Рис. 1.3. Геометрия эксперимента для анализа распределения ^1H и ^2H по глубине твердого тела методом спектрометрии атомов отдачи, вылетающих вперед. 1—пучок ионов, 2—мишень, 3—слой с дейтерием, 4—ядра отдачи ^1H и ^2H , 5—рассеянные вперед ионы $^4\text{He}^+$, 6—поглотитель из майлара, 7—спектрометрический детектор.

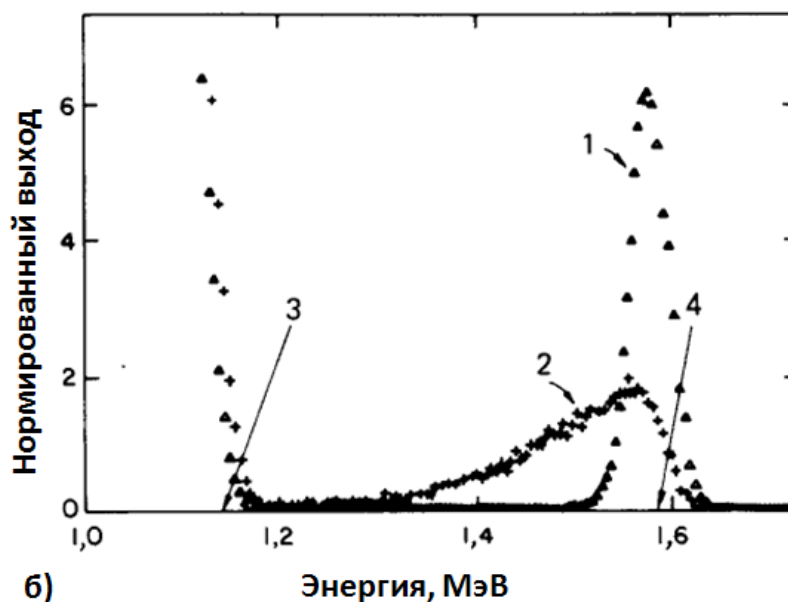


Рис. 1.4. Спектры атомов отдачи в мишени до (1) и после (2) диффузии дейтерия в результате экспериментов. Первоначально образец представлял собой двухслойную пленку: слой дейтеро-содержащего полистирола толщиной 120 Å, нанесенный на пленку из полистирола с большим молекулярным весом ($M_w = 2 \cdot 10^7$). Диффузия дейтерия в полистирол осуществлялась при температуре 170°C в течение одного часа. (3) — энергия атомов отдачи ^1H с поверхности образца; (4) — энергия атомов отдачи ^2H с поверхности образца.

Распределения водорода и дейтерия по глубине определяются потерями энергии налетающих ионов He^+ вдоль траектории входа и потерями ионов отдачи ^1H или ^2H вдоль траектории выхода. Одним из самых распространенных областей применения методики ядер отдачи является исследование диффузии водорода и дейтерия в покрытиях, концентрация которых определяется по спектрам ядер отдачи (Рис.1.4). В этом случае ион ^2H , регистрируемый в детекторе с энергией 1,4 МэВ, возникает как ион отдачи в результате столкновения на глубине около 4000 Å от поверхности. Спектрометрия атомов отдачи, вылетающих вперед, позволяет определять коэффициенты диффузии для водорода и дейтерия в диапазоне значений 10^{-12} — 10^{-14} cm^2/s , который с трудом поддается изучению традиционными методами.

Рассмотрим математическое описание методики ядер отдачи. Столкновение двух тел – это хорошо изученная проблема. Фактически, угловая зависимость энергии рассеянных частиц в упругом столкновении хорошо известна. Энергия ядра отдачи E_I определяется через следующее уравнение:

$$E_I = E_0 \cdot \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta, \quad (1.8)$$

где E_0 – энергия налетающей частицы, M_1 , M_2 – массы налетающей частицы и атома мишени, соответственно, θ – угол вылета (Рис.1.5).

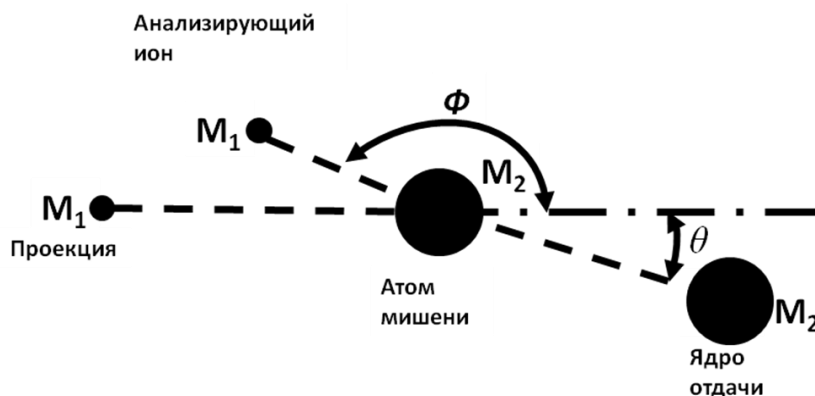


Рис. 1.5. Геометрия столкновения.

Геометрия столкновения полностью определяется соотношением угла падения Φ и угла вылета θ .

$$\cos^2 \theta = \frac{(M_1 + M_2)^2 - (M_1 \cos \phi \pm \sqrt{(M_2 - M_1^2 \sin^2 \phi)})^2}{4M_1M_2} \quad (1.9)$$

При условии $M_1 < M_2$ в уравнении используется знак +, и видно, что в таком случае каждому углу падения соответствует только один угол вылета. На рис.1.6 построена соответствующая кривая для случая ${}^4\text{He}/\text{Si}$ столкновения. Если $M_1 > M_2$ (в нашем случае столкновение ${}^4\text{He}/{}^1\text{H}$), каждому из углов падения $\Phi < \Phi_{\text{макс}}$ соответствуют два разных значения θ , которые

соответствуют одному значению энергии E_1 . Использование просвечивающей геометрии, вместо геометрии отражения, позволяет повысить анализируемую глубину. К примеру, ионы He с энергией 2 МэВ позволяют анализировать водородосодержащую мишень (такую как полимер, гидрид, силикат и др) при толщине в 8 мкм без использования фольги перед детектором. Более того, когда $\theta \rightarrow 0$, «энергетическая цена» 1 аем мишени определяется уравнением:

$$\frac{dE_1}{dM_2} = \frac{4E_0(M_1 - M_2)M_1}{(M_1 + M_2)^3} (1 - \theta^2) . \quad (1.10)$$

Разрешение по массе оптимизируется путем:

- 1) увеличения энергии анализирующего пучка E_0 ;
- 2) выбора угла отражения, близким к нулю.

Распределения водорода в покрытии может быть описано уравнением:

$$\frac{d}{dM_1} \left[\frac{dE_1}{dM_2} \right] = - \frac{4E(1 - \theta_2) (M_1^2 - 4M_1M_2 + M_2^2)}{(M_1 + M_2)^4} . \quad (1.11)$$

Другой характеристикой для просвечивающей геометрии вблизи направления анализирующего пучка является угловая зависимость энергии ядер, определяемая уравнением:

$$\frac{dE_1}{d\theta} = \frac{8M_1M_2E_0}{(M_1 + M_2)^2} \theta . \quad (1.12)$$

Все эти выражения демонстрируют, что в случае тонкой мишени (~8 мкм для ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 2 МэВ или эквивалентного соотношения толщины мишени/энергии анализирующего пучка), просвечивающая геометрия дает наилучшую кинематическую конфигурацию. Однако на практике просвечивающая геометрия является особым случаем, требующим подготовки тонких образцов, и поэтому используется редко [28,29].

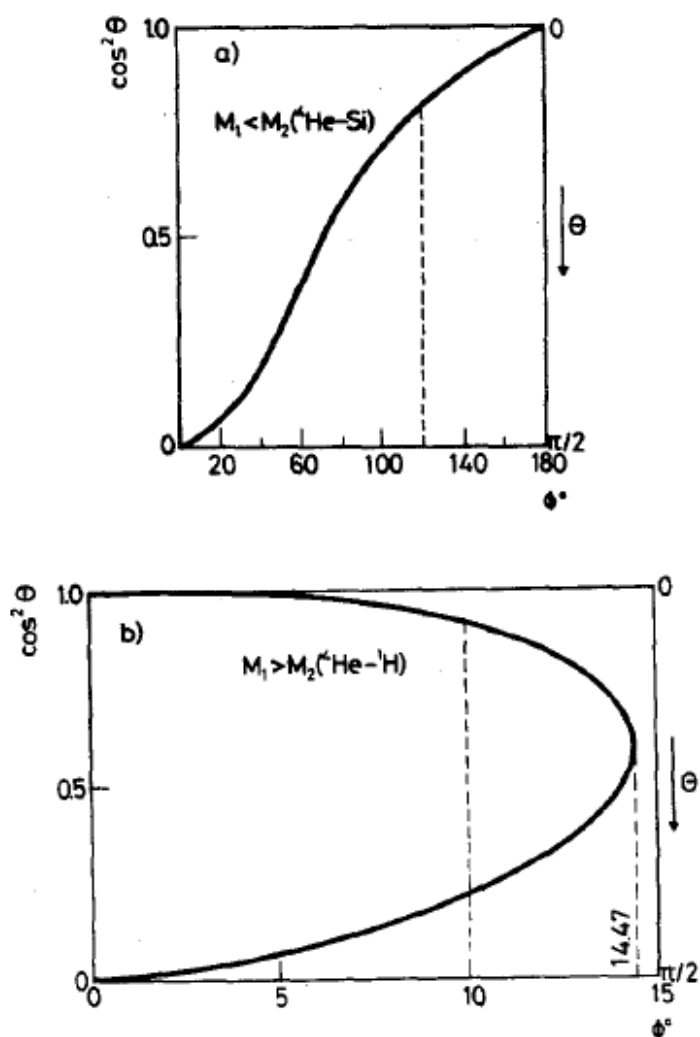


Рис. 1.6. Зависимость угла падения и угла вылета для экспериментов с регистрацией ядер отдачи.

Спектрометрия ядер отдачи — в отличие от вышеперечисленных методов регистрирует водород напрямую, однако сама постановка эксперимента представляет большую техническую сложность, а глубина проникновения составляет порядка нескольких мкм.

1.4. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния

Для ряда технологий общим является выяснение содержания и распределения таких легких элементов, как водород, бор, углерод, азот и кислород. Традиционные методы химического анализа таких элементов предусматривает, как правило, наличие эталонных образцов и разрушение самих изделий в процессе исследования. В неразрушающих количественных методах используют резерфордское обратное рассеяние, ядерное обратное рассеяние и различные ядерные реакции. Диагностика на основе ядерных реакций высокочувствительна, однако требует индивидуального для каждого исследуемого элемента подбора типа зондирующих частиц и их энергии. У методов РОР и ЯОР этих недостатков нет. Если энергия протонов E_0 меньше энергии кулоновского барьера E_B , то протоны рассеиваются упруго в кулоновском поле ядра с резерфордским сечением рассеяния. Однако чувствительность спектрометрии резерфордского обратного рассеяния протонов к легким элементам недостаточна для их определения в материале, в состав которого входят более тяжелые элементы. Это обусловлено квадратичной зависимостью сечения резерфордского рассеяния от зарядового числа элемента. Если $E_0 > E_B$, то протоны могут рассеиваться не только упруго, но и неупруго, а также инициировать ядерные реакции с вылетом заряженных частиц. При такой энергии зависимость сечения упругого рассеяния от угла рассеяния, энергии, массового числа и заряда ядра атома отличается от резерфордской и носит сугубо индивидуальный характер для каждого ядра. Метод в этом случае называется методом ядерного обратного рассеяния [30].

Метод ядерного обратного рассеяния протонов основан на использовании закономерностей в рассеянии протонов тонкими и толстыми мишенями. Если толщина мишени значительно меньше полного пробега налетающей ускоренной заряженной частицы ($Dx \ll R$) и ионизационными потерями в веществе можно пренебречь, то такая мишень называется тонкой. Если толщина мишени больше чем пробег, то мишень называется толстой.

Если, например, на поверхность металла напылена тонкая пленка, то спектр рассеянных протонов будет состоять из суммы двух составляющих: спектра протонов, рассеянных тонкой мишенью (т.е. ядрами атомов пленки) и спектра протонов, рассеянных толстой мишенью (т.е. ядрами атомов металла).

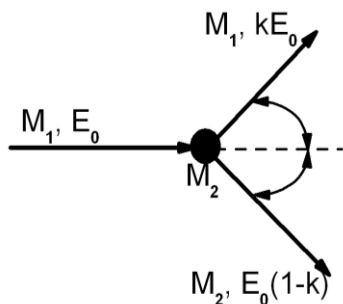


Рис. 1.7. Кинематика рассеяния частиц ядрами мишени

Когда налетающая частица с массой M_1 (в дальнейшем это протон) и энергией E_0 сталкивается с ядром атома мишени массой M_2 , происходит передача энергии и импульса (рис.1.7). Предполагая, что при соударении не происходит ядерных реакций, из законов сохранения можно получить соотношение между энергией рассеянной частицы E и энергией ядра отдачи [31].

Используя нерелятивистские законы сохранения энергии и импульса (для случая, когда $M_1 < M_2$) находим, что

$$E = kE_0 \quad , \quad (1.13)$$

где k - кинематический фактор

$$k = \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2} \right)^2 \left[\cos \theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1} \right)^2 - \sin^2 \theta} \right]^2 \quad , \quad (1.14)$$

- угол рассеяния протонов в лабораторной системе координат.

Из (1.13 и (1.14), измерив k и зная M_1 , можно найти M_2 .

Из (1.13) и (1.14) следует, что наилучшие условия для определения M_2 достигаются при обратных углах рассеяния, т.е. углах 180° , так как при этих углах рассеяния величины k для различных M_2 отличаются друг от друга более значительно, чем при меньших углах. Поэтому метод носит название метода обратного рассеяния заряженных частиц.

Для определения количества атомов в исследуемом поверхностном слое необходимо измерить число протонов dN , рассеянных на определенный угол в тонком слое dx на глубине t от поверхности. Величина dN , как известно, пропорциональна сечению рассеяния (E). Поэтому для использования метода рассеяния для диагностики поверхностных слоев необходимо знать зависимости сечений рассеяния от E для данного угла.

Если рассеяние протонов происходит только в кулоновском поле ядра, то дифференциальное сечение рассеяния вычисляется по формуле Резерфорда, а метод носит название резерфордовского обратного рассеяния (РОР).

Дифференциальное сечение резерфордовского рассеяния в лабораторной системе координат дается формулой:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{4E_0^2} \frac{\left[\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2} \right]^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2}} \frac{1}{\sin^4 \theta}, \quad (1.15)$$

где Z_1 и Z_2 - заряды протона и ядра-мишени, e – заряд электрона.

Рассеяние протонов является резерфордовским, если $E_0 < E_B$, где E_B – энергия кулоновского барьера. Если $E_0 > E_B$, то протоны могут рассеиваться не только упруго, но и неупруго, а также инициировать ядерные реакции с вылетом заряженных частиц.

При $E_0 > E_B$ зависимость сечения от угла рассеяния, энергии, массового числа и заряда ядра атома отличается от резерфордовской и носит сугубо

индивидуальный характер для каждого элемента. Метод в этом случае называется методом ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [32]. Применение метода ядерного обратного рассеяния протонов для целей диагностики поверхностей требует знания энергетических и угловых зависимостей сечений упругого рассеяния заряженных частиц атомными ядрами, из которых состоит исследуемый образец.

Проникая в глубь вещества, протоны теряют свою энергию в основном за счет неупругих столкновений с электронами атомов мишени. Этот процесс характеризуется энергетическими потерями dE/dx . Энергетические потери протонов в веществе зависят от энергии, числа атомов в 1 см^3 мишени n , заряда ядра-мишени. Так как $dE/dx \sim n$, то используют понятие сечения торможения (E)

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{n} \frac{dE}{dx} \quad [\text{эВ} \cdot \text{см}^2] \quad . \quad (1.16)$$

В настоящей работе для определения (E) используются полуэмпирические формулы Зиглера и Андерсона [33]. Вычисленные по этим формулам величины выражаются в единицах $10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{см}^2 / \text{атом}$. Поэтому во всех выражениях для энергетического спектра обратного рассеяния отпадает необходимость задавать число атомов на единицу объема мишени, что в некоторой степени упрощает алгоритм обработки спектров.

Если мишень состоит из двух компонент типа $A_a B_b$, то вводя стандартные обозначения: $y = a/(a+b)$ формулу состава можно записать как $A_y B_{1-y}$. Тогда по формуле Брэгга [31]:

$$\varepsilon_{A_y B_{1-y}}(E) = y \varepsilon_A(E) + (1-y) \varepsilon_B(E) \quad , \quad (1.17)$$

$$\frac{d\varepsilon_{A_y B_{1-y}}(E)}{dx} = n_{A_y B_{1-y}} \varepsilon_{A_y B_{1-y}}(E) \quad . \quad (1.18)$$

При прохождении пучка заряженных частиц с начальной энергией E_0 через толстую мишень (рис. 1.8), энергия частиц постепенно уменьшается за счет ионизационных потерь. Угол θ_1 , между направлением падающего пучка и нормалью к поверхности мишени может изменяться от 0 до 90° . Угол θ_2 между нормалью и направлением на детектор, регистрирующий спектр вылетающих частиц, может изменяться в тех же пределах.

Пусть параллельный пучок частиц с энергией E_0 падает на мишень под углом θ_1 относительно нормали, лежащей в плоскости рассеяния. Предположим, что частицы испытывают лишь один акт столкновения с ядром и интенсивность пучка частиц не зависит от длины пути, пройденного в материале мишени до точки рассеяния. Тогда количество частиц dN , рассеянных на угол в тонком слое dx на глубине t от поверхности ($x=t/\cos\theta_1$), равно:

$$dN = N_0 d\Omega \cdot n \cdot \sigma(E_1, \theta) dx_1, \quad (1.19)$$

где N_0 – число частиц, падающих на мишень, $\sigma(E_1, \theta)$ – сечение рассеяния, E_1 – энергия частиц в точке рассеяния [34].

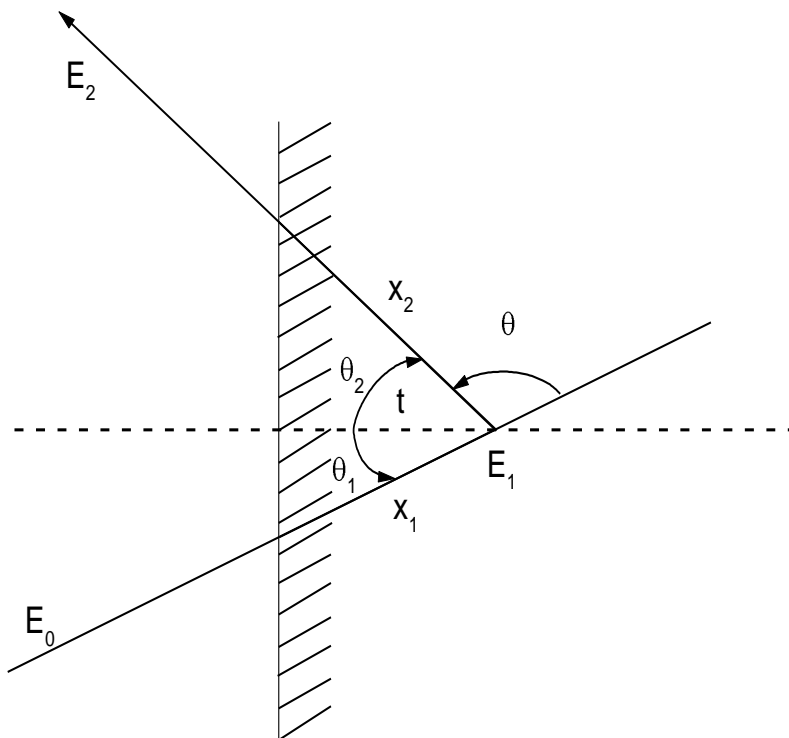


Рис. 1.8. Схема эксперимента по рассеянию. θ_1 - угол между направлением пучка и нормалью к поверхности, θ_2 - угол между направлением на детектор и нормалью к поверхности, t - глубина, на которой происходит рассеяние, измеренная вдоль нормали к поверхности спектра обратно рассеянных частиц будет изменяться в зависимости от соотношения между этими углами.

$$\frac{dN}{dE_2} = \frac{dN}{dx_1} \cdot \frac{dx_1}{dx_2} \cdot \frac{dx_2}{dE_2}, \quad (1.20)$$

где E_2 энергия частиц в точке $x=x_2$. Поскольку $x_1=t/\cos\theta_1$, $x_2=t/\cos\theta_2$, то

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{\cos\theta_2}{\cos\theta_1} = \frac{1}{p}, \quad (1.21)$$

где p – геометрический фактор рассеяния.

Принимая во внимание

$$x_1 = \int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{dE/dx} \quad \text{и} \quad x_2 = \int_{kE_1}^{E_2} \frac{dE}{dE/dx}, \quad (1.22)$$

нетрудно показать, что выражение (1.20) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN}{dE_2} = N_0 n \sigma(E_1, \theta) \cdot \frac{1}{p} \frac{d\Omega}{\frac{dE}{dx}(E_2)} \cdot \left\{ 1 - \left[1 + \frac{p}{k} \cdot \frac{\frac{dE}{dx}(kE_1)}{\frac{dE}{dx}(E_1)} \right]^{-1} \right\}. \quad (1.23)$$

С учетом (1.16) формулу (1.23) можно записать в следующем виде:

$$\frac{dN}{dE_2} = N_0 \sigma(E_1, \theta) d\Omega \cdot \frac{\varepsilon(kE_1)}{\varepsilon(E_2) \left[\varepsilon(E_1) + p\varepsilon(kE_1) \right]}. \quad (1.24)$$

Введем обозначение:

$$F = \frac{\varepsilon(E_2) \left[\varepsilon(E_1) + p\varepsilon(kE_1) \right]}{\varepsilon(kE_1)}. \quad (1.25)$$

Тогда выражение (1.24) принимает окончательный вид:

$$Y(E_0, E_2, \theta) = \frac{dN}{dE_2} = N_0 \sigma(E_1, \theta) \int_{\Omega}^{-1} d\Omega \quad (1.26)$$

Если сечение $\sigma(E_1, \theta)$ Резерфордовское, то форму спектра обратного рассеяния можно вычислить, задав $\theta, \theta_1, \theta_2, E_0, M_2$ и определив $[\varepsilon]^{-1}$ с помощью (1.25).

В случае рассеяния от двухкомпонентной мишени спектр ОР представляет собой суперпозицию спектров от каждого элемента (рис. 1.9), при этом наличие двух элементов в одном слое влияет на спектр каждого из них.

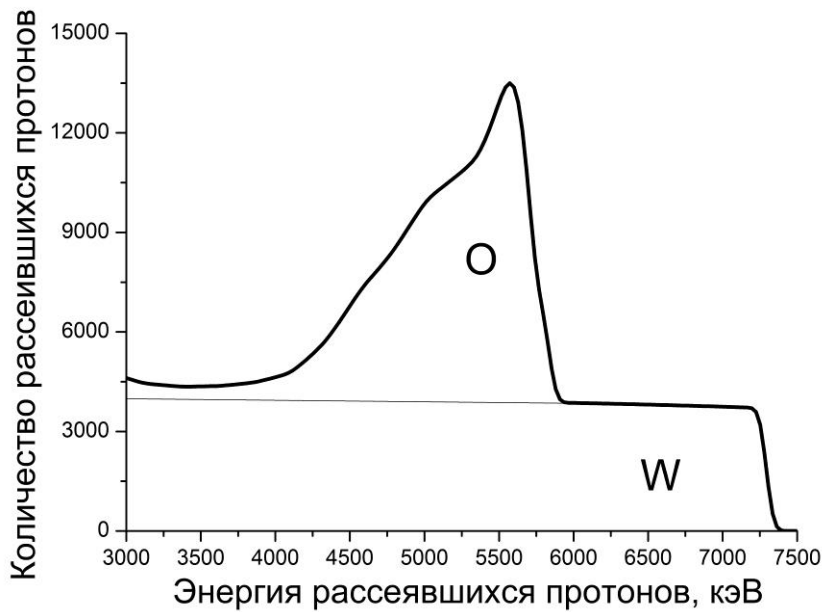


Рис. 1.9. Спектр ЯОР от толстой мишени оксида вольфрама

Выход Y обратного рассеяния от двухкомпонентной мишени $A_y B_{1-y}$ определяется по следующей формуле:

$$\tilde{Y}(E_0, E_2, \theta) = N_0 \cdot d\Omega \int \sigma_A(E_1, \theta) \int_{A_y}^{-1} + (1-y) \sigma_B(E_1, \theta) \int_{B_y}^{-1} \quad (1.27)$$

где

$$Y_{Ay} = \frac{\tilde{\varepsilon}(E_2^A) \left[\tilde{\varepsilon}(E_1^A) + p \tilde{\varepsilon}(E_1^A) \right]}{\tilde{\varepsilon}(k_A E_1^A)}, \quad (1.28)$$

$$Y_{By} = \frac{\tilde{\varepsilon}(E_2^B) \left[\tilde{\varepsilon}(E_1^B) + p \tilde{\varepsilon}(E_1^B) \right]}{\tilde{\varepsilon}(k_B E_1^B)}, \quad (1.29)$$

где E_0 – энергия протонов 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, $\sigma_{Me}(E, \theta)$ – энергетическая зависимость сечения рассеяния протонов ядрами атомов мишени, ε – это сечение торможения, определяемое по формуле:

$$\varepsilon(E) = \frac{1}{n} \frac{dE}{dx}, \quad (1.30)$$

где n – количество атомов в 1 см^3 .

Разница между выходами Y_a и Y_b материала подложки и модифицированного слоя, показано на рис. 1.10 (10 мкм слой ZrO_2 на циркониевой подложке), определяется следующими особенностями двухкомпонентных мишеней: из-за наличия кислорода в поверхностном слое происходит изменение тормозной способности слоя, уменьшается фактор N_0 в (1.27). Как следствие, в модифицированном слое на материале подложки рассеивается меньше частиц, чем в глубине [35].

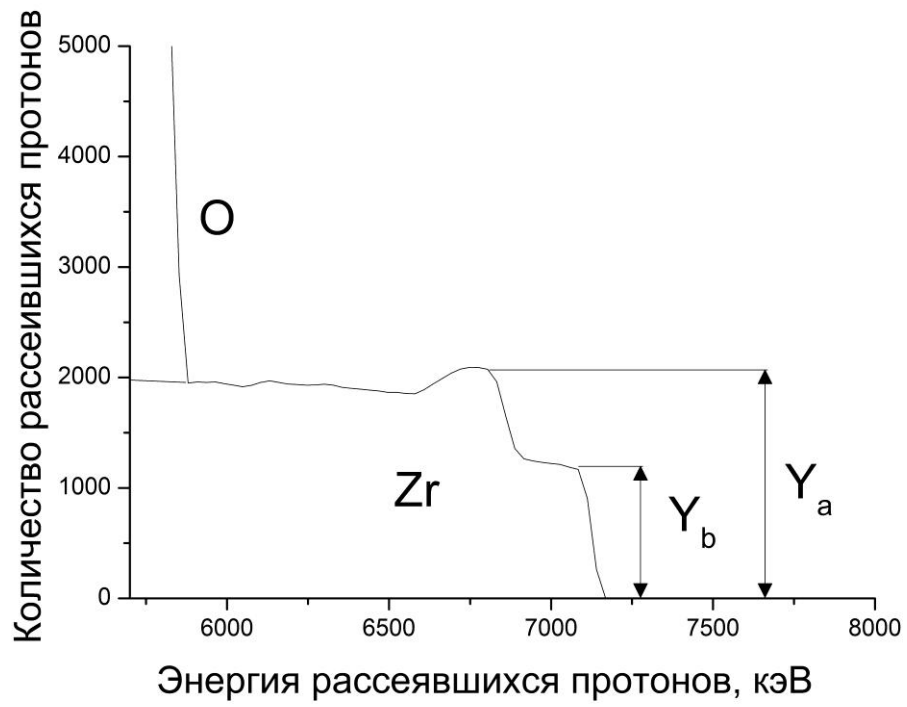


Рис. 1.10. Спектр ЯОР от циркониевого образца с 10 мкм слоем оксида на поверхности

1.5. Возможности применения спектрометрии ЯОР

Актуальной проблемой технологии и сертификации широко применяемых в металлообработке твердых сплавов до сих пор остается количественный неразрушающий анализ содержания и распределения в сплавах углерода (С), азота (N) и кислорода (O). Основой многих твердых сплавов является карбид вольфрама. Содержание углерода может существенно изменяться в процессе изготовления твердых сплавов, поскольку не весь углерод может оказаться связанным и присутствовать в виде фазы свободного углерода. Кислород, оказывая сильное влияние на свойства твердых сплавов, является наиболее трудно устранимой и одной из наиболее сложно определяемых обычными аналитическими методами примесей. Исследования, проведенные в работе [36], показали значительные возможности спектрометрии ЯОР протонов для исследования технологических процессов получения твердых сплавов и их сертификации. Рис. 1.11 демонстрирует возможности спектрометрии ЯОР для твердых сплавов с многослойными защитными покрытиями. Благодаря хорошему разделению пиков от элементов, входящих в покрытие, метод ЯОР позволяет надежно определить не только наличие элементов в покрытии, но и их распределение по глубине. Высокая чувствительность метода ЯОР для кислорода позволяет легко выявить его наличие в твердом сплаве. Методом ЯОР зафиксировано также нарушение технологии термической обработки и нанесения покрытий для некоторых образцов твердых сплавов, приведшей к появлению окислов в их поверхностном слое.

Нанесение высокопрочных покрытий на основе оксидов и нитридов металлов широко используется в производстве деталей машин и различного инструмента. Наиболее важными при аттестации покрытий является измерение толщины и химического состава покрытий - факторов, существенно определяющих их физико-механические свойства. Сопоставление таких широко используемых аналитических методов, как электронная оже-спектроскопия, метод ядерных резонансных реакций и

спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния показывает, что для количественного анализа нитридотитановых покрытий наиболее подходит метод спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния α -частиц. Однако, из-за квадратичной зависимости сечения резерфордовского рассеяния от атомного номера Z , выделение группы α -частиц, рассеянных ядрами азота, оказывается затруднительным. Недостаточным для целей аттестации защитных покрытий также оказывается глубина зондирования, не превышающая 1-2 мкм при использовании α -частиц с энергией 2 МэВ.

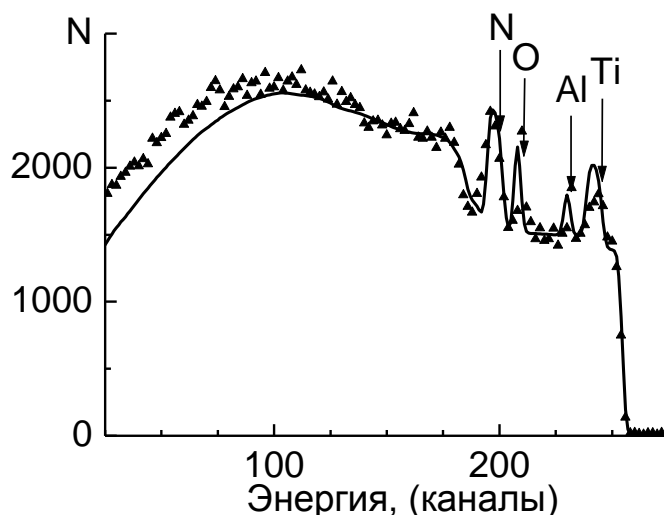


Рис.1.11. Спектры ЯОР протонов энергии 7,7 МэВ для образца твердого сплава с многослойным покрытием ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}(\text{CN}) + \text{TiN}$) [34]. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет для слоистой структуры: 0,43 мкм Al_2O_3 ; 4 мкм $\text{Ti}_{0,65}\text{C}_{0,15}\text{N}_{0,2}$; Основа - WC + 17.5 ат. %Co

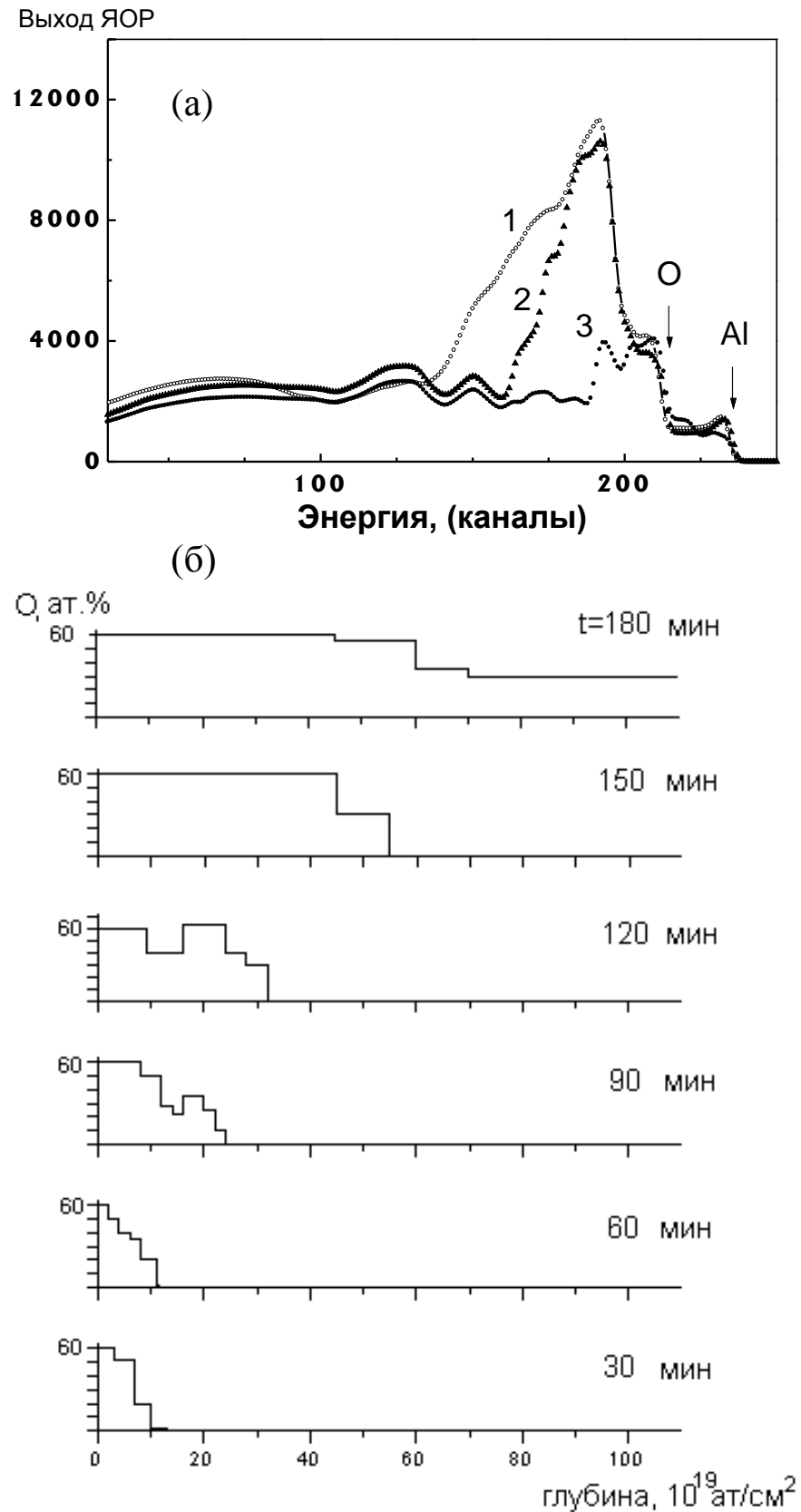


Рис.1.12. Спектры ЯОР протонов с энергией 7.7 МэВ для оксида алюминия (1) и МДО-покрытий (2 длительность МДО $t = 30$ минут, 3 – $t = 60$ минут) (а) и кинетика оксидирования в виде концентрационных профилей кислорода в МДО покрытии (б) [48]. Электролит: 1.5 г/л NaOH + 12.5 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $j = 12$ А/дм².

В работах [38,39] были изучены возможности метода ЯОР для количественного элементного анализа CrN_x - и TiN_x -покрытий. Метод ЯОР позволяет за сравнительно небольшие экспозиции облучения (≤ 30 мин.) проводить измерения состава и толщины слоя нитридов металлов с глубиной зондирования более 30 мкм и с точностью разрешения по глубине ~ 0.5 мкм, не требуя при этом использования эталонов. Так, установлено, что в зависимости от технологических параметров нанесения показатель стехиометрии x покрытий может изменяться от 0.5 до 1.1, при этом максимальная микротвердость покрытий наблюдается при стехиометрическом составе нитридных покрытий.

Спектрометрию ЯОР протонов с начальными энергиями 2, 6,3 и 7,63 МэВ использовали для изучения окисления жаропрочных ванадиевых и ниобиевых сплавов [40]. Информационная глубина анализа методом ЯОР протонов энергией 2 МэВ не превышает 10 мкм и недостаточна для определения глубины диффузии кислорода. Для измерения концентрационных профилей кислорода на больших глубинах или в матрицах тяжелых элементов (Nb, W, Pb и др.) необходимо увеличивать энергию протонов. Информационная глубина анализа ЯОР протонов с повышенной энергии (7.63 МэВ) существенно больше по сравнению с ЯОР протонов с энергией 2 МэВ и составляет около 50 мкм. Получены количественные данные о концентрационных профилях кислорода в сплавах на глубинах до 50 мкм при различных температурах и давлении кислорода.

Термодиффузионное азотирование (ТДА) широко используют для повышения износостойкости и коррозионной стойкости сталей, кислотостойкости и износостойкости титана и титановых сплавов. Наряду с традиционными методами ТДА в среде атомарного азота, все шире применяют азотирование в плазме тлеющего разряда, когда поверхность дополнительно подвергается облучению ионами азота. Традиционными

методами исследования фазового состава, толщины слоев нитридов и диффузионной зоны являются методы рентгеноструктурного анализа. В работах [41-45] эти характеристики измерены также с помощью метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов.

Найдено, что при термодиффузионном азотировании (ТДА) в аммиаке кинетика начальной стадии азотирования металлов VI группы является аномальной, в отличие от таковой для металлов V группы. Предположено, что кинетические особенности азотирования армко-железа могут быть связаны с релаксационными процессами диффузионного насыщения в многофазной системе Fe-N. Аномалии как в кинетике, так и температурных зависимостях формирования нитридов для Mo и W могут быть связаны с температурной нестабильностью их нитридов. Для титана рост толщины слоя нитридов и толщины диффузионной зоны соответствуют параболическому закону. Однако, монотонный рост нитридного слоя сопровождается немонотонными изменениями толщины ϵ - и δ -нитридных слоев, что свидетельствует о цикличности процесса формирования нитридов при ТДА титана. Азотирование Ta при температурах ниже 900 °C не зафиксировано. При более высоких температурах для Ta и Nb наблюдаются обычные для химико-термических процессов закономерности роста толщины диффузионной зоны.

Плазменно-электролитическая обработка (ПЭО) состоит в управляемом синтезе сложных оксидных (керамикоподобных) поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах из компонентов металла - основы и/или электролита в присутствии электрического разряда [46]. В отличие от электрохимического анодирования ПЭО проводят на переменном токе при гораздо более высоких напряжениях в основном в слабощелочных электролитах. При этом можно получать толстые (до 400 мкм) поверхностные слои (покрытия) без глубокого охлаждения электролита и детали. При ПЭО не требуется специальная предварительная подготовка поверхности. Покрытия характеризуются высокой износостойкостью и

твердостью (до 2500 кг/мм²), термостойкостью и электроизоляционными свойствами (до 30 В/мкм), а также регулируемой пористостью (2 - 50%). Микродуговые разряды, мигрирующие по поверхности погруженных в электролит обрабатываемых деталей, оказывают термическое, плазмохимическое и гидродинамическое воздействие на поверхностный слой, электролит и металл основы, в результате чего формируются керамикоподобные покрытия с регулируемыми в широком диапазоне элементным и фазовым составом, структурой и определяемыми ими свойствами. На алюминиевых сплавах покрытия в большинстве случаев состоят из тонкого барьерного слоя, основного рабочего слоя с максимальной твердостью и минимальной пористостью, состоящего в основном из корунда, и наружного рыхлого технологического слоя, который впоследствии при необходимости удаляется.

Для получения необходимых свойств керамикоподобных покрытий на поверхности различных сплавов проводят технологические эксперименты и определяют оптимальные значения параметров ПЭО. В работах [47-51] для исследования покрытий применены методы спектрометрии резерфордовского (РОР) и ядерного (ЯОР) обратного рассеяния. Совместное использование указанных методов обратного рассеяния позволяет сочетать высокое разрешение по глубине спектрометрии РОР и повышенную чувствительность к кислороду спектрометрии ЯОР при значительно большей, чем в спектрометрии РОР, общей глубине анализа. Получены данные о морфологии, элементном и фазовом составе покрытий, образующихся на алюминиевых, магниевых и титановых сплавах при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО) в силикатно-щелочных электролитах. Глубина анализа методом ЯОР для оксида алюминия составляет около 100 мкм, что соответствует наиболее часто применяемой на практике толщине рабочего слоя покрытий [36].

Сложные немонотонные зависимости дифференциального сечения обратного рассеяния $\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3}(E)$ в полной мере проявляются в ЯОР спектрах для

керамикоподобных покрытий на алюминиевом сплаве, рис. 1.12а. Сильно изменяясь в зависимости от параметров ПЭО, спектры ЯОР становятся стационарными лишь при достаточно больших длительностях оксидирования образцов и, следовательно, при больших толщинах покрытий. Стационарный спектр ЯОР для покрытий близок по форме к спектру ЯОР для беспримесного оксида Al_2O_3 . При этом выход обратного рассеяния протонов от примесей в покрытии, наблюдаемых в спектрах ЯОР, в пределах статистической погрешности измерений не фиксируется. Это позволяет связывать наблюдаемые изменения в спектрах ЯОР для покрытий с изменениями в них концентрации оксида алюминия, сформированного на металлической основе образцов. Таким образом, спектрометрия ЯОР дает возможность получать данные о толщине и распределении по глубине основного компонента покрытия - оксида алюминия, высокотемпературная фаза которого ($\alpha-Al_2O_3$ - корунд) определяет уникальные защитные свойства получаемых при ПЭО поверхностных слоев. Исследования показали, что уменьшение концентрации оксида с глубиной является, вообще говоря, немонотонным, рис. 1.12б. Концентрация кислорода 60 ат. % соответствует стопроцентному содержанию оксида алюминия. Переходный слой проявляется на профилях как снижение концентрации кислорода с глубиной. Видно, что немонотонный тип профиля кислорода появляется при достаточно большой длительности ПЭО (≥ 90 мин.). Таким образом при ПЭО может формироваться специфическая морфология керамикоподобного слоя с включениями неоксидированного металла. Параметры этой структуры, обусловленной особой морфологией покрытия, также как и другие свойства покрытий, сильно зависят от условий обработки [35].

1.6. Выводы по главе 1

Метод ЯОР сочетает в себе РОР и метод анализа ядерных реакций в силу того, что рассеяние происходит на ядре, а не на кулоновском барьере, хорошее разрешение по глубине, достаточную чувствительность, как к тяжелым, так и к легким элементам. Так же метод позволяет с высокой точностью определять наличие легких элементов (С, N, O) в тяжелой матрице с глубиной анализа до 100 мкм (для РОР – 20 мкм), что позволяет проводить оценки для слоев толщиной до 50 мкм, а это соответствует характерной толщине модифицированного поверхностного слоя и защитных покрытий материалов. Дополнительным преимуществом метода ЯОР (также как и РОР) является неразрушающий образец характер анализа, позволяющий проводить последующий дополнительный анализ исследуемого образца другими методами. Недостатком ЯОР является низкое разрешение по глубине относительно РОР, что приводит к затруднениям в анализе поверхностного слоя толщиной до 2 мкм при малом содержании в нем примесей, но при этом позволяет проводить анализ на глубине до 100 мкм (для $E_p=7.5$ МэВ), что позволяет проводить оценки для слоев толщиной до 50 мкм, а это соответствует характерной толщине модифицированного поверхностного слоя и защитных покрытий

Одним из главных недостатков на данный момент метода ЯОР является отсутствие методики измерения профиля концентрации водорода в материалах. Также следует отметить, что для водородосодержащих материалов одним из главных критериев выбора метода анализа является радиационный урон, связанный с высвобождением водорода и дальнейшей его миграцией. Сечение рассеяния протон-водород на порядки ниже, чем у ядерно-физических методов, что делает спектрометрию ЯОР протонов оптимальной для анализа водородосодержащих материалов.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ. ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ.

2.1. Экспериментальная установка на базе 120 см циклотрона НИИЯФ МГУ, методика измерения спектров ЯОР протонов и программное обеспечение.

Экспериментальная установка построена на базе 120 см циклотрона НИИЯФ МГУ. Циклотрон НИИЯФ МГУ после проведения модернизации относится к типу циклотронов с перестраиваемой энергией. Диаметр магнита 120 см. Циклотрон позволяет ускорять пучки ионов водорода, дейтерия, гелия, He^3 . Максимальная энергия ускоряемых протонов 7,5 МэВ. Дисперсия энергии пучка – не более 60 кэВ, максимальный использованный в данной работе ток пучка ~50 нА.

В экспериментальном зале установлена камера рассеяния с вакуумными насосами, системой ионопровода и диафрагм для проводки пучка. Здесь же размещены предварительные усилители (ПУ) и усилители-формирователи (УФ) сигналов детекторов с источниками питания, а также интегратор для контроля интенсивности падающего на мишень пучка.

В измерительном зале находится блок управления шаговыми двигателями (БУШД), обеспечивающих поворот детекторов и смену мишени, интенсиметр, а также источники питания для шаговых двигателей.

Схематически ионопровод представлен на рис. 2.1. Большая камера рассеяния 1 использовалась для решения других экспериментальных задач. В наших экспериментах она играет только роль бустерной камеры и камеры первой диафрагмы Д1 (которая крепится на поворотном кронштейне в центре камеры). В ионопроводе помещается вторая диафрагма Д2, и антирассеивающая диафрагма Д3. Обе этих диафрагмы закреплены на рычагах двухкоординатной сильфоной системы, позволяющей им занимать любое

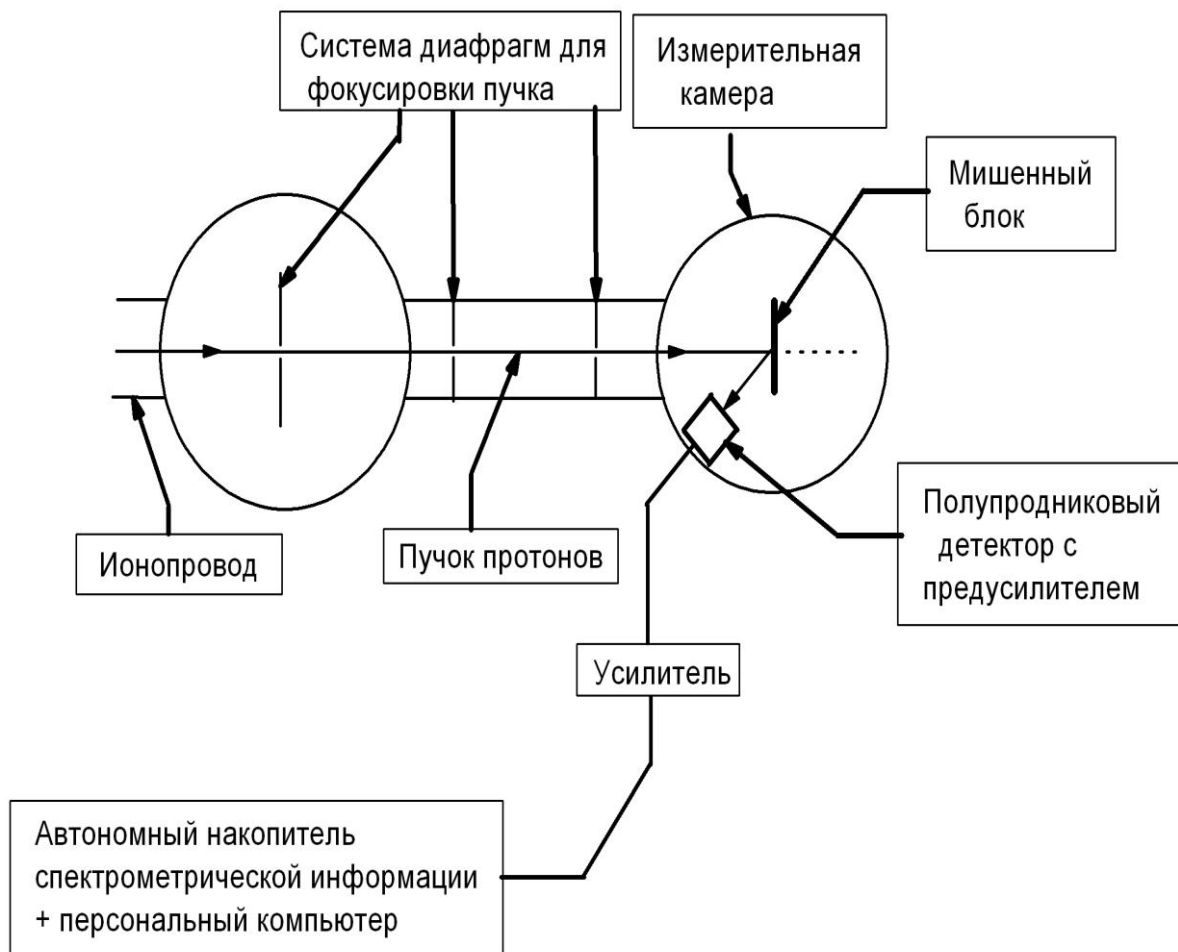


Рис.2.1 Схема экспериментальной установки

положение в плоскости, перпендикулярной направлению пучка. Диафрагма Д2 изолирована от корпуса, и ток с нее подается на вход интегратора (для контроля тока пучка). Расстояние между Д1-Д2~1,5 м, Д2-Д3~1 м. Такая система из трех диафрагм при оптимальном выборе их размеров (в нашем случае экспериментально было подобрано: $\text{ØД1}=1$ мм, $\text{ØД2}=1$ мм, $\text{ØД3}=1,8$ мм) позволяет получить угловую расходимость пучка, падающего на мишень, не хуже 0,10.

Камера рассеяния представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 600 мм, высотой 400 мм. Камера соединяется с ионопроводом через сильфон и расположена на подставке, снабженной юстировочными болтами, чем достигается возможность установки ее центра строго по оси пучка. Вакуум во всей системе ионопровод-камера поддерживается на уровне 10^{-5} мм.рт.ст.

В камере размещен кронштейн, на котором закрепляется детектор с предусилителем. В центре камеры на крестовине (на рис. 2.1 она не показана) подвешен мишенный блок.

Блок мишеней представляет собой алюминиевый диск диаметром 80 мм, установленный на стойке в центре крестовины. На диске можно устанавливать 8 различных мишеней. Смена мишеней осуществляется поворотом диска вокруг собственной оси шаговым двигателем (2880 шагов на полный оборот диска), а установка угла падения – поворотом всего диска.

Сформированные в спектрометрическом тракте сигналы, представляющие собой однополярные импульсы с амплитудой, пропорциональной энергии попавшей в детектор частицы, с помощью коаксиального кабеля подаются на автономный накопитель спектрометрической информации (АНСИ-2), подключенный к компьютеру типа РС. Во время измерения имеется возможность наблюдать процесс набора энергетического спектра и контролировать интенсивность пучка протонов. По окончании измерения набранный спектр из буфера обмена аналогово-цифрового преобразователя сохраняется на электронном носителе [52].

Калибровка энергетической шкалы спектрометрического тракта проводили с помощью препарата ^{226}Ra . Так как энергии групп - частиц для этого препарата известны, то из сопоставлений находилась цена канала анализатора (в кэВ/канал) и одновременно проверялась линейность энергетической шкалы. Такие градуировочные измерения проводились относительно редко. В наших экспериментах определение энергии E_0 пучка осуществлялось следующим способом.

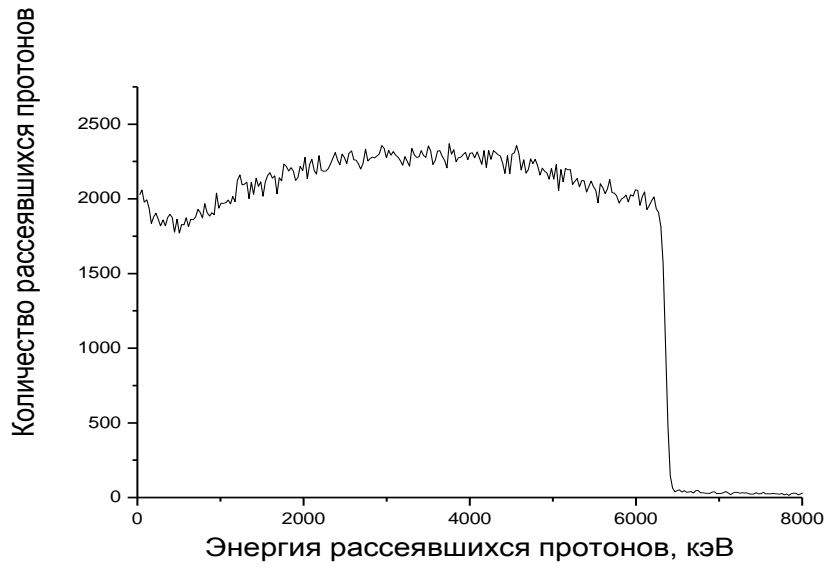
Перед началом измерений для определения энергии протонов, падающих на мишень (т.е. энергии E_0) проводились измерения спектра ЯОР для толстой танталовой мишени. На рис. 2.2а приведен спектр ЯОР от такой мишени. Видно, что увеличение числа отсчетов N происходит при уменьшении номера канала. Так как цена канала спектрометра известна, то номеру канала анализатора N_1 (см. рис. 2.2а) соответствует энергия $E_1 = N_1 L$, где L – цена канала в кэВ, так как $E_1 = kE_0$, где k – кинематический фактор рассеяния (для Та $k=0,979$, при $\theta=160^\circ$), то $E_0 = E_1/k$.

Поскольку спектр протонов содержит информацию об энергетических зависимостях сечений упругого рассеяния протонов на ядрах А и В, то для их извлечения кроме знания геометрических факторов и сечения торможения необходимо из независимых измерений найти телесный угол d и определить число протонов N_0 , падающих на мишень (величину $N_0 d$). Поэтому в [53] для определения величины $N_0 d$ проводилось измерение спектра РОР от толстой мишени из Та или Au.

Измеренный спектр РОР от Та (или Au) и спектр ЯОР от исследуемой мишени приводились к одному и тому же числу отсчетов детектора, регистрировавшего протоны, рассеянные от тонкой пленки из Al. При обработке спектра РОР от Та (или Au) определялась величина $N_0 d$, которая затем использовалась для абсолютизации сечения рассеяния от исследуемой мишени при его определении из анализа спектра ЯОР.

Для мониторинга протонного пучка мы использовали полутолстую танталовую фольгу толщиной 8 мкм. Спектр обратного рассеяния от такой фольги, которая устанавливалась непосредственно перед исследуемой мишенью, представлен на рис. 2.2б. Использование такой фольги позволило нам не только осуществлять надежное мониторингирование пучка, но и контролировать величину E_0 в процессе измерений.

А)



Б)

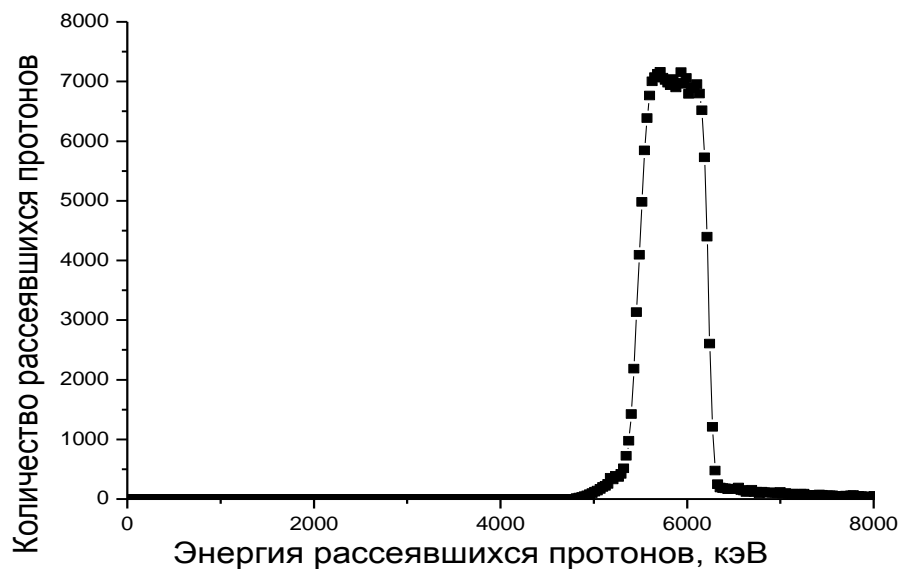


Рис. 2.2 Спектр ЯОР для а) толстой и б) полутолстой (толщиной 10 мкм) танталовых мишеней

В настоящей работе для получения количественной информации о концентрационных профилях элементов в поверхностных слоях материала безэталонным методом использованы ранее созданный программный комплекс “NBS” и пакет «SIMNRA» [54]. Такой программный комплекс был 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 [55,35].

2.2 Экспериментальная установка на базе ускорителя Ван-дер-Граафа (ЭГ-8) НИИЯФ МГУ

Спектры РОР альфа-частиц и протонов получали на экспериментальной установке, построенной на базе ускорителя Ван-дер-Граафа (ЭГ-8) НИИЯФ МГУ, который позволяет ускорять ионы водорода и гелия в диапазоне энергий 1,0-3,5 МэВ. Диаметр пучка составляет 0,5-1 мм. Дисперсия энергии пучка – не более 10 кэВ, максимальный использованный в данной работе ток пучка ~10 нА.

Схема измерительной установки показана на рис. 2.3. Мониторирование осуществлялось с помощью вращающегося алюминиевого пропеллера, на лопадки которого, периодически перекрывающие пучок, напылён слой золота толщиной несколько сотен ангстрем. Частицы, обратнорассеянные мониторной мишенью в положении перекрывании пучка, регистрируются кремниевым поверхностно-барьерным детектором. Усиленные импульсы подаются на дифференциальный дискриминатор, который вырабатывает импульсы, соответствующие рассеянию ионов на атомах золота. Эти импульсы поступают на пересчётный прибор. Ионы, прошедшие мониторную систему (в положении пропускания пучка), попадают на исследуемый образец. Таким образом обеспечивается высокая точность мониторинга.

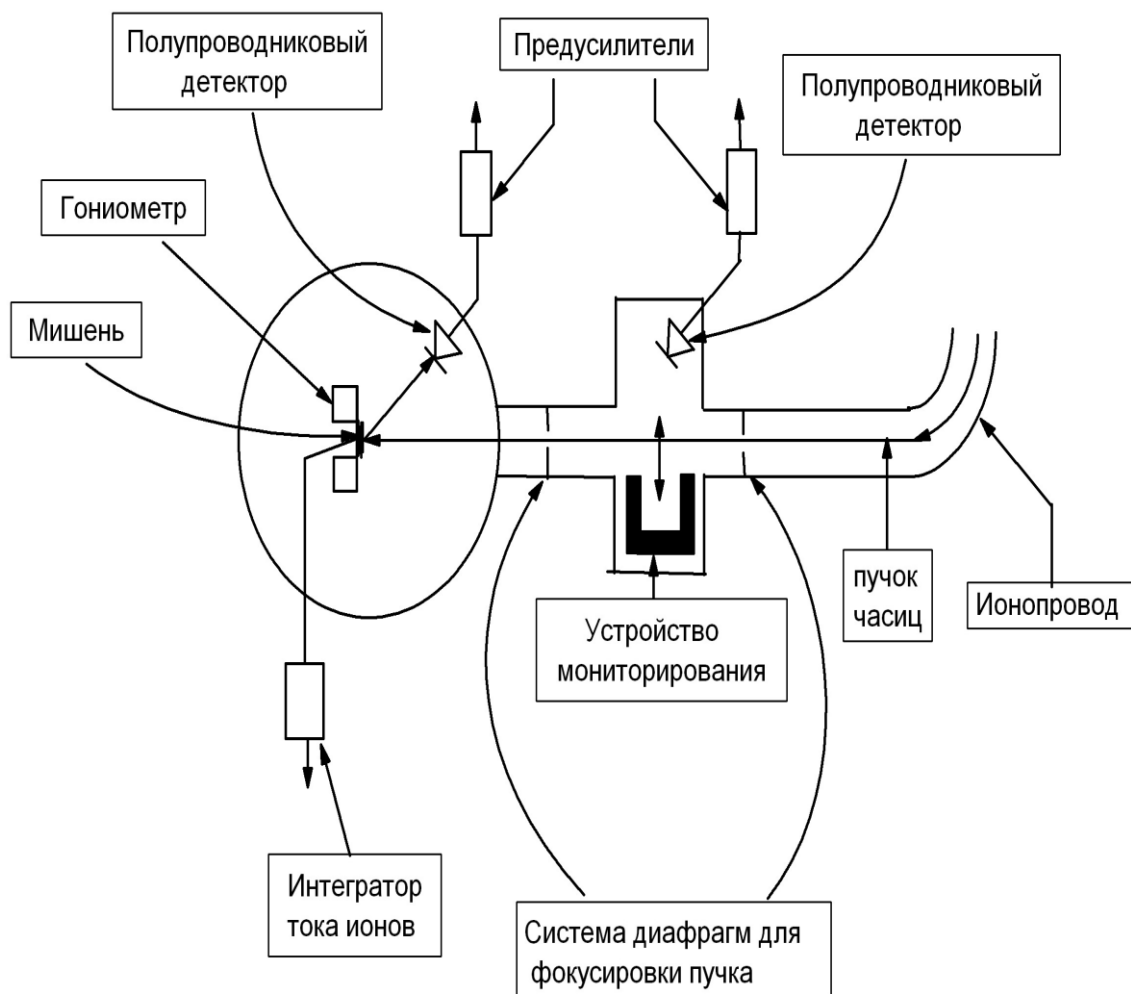


Рис. 2.3. Схема измерительной установки на базе ускорителя Ван-дер-Граафа НИИЯФ МГУ

Откачка камеры рассеяния и ионного тракта производится турбомолекулярными насосами ВМН-500, поддерживающими давление $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст.

Исследуемый образец устанавливается на гониометрической системе. Гониометр осуществляет вращение образца вокруг трёх осей и поступательное перемещение в двух взаимно-перпендикулярных направлениях, что позволяет использовать для измерения различные участки поверхности кристалла без изменения ориентации. Угловые и поступательные перемещения производятся

с помощью шаговых двигателей, причём вращение осуществляется с шагом $0,02^\circ$, а перемещение с шагом 0,07 мм. Точность выполнения поворотов на большие углы составляет не хуже 1%. Заряд, попадающий на исследуемый образец, регистрируется с помощью интегратора тока а обратнорассеянные ионы – при помощи кремниевого поверхностно-барьерного детектора. Угловое положение детектора относительно мишени можно изменять в плоскости рассеяния по окружности, центр которой совпадает с центром вращения гониометра. Точность установки угла рассеяния составляет 0.5° . Также можно варьировать расстояние детектора от мишени.

Управление шаговыми двигателями осуществляется дистанционно с помощью специального блока. Индикаторами положения гониометра служат пересчётные приборы. Блок работает как в режиме ручного, так и в режиме автоматического управления импульсами от пересчётной схемы мониторингового канала.

Импульсы со спектрометрического детектора поступают на зарядно-чувствительный предусилитель-формирователь и затем на многоканальный анализатор. Импульсы мониторингового канала через пороговый дискриминатор поступают на пересчётный прибор, который задаёт время набора энергетических спектров рассеянных частиц. Схема управления гониометром позволяет в автоматическом режиме измерять угловые распределения рассеянных частиц, что необходимо для ориентировки мишени вдоль какого-либо кристаллографического направления. Подробное описание установки представлено в [56].

Для расчетов спектров протонов с энергией пучка 2.2-2.5 МэВ и спектров альфа-частиц с энергией пучка 2.0 МэВ использовался программный комплекс SIMNRA [55,35]

2.3. Метод микродугового оксидирования

Микродуговое оксидирование (МДО) – метод плазменного воздействия на материалы в электролитах. Это сравнительно новый вид поверхностной обработки и упрочнения главным образом металлических материалов, берущий свое начало от традиционного анодирования, и соответственно относится к электрохимическим процессам. Микродуговое оксидирование позволяет получать многофункциональные керамикоподобные покрытия с уникальным комплексом свойств, в том числе износостойкие, коррозионностойкие и теплостойкие [57].

Отличительной особенностью микродугового оксидирования является участие в процессе формирования покрытия поверхностных микрозарядов, оказывающих очень существенное и специфическое воздействие на формирующееся покрытие, в результате которого состав и структура получаемых оксидных слоев существенно отличаются, а свойства значительно выше по сравнению с обычными анодными пленками. Другими положительными отличительными чертами процесса МДО являются его экологичность, а также отсутствие необходимости применения холодильного оборудования для получения толстых покрытий и тщательной предварительной подготовки поверхности в начале технологической цепочки нанесения покрытий [58].

МДО состоит в управляемой синтезе сложных оксидных поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах из компонентов металла - основы и/или электролита в присутствии электрического разряда. Блок-схема установки для проведения микродугового оксидирования показана на рис. 2.4. В отличие от электрохимического анодирования МДО проводят на переменном токе при гораздо более высоких напряжениях в основном в слабощелочных электролитах. При этом можно получать толстые (до 400 мкм) поверхностные слои (покрытия) без глубокого охлаждения электролита и детали. Покрытия характеризуются высокой износостойкостью и твердостью (до 2500 кг/мм²), термостойкостью и электроизоляционными свойствами, а

также регулируемой пористостью (2 - 50%). Микродуговые разряды, мигрирующие по поверхности погруженных в электролит обрабатываемых деталей, оказывают термическое, плазмохимическое и гидродинамическое воздействие на поверхностный слой, электролит и металл основы, в результате чего формируются керамикоподобные покрытия с регулируемыми в широком диапазоне элементным и фазовым составом, структурой и определяемыми ими свойствами.

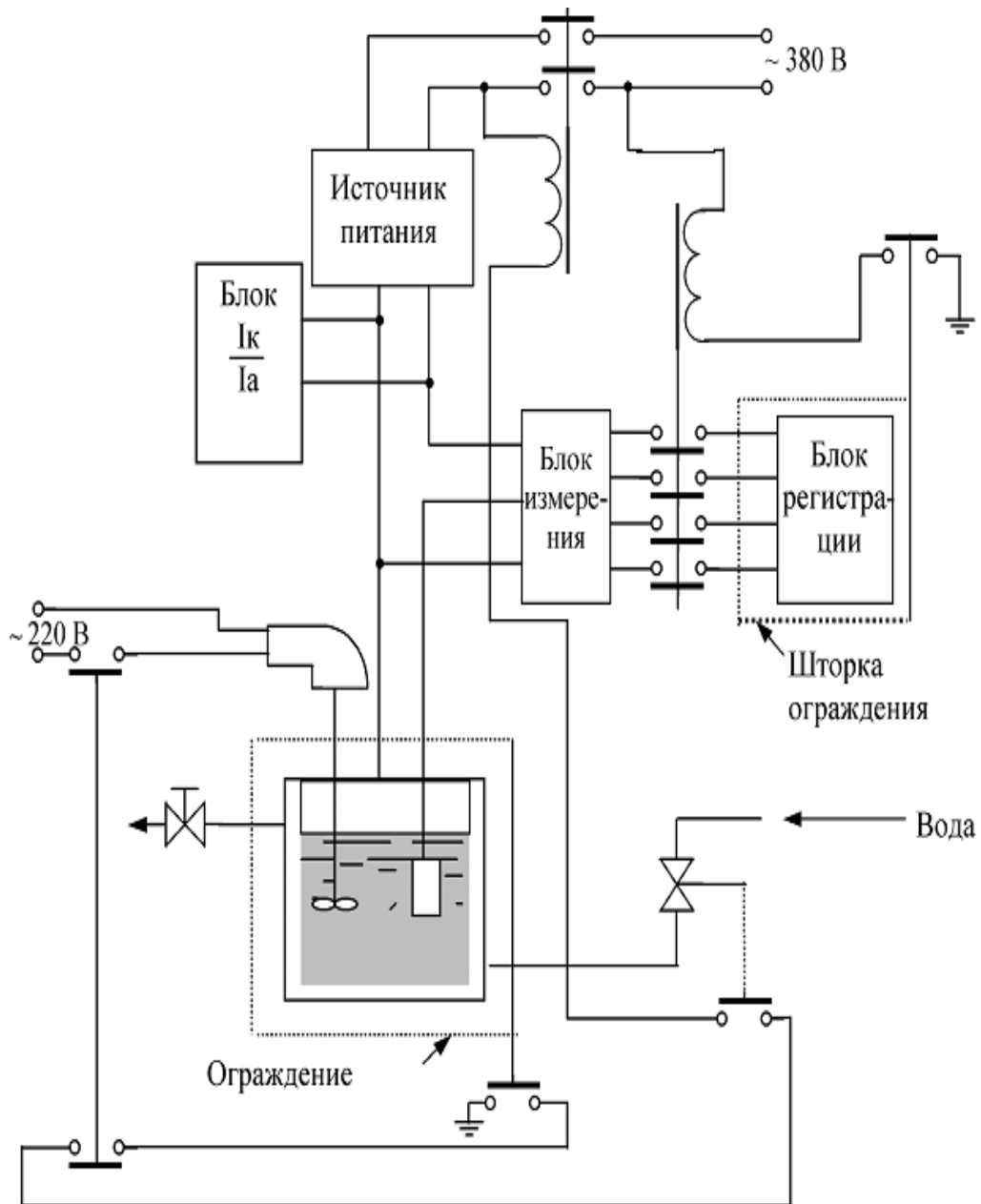


Рис. 2.4. Блок-схема установки для проведения микродугового оксидирования

К настоящему времени технология МДО является наиболее изученной для алюминия и его сплавов. Для получения необходимых свойств керамикоподобных покрытий на поверхности различных металлов и сплавов проводят технологические эксперименты и определяют оптимальные значения параметров МДО. Одним из главных объектов изучения является цирконий и его сплавы, широко использующиеся в качестве конструкционных материалов для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) гетерогенных кипящих реакторов [59,60]. ТВЭЛ представляет собой стержень диаметром 9,1-13,5 мм и длиной несколько метров, в сердечнике которого располагается ядерное топливо. Одним из главных параметров для оболочки ТВЭЛа является малое сечение захвата тепловых нейтронов, и среди всех материалов, обычно используемых в реакторах, наименьшим сечением захвата обладает цирконий, превосходя по этому параметру нержавеющей сталь примерно в 50 раз. Но в то же время постоянный контакт с водой, как одним из самых распространённых замедлителей, при температуре порядка 400 °С приводит к постепенному гидрированию, а следовательно охрупчиванию, оболочки из циркония [61-63]. Кроме того, после гидрирования оболочка ТВЭЛа начинает играть роль замедлителя, что приводит к изменению режима работы реактора. Основным способом предотвратить данный процесс является создание на поверхности оболочки защитных слоёв, предотвращающих контакт циркония с водой [64-67]. Элементы, входящие в состав защитных плёнок, должны удовлетворять следующими свойствами: повышать коррозионную стойкость сплава, ощутимо не увеличивать поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов, повышать прочностные характеристики сплава и не сильно уменьшать его пластичность (сплавы должны быть пригодны для изготовления из них особо тонкостенных труб и листов). Из-за этого число легирующих добавок довольно ограничено, в частности это Al, Cr, Cu. Поэтому для решения этой задачи хорошо подходит технология МДО, позволяющая создавать на поверхности циркония слой диоксида с регулируемой пористостью. В то же время в процессе создания МДО-покрытия происходит

осаждение на поверхность не только диоксида циркония, но и элементов, входящих в состав используемого электролита [68-71].

Неотъемлемой чертой МДО обработки является наличие остаточной сквозной пористости. Если не ставится задача целенаправленного формирования на поверхности пористой структуры, то пористость рассматривается как недостаток, существенно снижающий характеристики материалов и изделий и не позволяющий в полной мере достичь результатов модифицирования. Для регулирования сквозной пористости (вплоть до полного устранения), а также придания поверхности окончательных потребительских свойств, применяют различные виды дополнительной обработки. Среди таковых можно назвать пропитку органическими, неорганическими жидкостями и расплавами металлов; наполнение различными веществами (химическими элементами и соединениями, полимерами); оплавление; механическую обработку и т.п., которые способны повысить свойства и существенно расширить области применения оксидированных деталей [72-74].

В работе [75] опыт использования микродугового оксидирования в сочетании со способом газофазной депозитной полимеризации газофазной депозитной полимеризации (Vapor Deposition Polymerization, или VDP-процесс) положен в основу разработки технологии поверхностного синтеза композиционных керамополимерных покрытий для торцевых уплотнений высокоточных маломоментных быстровращающихся механизмов. Проведено микродуговое оксидирование алюминиевого сплава Амг-3 с последующей наполнением полимером на основе поли-парксилена путем газофазной депозитной полимеризации. Образование полимерного покрытия позволяет снизить остаточную сквозную пористость МДО-покрытий более чем в 5 раз. Микродуговое оксидирование в сочетании со способом газофазной депозитной полимеризации может служить основой разработки технологии поверхностного синтеза композиционных наноструктурированных

керамополимерных покрытий для торцевых уплотнений механизмов из лёгких, недорогих и доступных металлов и сплавов [9].

2.4 Исследуемые образцы

Определение концентрации водорода в наводороженных поверхностных слоях для построения градуировочных кривых проводились 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 из Al со стехиометрическим порошком из AlH_3 , металлического Mg со стехиометрическим порошком MgH_2 и металлического Ti со стехиометрическим порошком TiH_2 .

Мишенями 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 гидрида титана при температуре 700-800 °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 Ag. Охлаждение проводили не сразу, а с выдержкой для гомогенизации в течение 3 часов и контролируемой скоростью охлаждения. Исследовались три партии гидрированных образцов TiH_x и ZrH_x для которого показатель стехиометрии x определен волюмометрическим 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).

Микродуговое окисление (МДО) проводилось на установках МДО-100 МАТИ и МДО «МАИ-2». Покрытия наносились в щелочных электролитах на поверхность алюминия, циркония и циркониевого сплава Э-110. Испытания МДО покрытий на сплаве Э-110 на коррозионную стойкость проводились в НИЯУ МИФИ в автоклаве с водой при температуре 400 °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 [75].

Образцы карбида вольфрама (сплав ВК-6) производились промышленным способом путем спекания при стандартных условиях в атмосфере водорода при температуре 2600 °С.

3. ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ

Случай анализа водородосодержащих материалов в ЯОР отличается от других за счет кинематического запрета на вылет на углы, превышающие 90° , 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 для определения содержания водорода в материале требуется сравнение спектров ЯОР материала с нормированными на одинаковое число частиц, направленных на мишень:

экспериментальным спектром материала без содержания водорода – данный вариант методики подразумевает построение градуировочных кривых;

моделированным спектром – для данного варианта необходимы «инструментальные» сечения рассеяния для вычисления теоретического спектра.

На рис. 3.1 представлено сравнение спектров ЯОР от чистого графита, и графита с наводороженным слоем на поверхности. Как видно, распространение водорода по глубине привело к уменьшению выхода от СН относительно чистого графита.

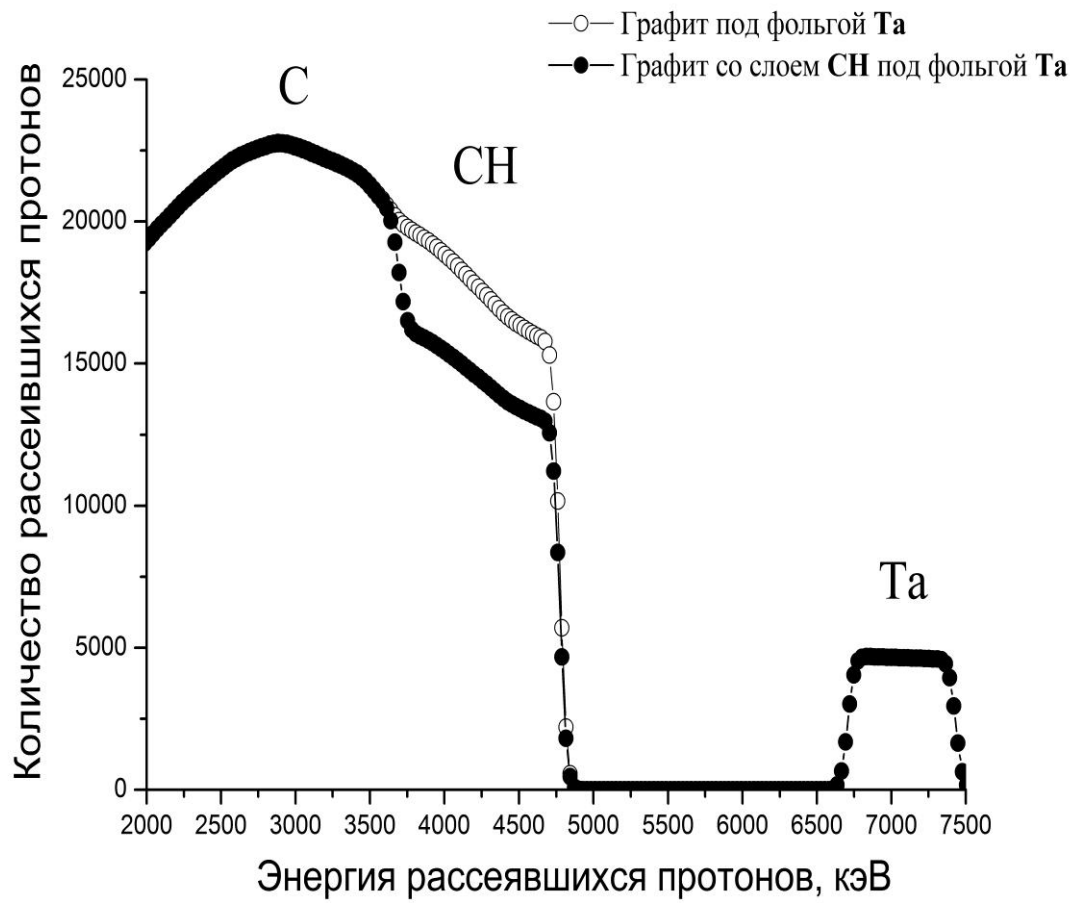


Рис. 3.1. Сравнение спектров ЯОР протонов от чистого графита и графита со слоем углеводородной пленки на поверхности.

3.1 Вариант методики: сравнение с эталоном без водорода

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 θ . 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 видоизменяться, 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 рис. 3.1). Для используемых 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 Та для обоих образцов. Таким образом, установка фольги Та перед мишенью позволяет проводить высокоточную нормировку спектров, на результат которой наличие водорода в исследуемых материалах не влияет. Кроме того, при прохождении сквозь 8 мкм Та 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 Та 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 из Al со стехиометрическим порошком из AlH_3 , металлического Mg со стехиометрическим порошком MgH_2 и металлического Ti со стехиометрическим порошком TiH_2 .

Если рассеяние протонов происходит ядрами Ti, Mg и Al, то спектры ЯОР от однокомпонентных мишеней представлены на рис. 3.2 - 3.4 сплошными кривыми. Сложный характер спектров ЯОР обусловлен тем, что в формировании спектров ЯОР вносят вклад как процессы однократного упругого (в том числе резонансного), так и неупругого рассеяния.

На рис. 3.2 представлены спектры ЯОР для порошков Al, AlH_3 и их смесей в различных пропорциях. Представленные спектры на рис. 3.2 наглядно показывают, как из-за наличия водорода в гидридах Al изменяются спектры ЯОР. На рис. 3.3 аналогичные спектры ЯОР для образцов Mg и MgH_2 , а на рис. 3.4 для Ti и TiH_2 .

На рис. 3.5-3.7 показаны графики зависимостей величин K_1/K_2 от атомного процентного содержания водорода в смеси. Эти графики можно рассматривать как градуировочные зависимости, с использованием которых 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: $x = b/a$ 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. Метод может быть использован для определения количества водорода в диапазоне 20-75% для алюминия, 20-65% для магния и 20-60% для титана.

С использованием градуировочной зависимости для титана проверялась концентрация водорода в образцах титана, использованных в работе [7], со значениями $TiH_{1.1}$, $TiH_{1.2}$ (см. рис. 3.8, 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 2% (см. рис.3.8)

Показано, что различия в выходах ЯОР протонов от образцов, не содержащих и содержащих водород, могут быть использованы для нахождения (для каждого фиксированного значения энергии налетающих протонов E_0 и угла рассеяния θ) градуировочных зависимостей $K_1/K_2 = K_1/K_2(N_H)$.

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 различные средние стехиометрические составы. Анализ измеренных спектров позволил построить градуировочные зависимости, с помощью которых экспрессно и неразрушающим способом определили содержание водорода в наводороженных поверхностных слоях металлов.



Рис. 3.2. Спектры ЯОР образцов из порошка алюминия, гидроксида алюминия, и их смесей.

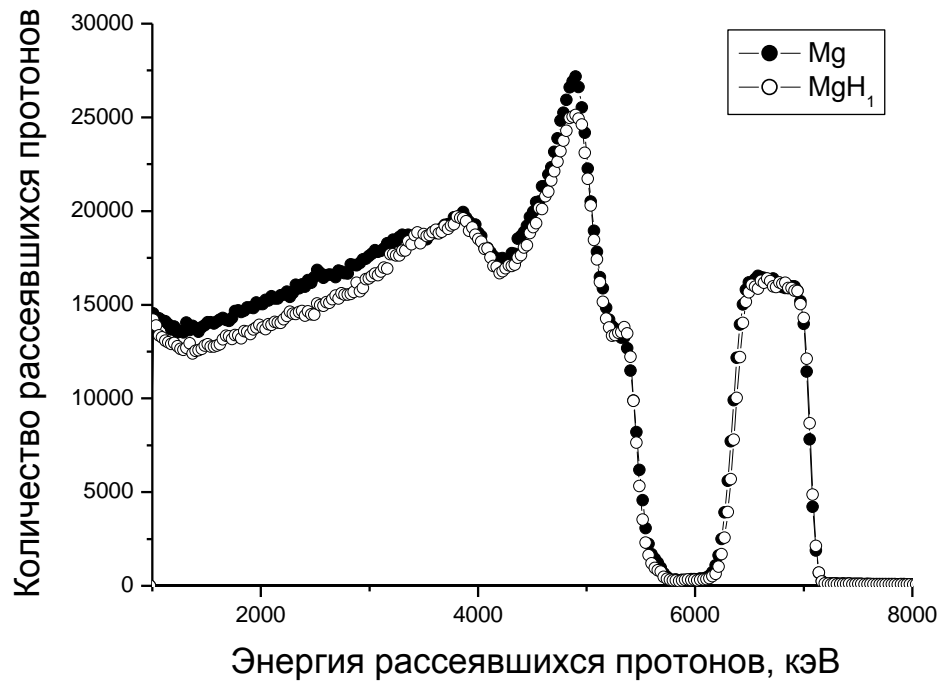


Рис. 3.3. Спектры ЯОР образца из порошка магния и образца со средней стехиометрией MgH₁

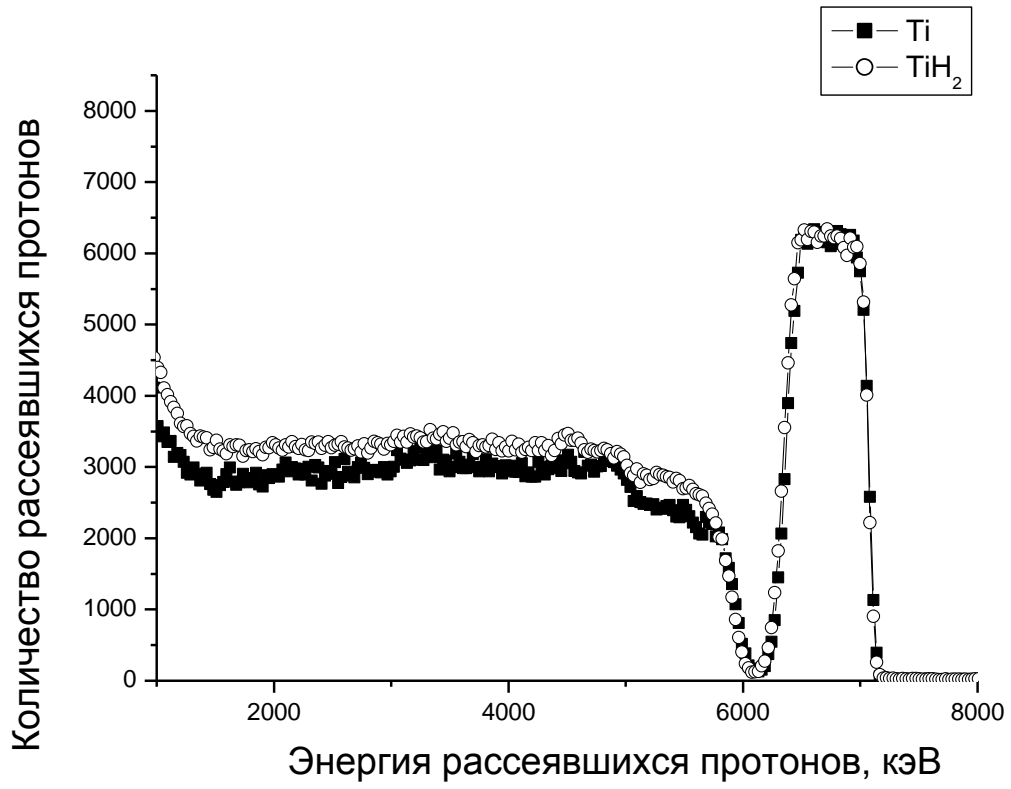


Рис.3.4. Спектры ЯОР образцов из порошка титана и гидрида титана

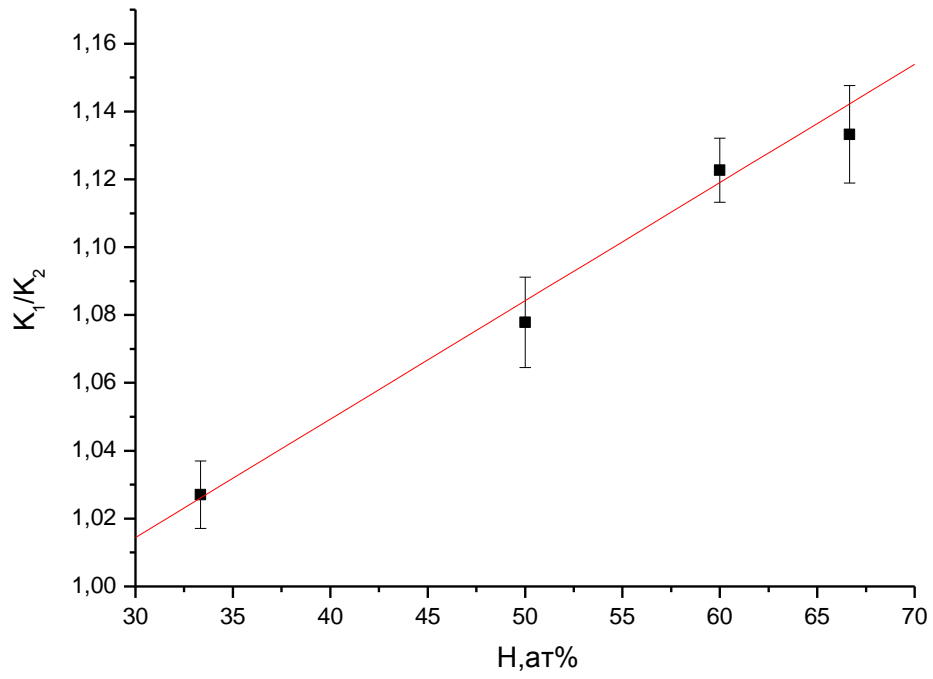


Рис.3.5. Градуировочная зависимость для определения атомного процентного содержания водорода в системе MgH_x

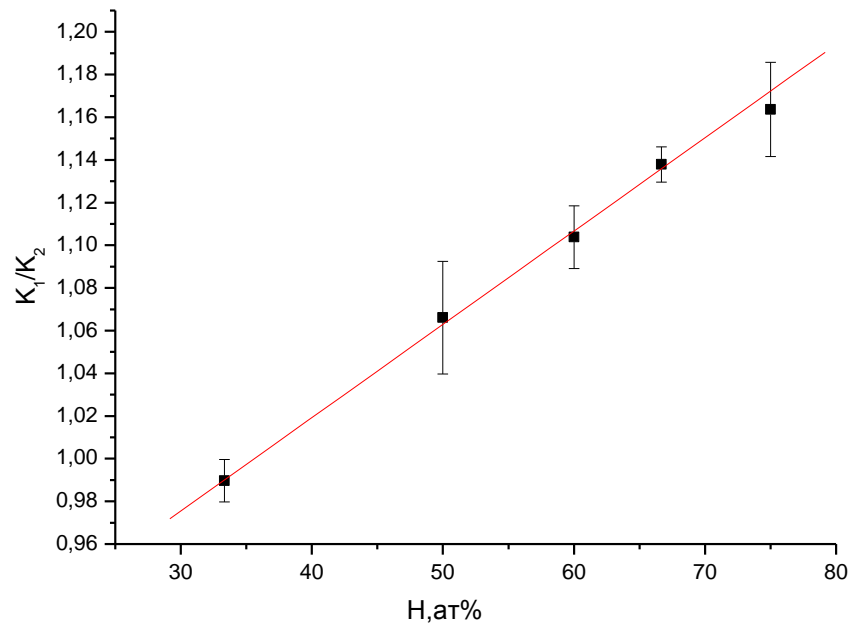


Рис.3.6. Градуировочная зависимость для определения атомного процентного содержания водорода в системе AlH_x

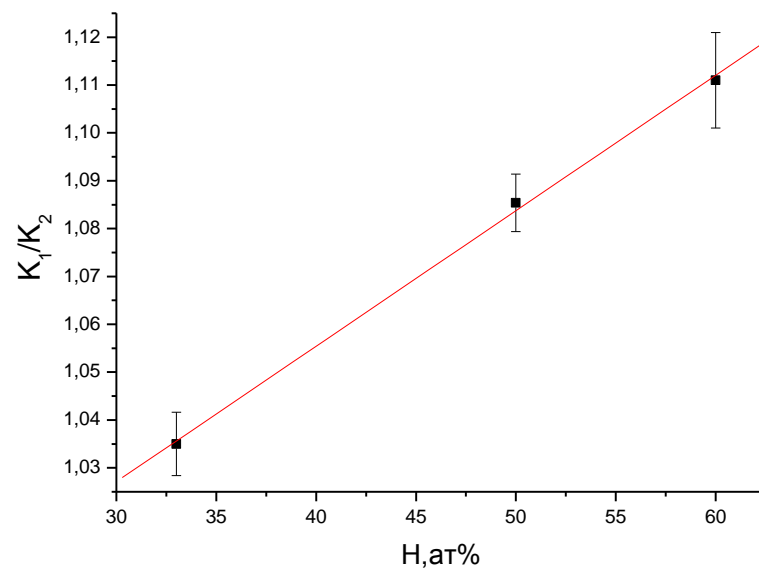


Рис.3.7. Градуировочная зависимость для определения атомного процентного содержания водорода в системе TiH_x

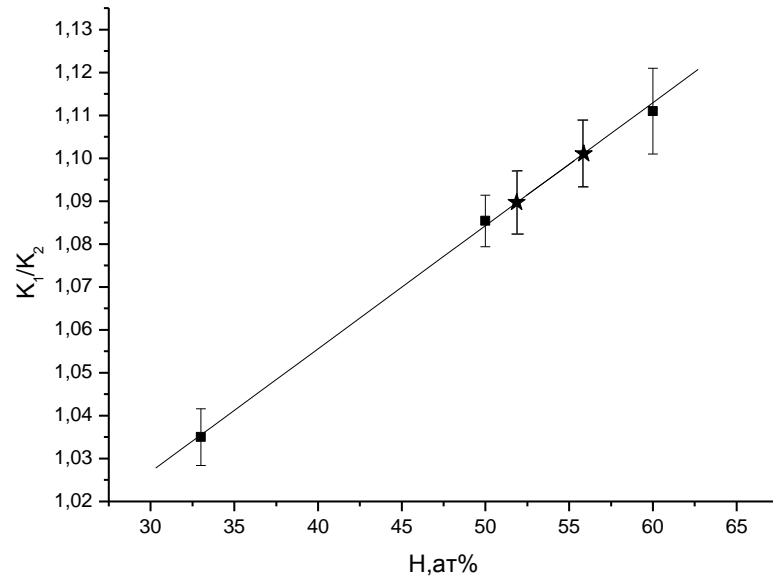


Рис.3.8. С использованием градуировочной зависимости для титана проверялась концентрация водорода в образцах титана со значениями $TiH_{1,1}$, $TiH_{1,2}$ (отмечено звездочками).

3.2 Вариант методики: сравнение с модельным спектром

В настоящей работе метод ядерного обратного рассеяния протонов используется 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. Основной величиной, которой оперируют физики, исследующие столкновение микрообъектов, является эффективное сечение или просто сечение (более полное название поперечное эффективное сечение). Именно эта величина определяет вероятность того или иного результата столкновения. Если обозначить через $\sigma_{Me}(E, \theta)$ энергетическую зависимость сечения такого процесса для угла рассеяния θ (такое сечение мы называем «инструментальным сечением») [53], то энергетический спектр частиц, регистрируемых полупроводниковым детектором, может быть записан в следующем виде :

$$Y_{Me}(E_0, E_2, \theta) = N_0 \sigma_{Me}(E_1, \theta) \varepsilon^{-1} d\Omega, \quad (3.1)$$

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. Множитель ε^{-1} , входящий в (1) зависит от сечения торможения $\varepsilon(E)$ протонов атомами мишени, кинематического фактора k и геометрического фактора рассеяния p :

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon(E_2) [k\varepsilon E_1 + p\varepsilon kE_1]}{\varepsilon(kE_1)}. \quad (3.2)$$

Если экспериментальный спектр анализировать по (3.1), то в результате его компьютерного моделирования для данного угла рассеяния θ определяется зависимость сечения рассеяния $\sigma_{Me}(E, \theta)$.

В случае двухкомпонентной мишени спектр обратного рассеяния протонов – это суперпозиция спектров обратного рассеяния протонов от ядер атомов, входящих в состав молекул Me_yH_{1-y} (где Me – это металл, например Ti и Zr). Однако, 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 $\varepsilon(E)$. Нетрудно показать, что в этом случае амплитуда энергетического спектра $Y_{Me_yH_{1-y}}(E_2)$ обратного рассеяния протонов от двухкомпонентной водородосодержащей мишени Me_yH_{1-y} может быть записана в следующем виде:

$$\tilde{Y}_{Me_yH_{1-y}}(E_0, E_2, \theta) = N_0 d\Omega y \sigma_{Me}(E_1, \theta) \left[\tilde{\varepsilon}_{Me_y} \right]^{-1}, \quad (3.3)$$

$$\text{где } \left[\tilde{\varepsilon}_{Me_y} \right] = \frac{\tilde{\varepsilon}(E_2^{Me}) \left[k_{Me} \tilde{\varepsilon} E_1^{Me} + p \tilde{\varepsilon} k_{Me} E_1^{Me} \right]}{\tilde{\varepsilon}(k_{Me} E_1^{Me})}. \quad (3.4)$$

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

$$\tilde{\varepsilon} = y \varepsilon_{Me} + (1-y) \varepsilon_H. \quad (3.5)$$

Изменение тормозной способности образца после гидрирования приводит к уменьшению амплитуды спектров ЯОР относительно негидрированных образцов, однако форма спектров для исходного образца и образца, насыщенного водородом, остаются подобны, что можно объяснить в рамках модели однократного рассеяния, если учесть что энергетические зависимости сечений торможения $\varepsilon(E)$ для различных элементов также являются подобными. Для определения значения y , входящего в формулу химического соединения, используется метод итерации. Задавая различные

значения u и используя (3.3)-(3.5) при моделировании экспериментальных спектров ЯОР гидрированных соединений, находится такое значение u , 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 настоящее время накоплен определенный экспериментальный материал по энергетическим зависимостям сечений упругого рассеяния протонов атомными ядрами. Однако, только в некоторых случаях для моделирования спектров ЯОР можно воспользоваться имеющимися в литературе данными. В ядерной физике все сечения упругого рассеяния протонов, начиная с начала 50-х годов, измеряются только с использованием мишеней изготовленных из изотопов данного элемента. Для целей исследования материалов методом ЯОР необходимы сечения рассеяния, измеренные с использованием мишеней естественного изотопного состава. Оказывается, что только для таких элементов как C, O, N, Al, V, Nb можно использовать имеющиеся литературные данные по $\sigma(E)$.

Если бы для всех изотопов данного элемента были бы измерены энергетические зависимости сечений упругого рассеяния, то можно было бы, зная изотопический состав данного элемента, построить зависимость сечения рассеяния от энергии. Однако сечения упругого рассеяния протонов на изотопах данного элемента измерялись для решения определенных ядерно-физических задач и потому они, как правило, измерены только для некоторых изотопов и в определенных энергетических интервалах.

Мы отмечали, что спектр ЯОР для толстой мишени формируется не только за счет протонов, претерпевающих упругое рассеяние. В зависимости

от ядерных свойств изотопов сечение неупругого рассеяния протонов в ряде случаев может быть сравнимо (и даже быть больше) с сечением упругого рассеяния.

Спектр ЯОР и спектр ядерного неупругого рассеяния протонов накладываются друг на друга, образуя экспериментальный спектр ЯОР протонов. Результирующий спектр ЯОР можно смоделировать в предположении, что сечение рассеяния является упругим, а зависимость $\sigma = \sigma(E)$ для данного угла рассеяния θ является зависимостью от энергии «инструментального» сечения. При определенных условиях инструментальное сечение может совпадать с сечением упругого рассеяния.

Таким образом, по «инструментальным сечениям» (ниже, для краткости, просто сечение рассеяния) мы будем понимать зависимость $\sigma(E)$, используя которую по формулам, приведенным в данной главе, можно смоделировать экспериментальный спектр ЯОР.

3.3 Определение сечений для некоторых элементов

Далее будут рассмотрены методы и результаты определения зависимостей $\sigma(E)$.

Выше было показано, что спектр ЯОР двухкомпонентного соединения A_yB_{1-y} – это сумма спектров ЯОР от элементов А и В. Если измерен спектр ЯОР для такого соединения и предварительно найдена зависимость $\sigma(E)$, например, для элемента В, то по формулам (3.3-3.5) можно определить зависимость $\sigma(E)$ для элемента А.

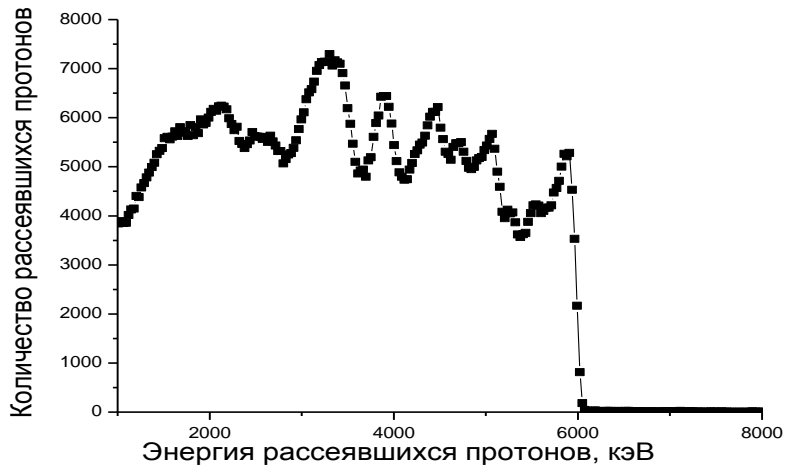
В настоящей работе, используя закономерности спектров ЯОР для одно и двухкомпонентных мишеней, определены зависимости $\sigma = \sigma(E)$ для элементов Mg, Al, Ti.

Для определения зависимости $\sigma(E)$ для данного элемента измерялся спектр ЯОР ($E_0=7,6$ МэВ, $\theta = 160^\circ$) для однокомпонентной мишени. Такие спектры ЯОР являются как бы «паспортом» для данного элемента, так как формы спектров ЯОР для каждого элемента сугубо индивидуальны.

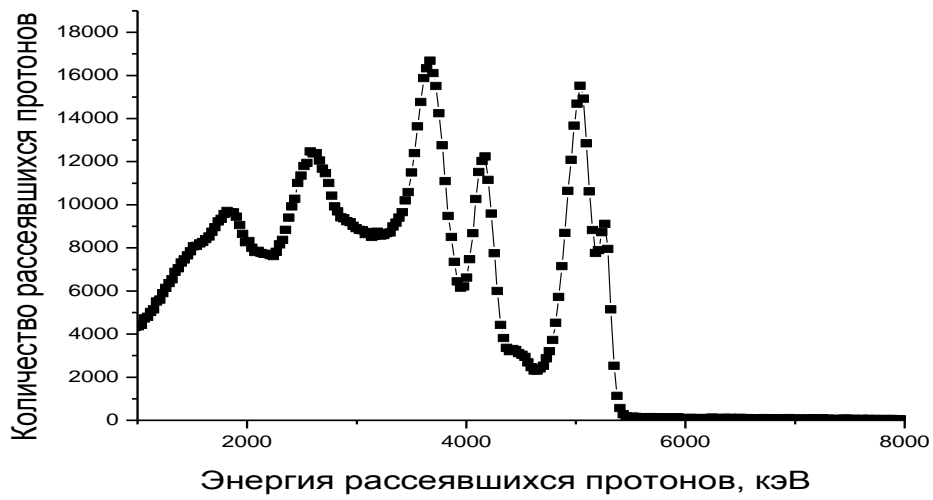
На рис.3.9 приведены спектры ЯОР для следующих элементов: Mg, Al, Ti.

С использованием соотношения (3.3) из спектров ЯОР можно вычислить зависимости $\sigma(E)$, причем лишь в относительных единицах, если величина $N_0d\Omega$ не измерена. При моделировании ЯОР спектров однокомпонентных, двухкомпонентных и многокомпонентных соединений необходимо провести абсолютизацию зависимостей $\sigma(E)$, т.е. найти величину $N_0d\Omega$,

а) Mg



б) Al



в) Ti

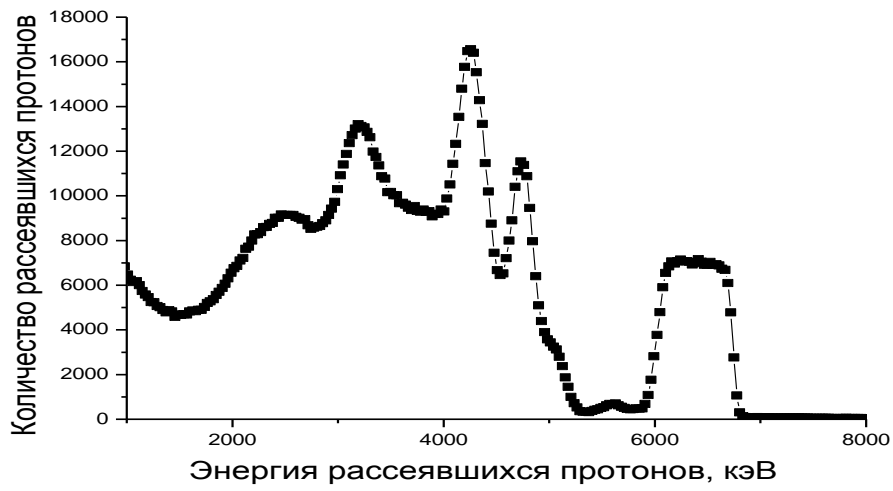


Рис. 3.9. Спектры ЯОР для толстых мишеней из Mg, Al, Ti.

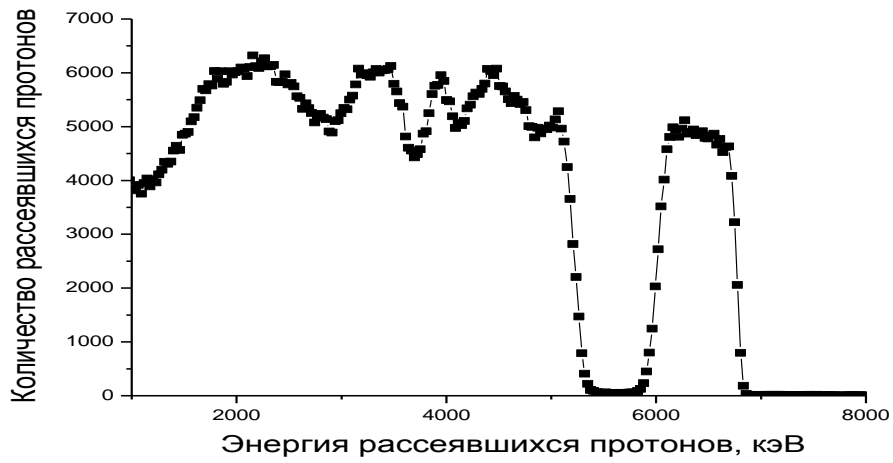
что позволяет выразить сечения в единицах барн/ср. В данной разделе описан метод определения величин $N_0 d\Omega$. С этой целью нами были измерены спектры от толстых мишеней из перечисленных выше элементов, на лицевую сторону которых были установлена фольга из Та толщиной 8 мкм. Измеренные спектры от таких «слоистых» мишеней представлены на рис. 3.10. Из сравнения спектров ЯОР, приведенных на рис. 3.10, со спектрами ЯОР, приведенными на рис. 3.9, видно, что последние сдвинуты по шкале энергии влево из-за того, что протоны рассеянные ядрами исследуемых элементов перед попаданием в детектор дважды (при пролете туда и обратно Та фольги) теряют часть энергии.

При моделировании спектра ЯОР для слоистой мишени зависимость $\sigma(E)$ сразу определяется в абсолютных единицах для данного элемента, так как рассеяние протонов ядрами Та является резерфордским. Однако из-за того, что при прохождении протонов через фольгу из Та происходит уменьшение начальной энергии E_0 протонов, падающих на мишень из исследуемого элемента, извлекаемая зависимость $\sigma(E)$ после обработки спектра ЯОР определяется для энергий $E < E_0 - \Delta E$, где $\Delta E \sim 0.4$ МэВ - потеря энергии протонов в Та фольге. Поэтому абсолютизация зависимости $\sigma(E)$, найденной из анализа спектра ЯОР для однокомпонентной мишени должна производиться путем сопоставления спектров при $E \leq E_0 - \Delta E$. Причем для сопоставлений зависимостей $\sigma(E)^{отн}$ и $\sigma(E)^{абсол}$ необходимо, чтобы эти сечения соответствовали сечениям упругого рассеяния (т.е. чтобы вкладами от сечений неупругого рассеяния и ядерных реакций можно было бы пренебречь). Предположим, что за формирование спектра ЯОР отвечают только процессы упругого и неупругого рассеяния протонов на ядрах данного элемента. Если в ядре первое возбужденное состояние имеет энергию E_1^* ,

а) Mg



б) Al



в) Ti

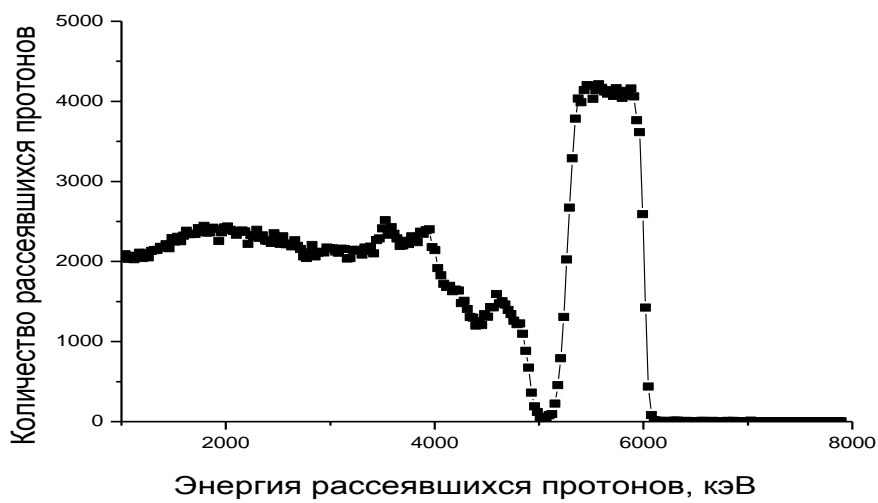


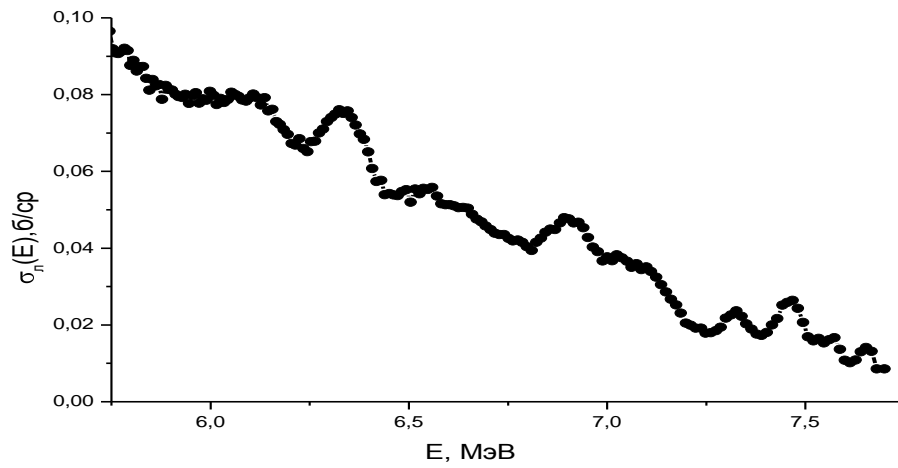
Рис. 3.10. Спектры ЯОР для толстых мишеней Mg, Al, Ti, на которые наложена фольга из Ta толщиной 10 мкм.

то нетрудно понять, что в спектре ЯОР импульсы, обусловленные попаданием в детектор протонов неупругого рассеяния от поверхности мишени будут складываться с импульсами, обусловленные упругим рассеянием протонов в глубине мишени с энергией $E \cong E_0 - \frac{E_1^*}{2}$. Это означает, что для абсолютизации зависимости $\sigma(E)^{omi}$ соответствующие энергетические интервалы необходимо определять с учетом данных величин E_1^* и сечений неупругого рассеяния с возбуждений уровней с энергией E_1^* .

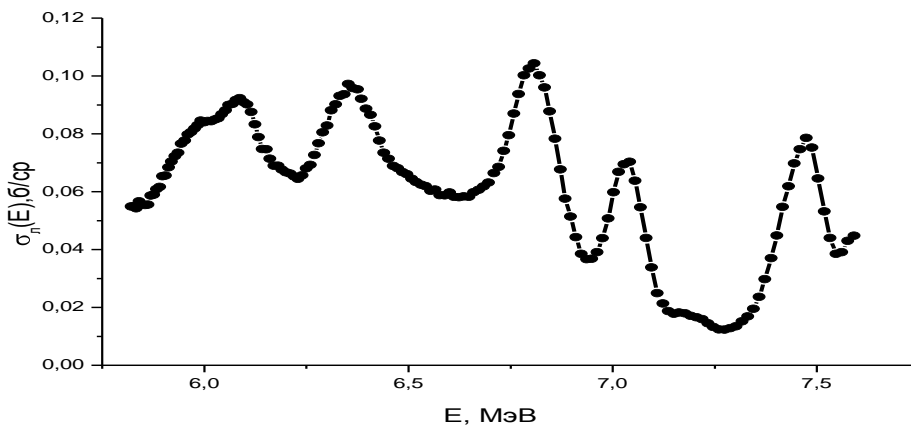
Таким методом были найдены энергетические зависимости сечений рассеяния для всех перечисленных выше элементов при $\theta=160^\circ$. Результаты представлены на рис. 3.11.

Измерены сечения рассеяния протонов энергии $5,5 \leq E \leq 7,6$ МэВ ядрами Mg, Al, Ti для $\theta=160^\circ$ (в лабораторной системе). Сечения для Ti используется в следующей главе для исследования концентрационных профилей водорода в поверхностных слоях титановых образцов.

a) Mg



б) Al



в) Ti

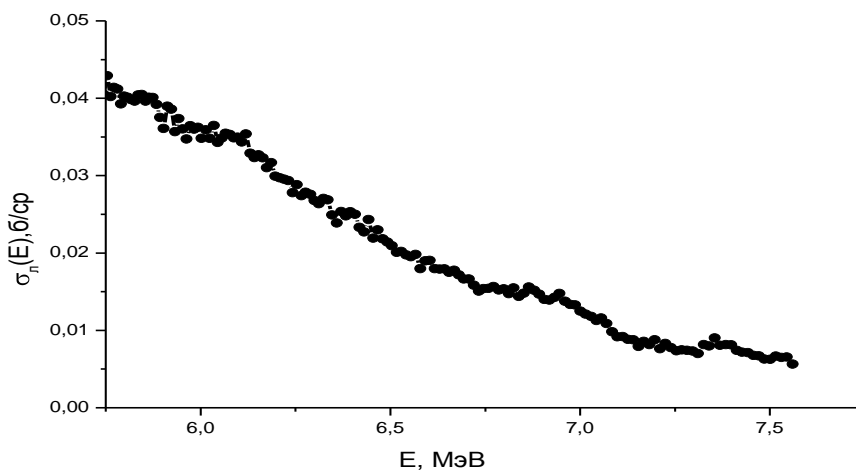


Рис.3.11. Сечения рассеяния протонов ядрами Mg, Al, Ti для энергий $E < 7,7$ МэВ.

4. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРАБОТАННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

4.1 Определение содержания водорода в сплавах титана и циркония

В настоящей работе исследовались три партии гидрированных образцов TiH_x и ZrH_x , для которого показатель стехиометрии x определен волюмометрическим методом [76]: 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. 4.1 - 4.2). 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 на одно и то же число протонов, падающих на мишень, проводили их нормировку по амплитуде спектров для танталовой фольги.

Если рассеяние протонов происходит ядрами Ti или Zr , то спектры ЯОР от однокомпонентных мишеней представлены на рис. 4.1-4.2 сплошными кривыми. 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.

Состав гидридов Ti и Zr – это TiH_x и ZrH_x , где $x = (1-y)/y$. Задавая различные значения x и используя (3.3)-(3.5) при моделировании экспериментальных спектров ЯОР гидрированных соединений, находится такое значение x , при котором расчетный спектр совпадает с экспериментальным в пределах погрешности.

На рис. 4.1 представлены спектры ЯОР протонов для образца из титана и двух образцов 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. На рис. 4.2 приведен спектр ЯОР протонов для Zr и гидрированного образца ZrH_x . Отметим, что резонансная структура спектров ЯОР менее выражена.

Обработка спектров ЯОР с использованием (3.3) позволила установить концентрацию водорода в образцах. Ошибки в определении значений x зависят от статистической ошибки при измерении величин $\tilde{Y}_{Me_yH_{1-y}}(E_0, E_2, \theta)$ 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, приведенных на рис. 4.1 и 4.2 следует, что подобие спектров $Y_{Me}(E_0, E_2, \theta)$ и $\tilde{Y}_{Me_yH_{1-y}}(E_0, E_2, \theta)$ имеет место, если рассеяние протонов приходится в мишени на глубине ≥ 5 мкм.

Измеренные с использованием метода ЯОР значениями 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_x) и для третьей партии (ZrH_x) в пределах погрешности совпадают. Для 5 образцов ZrH_x 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.

На примере гидрированных мишеней из Ti и Zr реализована возможность измерения концентрации водорода в поверхностных слоях

материалов до 100 мкм с помощью неразрушающего и экспрессного метода спектрометрии ЯОР протонов с начальной энергией протонов 7,7 МэВ.

При сравнении результатов двух методов, метод спектрометрии ЯОР протонов показал в основном совпадение значений количества водорода в образцах в пределах погрешности с усредненными по всему объему образца значениями, полученными волюмометрическим методом.

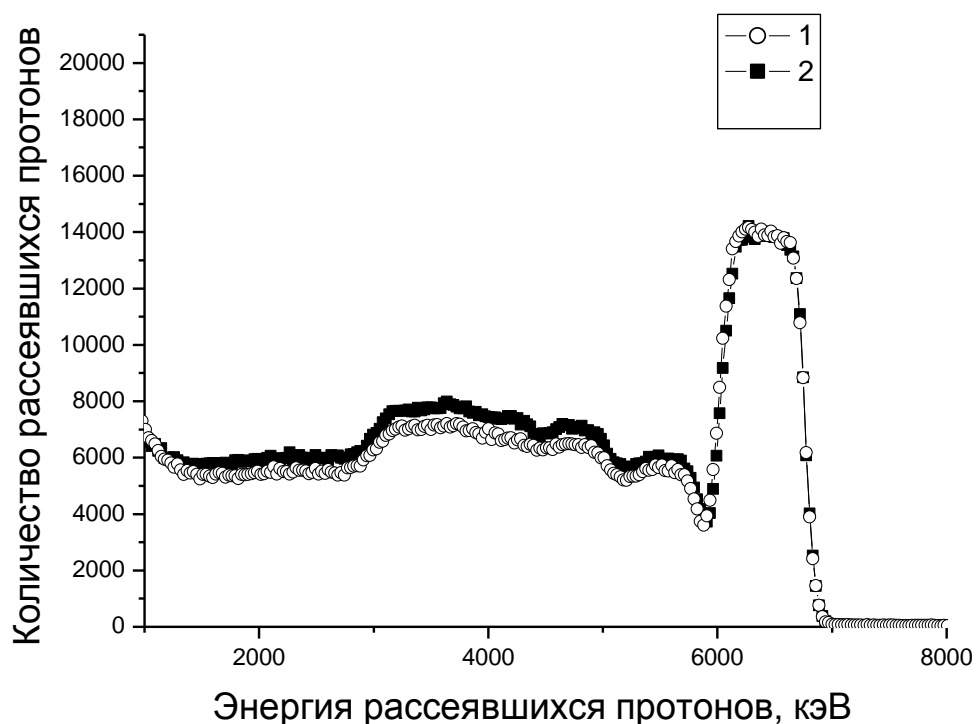


Рис. 4.1. Спектры ЯОР протонов с энергией 7.6 МэВ для исходного (1) и гидрированного образца циркония (2)

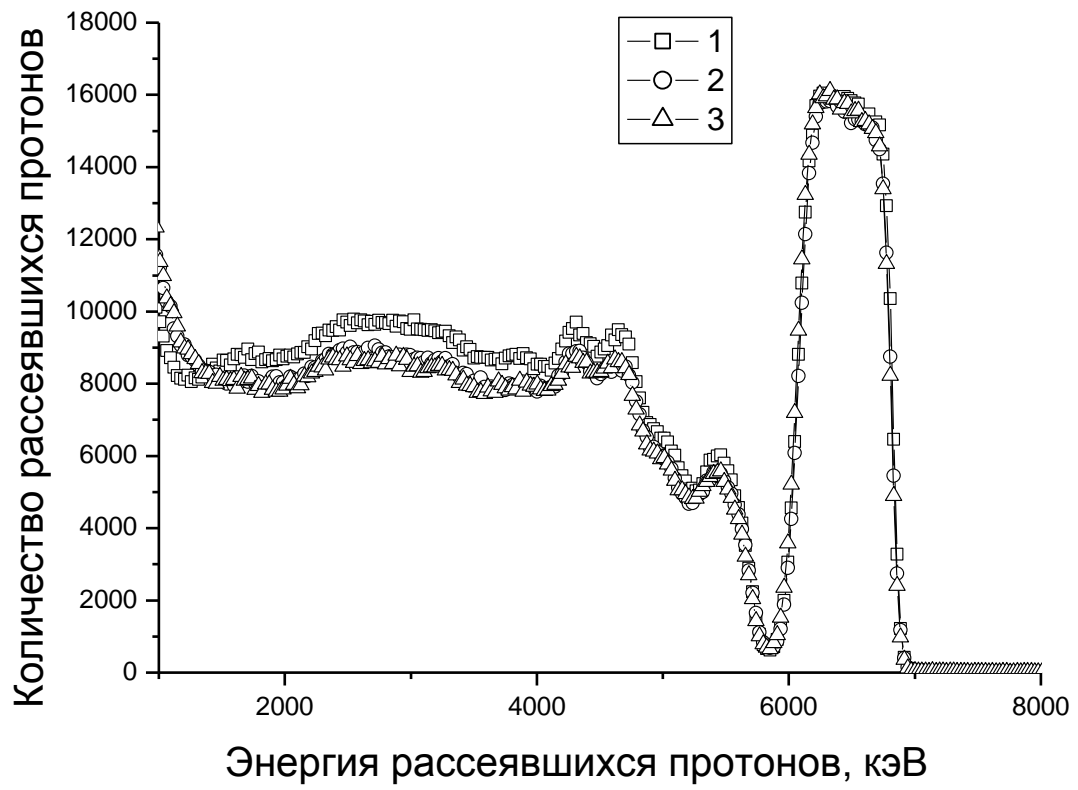


Рис. 4.2. Спектры ЯОР протонов энергией 7.6 МэВ для исходного (1) и двух гидрированных образцов титана (2, 3).

4.2 Определение содержания водорода в карбиде вольфрама

Образцы карбида вольфрама (сплав ВК-6) производились промышленным способом путем спекания при стандартных условиях в атмосфере водорода при температуре 2600 °С. Режим спекания одинаков, образцы отобраны из разных точек объема. В силу больших объемов спекаемого порошка содержание водорода в различных образцах может сильно различаться.

Как видно из рис. 4.3, 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.%), C(48.5 ат.%), Co(2 ат.%). Форму спектра остальных образцов удалось объяснить высокой концентрацией примесей водорода без изменения относительного содержания других элементов, применяя методики, разработанные ранее.

Из рис. 4.4 видно, что спектры наводороженных образцов имеют т.н. «просадку» относительно исходного, что согласуется с теорией и позволяет вычислять концентрацию водород с помощью моделирования.



Рис. 4.3. Спектры ЯОР для образцов № 1, 2, 3 и исходного.

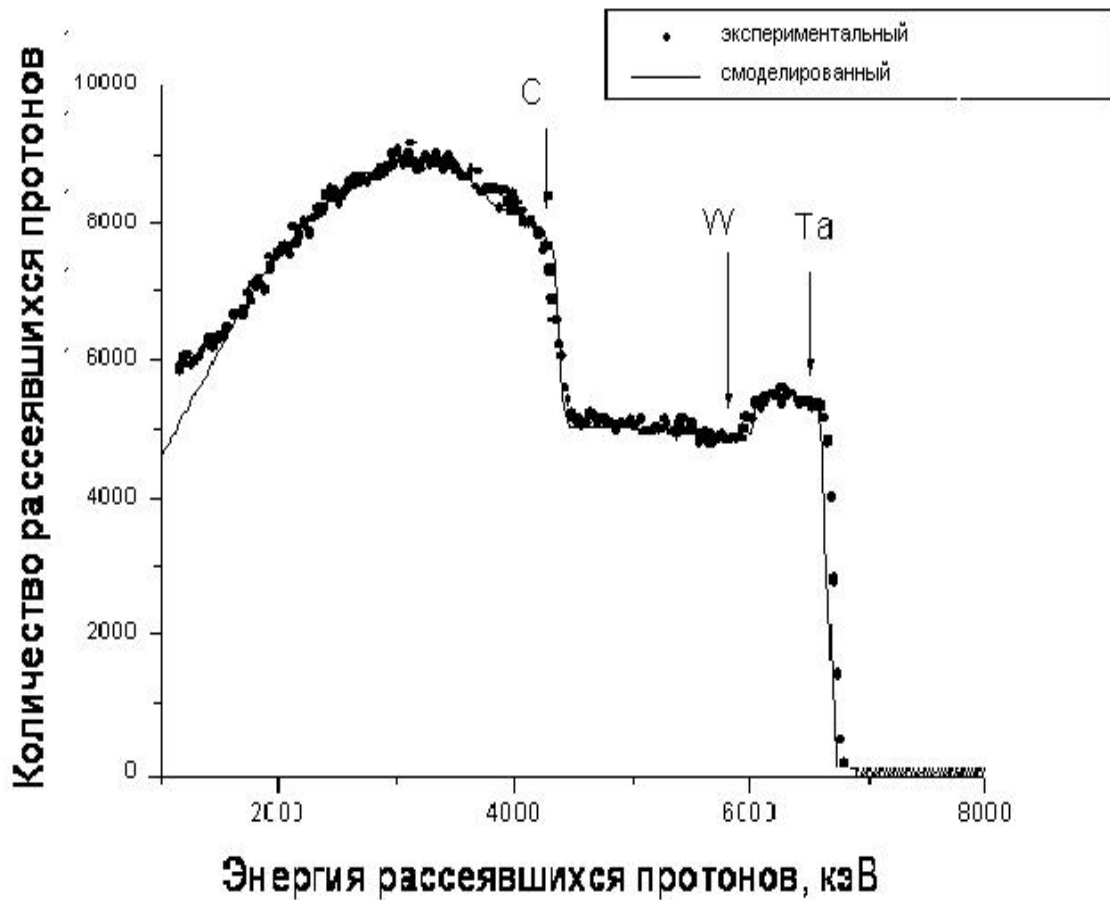


Рис. 4.4. Моделирование спектра исходного образца.

Как видно из рис. 4.5, принадлежащие W и C части расчетного спектра для данного образца без учета наличия водорода лежат выше как экспериментального, так и расчетного с учетом водородных поправок, однако идеально совпадает в принадлежащей Ta области, что позволяет уверенно говорить о наличии высокой концентрации примесей H, а так же наглядно демонстрирует чувствительность метода по водороду.

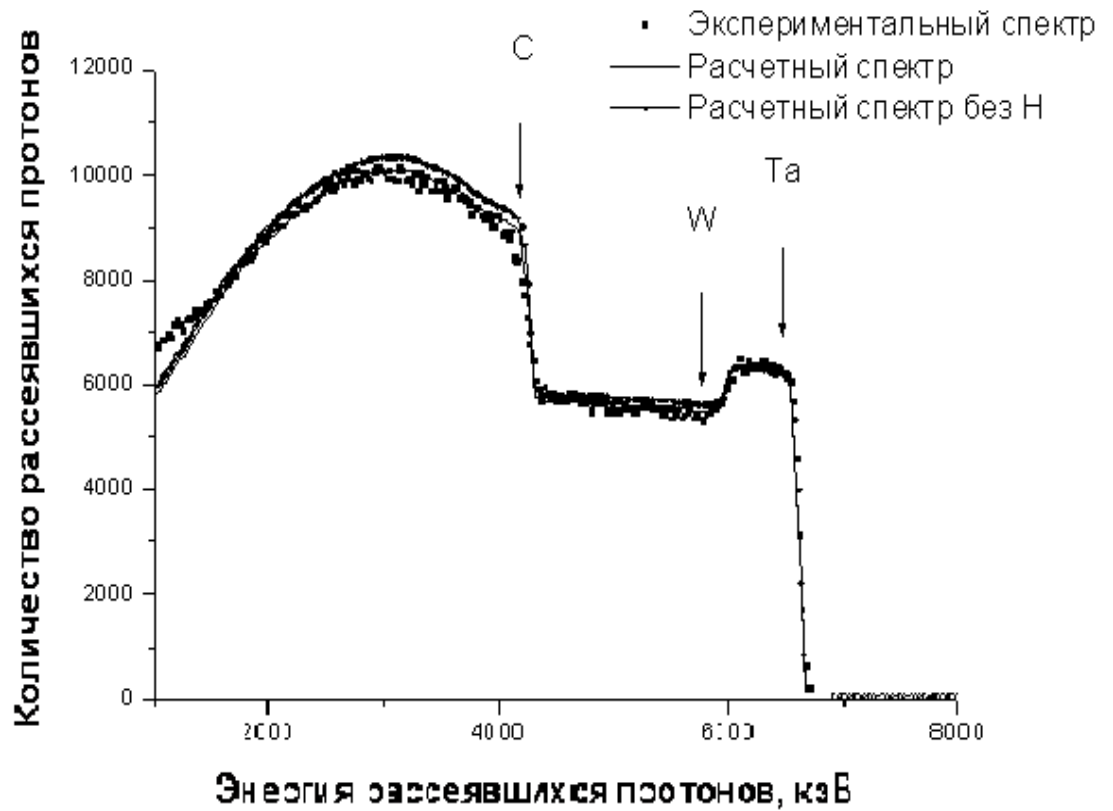


Рис. 4.5. Спектр ЯОР для образца № 3 .

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.%):

Таблица 4.1. Зависимость микротвердости образцов карбида вольфрама от концентрации водорода.

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

Обнаружена обратная зависимость, характеризуемая линейным понижением микротвердости с повышением концентрации водорода, что объясняется изменением кристаллической структуры и химических свойств карбида вольфрама.

4.3 Анализ защитных покрытий

Большое влияние на кинетику поглощения водорода циркониевыми изделиями оказывает состояние их поверхности. Оксидные пленки на поверхности изделий сильно затрудняют проникновение водорода в металл.

Проведены исследования характеристик (состава, толщины, наличия примесей) модифицированных с помощью микродугового оксидирования слоев на поверхности циркониевых изделий. Для исследований использовались циркониевые изделия, подвергнутые микродуговому оксидированию в электролитах различных составов (составы электролитов указаны в таблице 4.2). Оксидированным образцам в таблице 4.2 соответствуют номера (столбец 1), присвоенные организацией (Московский авиационный институт, МАИ), где проводилась процедура модификации сплава Э110. В столбцах 2 и 3 указаны характеристики поверхностных слоев до проведения коррозионных испытаний (этим образцам соответствуют первые номера в перечне столбца 1), а в столбцах 4 и 5 – после проведенных испытаний (вторые номера в столбце 1)

Таблица 4.2. Результаты элементного анализа (процентное содержание указано в атомных процентах).

Состав электролита (Номер образца)	До испытаний		После испытаний	
	Процентное содержание кислорода (O) и примесей по слоям	Толщина каждого слоя, мкм	Процентное содержание кислорода (O) примесей по слоям	Толщина каждого слоя, мкм
1	2	3	4	5
КОН+Na ₂ SiO ₃ (1:10) (образцы №№ 97 и 83)	O=67%	4.3	O=67%	6

КОН+ Na ₂ B ₄ O ₇ (1:10) (образцы №№ 98 и 69)	O=67%	5.1	O=67%	6.4
КОН+ Na ₂ WO ₄ (1:10) (образцы №№ 99 и 86)	O=66% W=2%; O=66%	0.2; 4.5	O=66% W=1%; O=67%	0.2; 5.3
КОН+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ WO ₄ +Na ₂ B ₄ O ₇ (Концентрация 1,67:6,67:1,67 г/л) (образец №100)	O=65% W=3%; O=66%	0.2; 5.1		
КОН+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ WO ₄ +Na ₂ B ₄ O ₇ (Концентрация 3,33:3,33:3,33 г/л) (образцы №№ 101 и 84)	O=65% W=3%; O=66%	0.2; 5.1	O=66% W=1%; O=67%	0.2; 6.3
КОН+ Na ₂ WO ₄ +Na ₂ SiO ₃ (образец №62)	O=65% W=3.5%; O=66%	0.2; 5.0		
КОН+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ WO ₄ +Na ₂ B ₄ O ₇ (Концентрация 1,4:1,1:7,5 г/л) (образец №91)			O=66% W=1%; O=67%	0.2; 5.5

На рис. 4.6 представлен спектр ЯОР от образца Э110 («исходный образец») при $E_p=7,5$ МэВ и спектр ЯОР от образца №97 (см. таблицу 4.2). В результате МДО на поверхности трубки из Э110 образовался оксидный слой. Протонам, рассеянными ядрами кислорода оксидного слоя, соответствует пик «О». Одновременно происходит изменение формы правого края спектра ЯОР, соответствующего рассеянию протонов ядрами Zr в оксидном

поверхностном слое (см. также рис. 4.7). Для определения характеристик модифицированного слоя проводилось компьютерное моделирование спектра. Сопоставление моделированного спектра с экспериментальным (рис. 4.8) позволило определить состав и толщину модифицированного слоя – $Zr = 33\%$, $O = 67\%$ или же ZrO_2 , толщиной 4,3 мкм.

Образец №83 (см. таблицу 4.2) был подвергнут коррозионным испытаниям в автоклавных условиях ($T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 22\text{ атм}$, $t = 10\text{ суток}$). На рис. 4.7 представлен (в увеличенном масштабе) спектр ЯОР от исходного образца (сплав Э110) и спектр ЯОР от образца №83. Как видно из рис. 4.7 в результате МДО на поверхности Э110 образовался оксидный слой. Образование оксидного слоя не привело к дальнейшей диффузии кислорода вглубь циркония. Это заключение следует из идентичности спектров ЯОР образца №83 и образца Э110 в области энергии рассеянных протонов $1000\text{ кэВ} < E_p < 4500\text{ кэВ}$. Если в процессе коррозионных испытаний произошел процесс наводороживания циркониевого образца, то в зависимости от глубины наводороживания форма спектра ЯОР образца №83 должна была бы быть отличной от формы спектра ЯОР сплава Э110, по крайней мере в области $5500\text{ кэВ} < E_p < 6300\text{ кэВ}$. Из рис. 4.7 видно, что соответствующие спектры для указанных энергий идентичны.

На рис. 4.9 представлен моделированный спектр ЯОР от этого образца в сравнении с экспериментальным спектром ЯОР. Состав оксидного слоя ZrO_2 , а толщина – 6 мкм. При моделировании спектра ЯОР образца не было необходимости вводить поправку на возможное содержание водорода в образце.

На рис. 4.10 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №98 (см. таблицу 4.2) в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 5,1 мкм.

На рис. 4.11 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №69, подвергнутого коррозионным испытаниям (см. таблицу 4.2), в сравнении со

спектром ЯОР Э110, а с моделированным спектром на рис. 4.3.7. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 6,4 мкм.

Следует отметить, что образцы №97 и №83, №98 и №69 изготавливались с использованием электролитов, в состав которых входили такие элементы, как В, Na, Si, К. Из рис.4.7 и рис 4.12 следует, что метод ЯОР не обладает необходимой чувствительностью для определения слоев указанных выше элементов на поверхности из-за малости сечения рассеяния протонов этих энергий на данных изотопах и их низкой концентрации.

На рис. 4.13 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №99 (см. таблицу 4.2) в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 4,7 мкм. Для этого образца (а также ряда других) ранее с использованием пучка ионов He с энергией 2 МэВ измерялись спектры резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Так как масса ядра W больше массы ядра Zr, а сечение рассеяния ионов He таких энергий ядрами W много больше, чем на ядрах Zr, то в спектрах РОР проявляются пики, соответствующие рассеянию на ядрах W. На основе таких измерений в таблице 4.2 приведены данные о составе и толщинах слоев, содержащих ядра атомов W.

На рис. 4.14 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №86, подвергнутого коррозионным испытаниям (см. таблицу 4.2), в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 5,5 мкм с 1% примесью W на глубине до 0,2 мкм.

На рис. 4.15 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №101 (см. таблицу 4.2) в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 общей толщиной 4,7 мкм с 3% примесью W на глубине до 0,2 мкм.

На рис. 4.16 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №84, подвергнутого коррозионным испытаниям (см. таблицу 4.2), в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 6,5 мкм с 1% примесью W на глубине до 0,2 мкм.

На рис. 4.17 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №62 (см. таблицу 4.2) в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 общей толщиной 5,2 мкм с 3,5% примесью W на глубине до 0,2 мкм.

На рис. 4.18 представлен экспериментальный спектр ЯОР образца №91, подвергнутого коррозионным испытаниям (см. таблицу 4.2), в сравнении с моделированным спектром. В результате МДО образовался оксидный слой ZrO_2 толщиной 5,7 мкм с 1% примесью W на глубине до 0,2 мкм.

Сравнение спектра ЯОР от образца №98, для которого не проводились коррозионные испытания, и спектра ЯОР от образца №69, для которого испытания проводились, показано на рис. 4.19. Для нормировки спектров ЯОР использовалась методика основанная на покрытии образцов танталовой фольгой. Спектры ЯОР этих образцов практически идентичны, за исключением того, что спектр ЯОР для образца №69 содержит пик, соответствующий рассеянию протонов на ядрах Na, содержащегося в электролите. Определение ядер Na в поверхностном слое оказалось возможным в силу того, что при уменьшении энергии протонов сечение их рассеяния на ядрах Na возросло и это способствовало увеличению чувствительности метода ЯОР.

На рис. 4.20 показано идентичное сравнение спектров ЯОР от образцов №97 и №83. Как видно из обоих графиков, в спектрах образцов после испытаний отсутствует изменение форм правых краёв спектра ЯОР, что могло бы быть связано с проникновением водорода в образец. Это означает, что в результате коррозионных испытаний не произошло изменений составов и толщин пленок МДО.

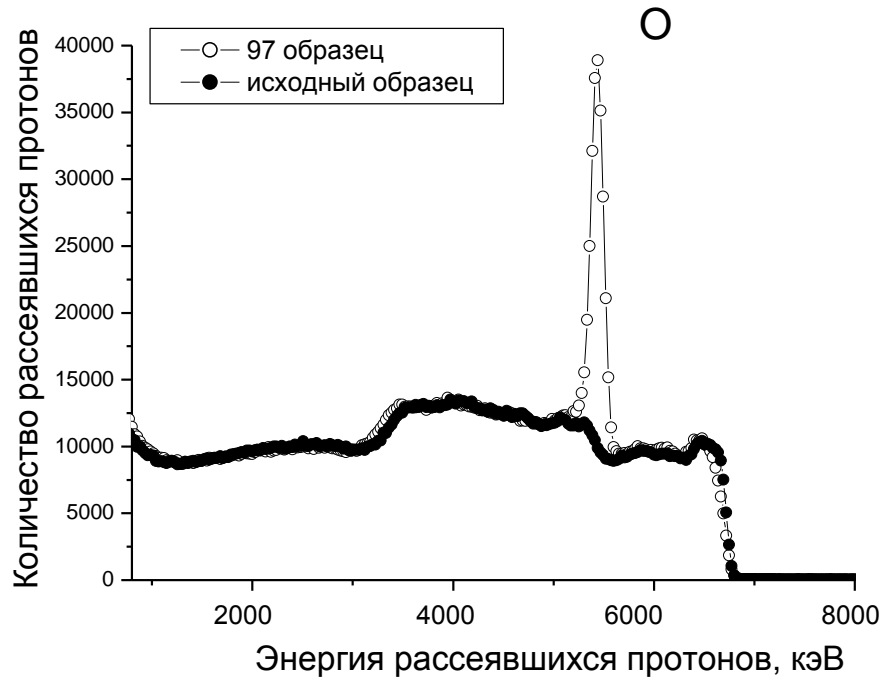


Рис.4.6. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от N97 и исходного образца

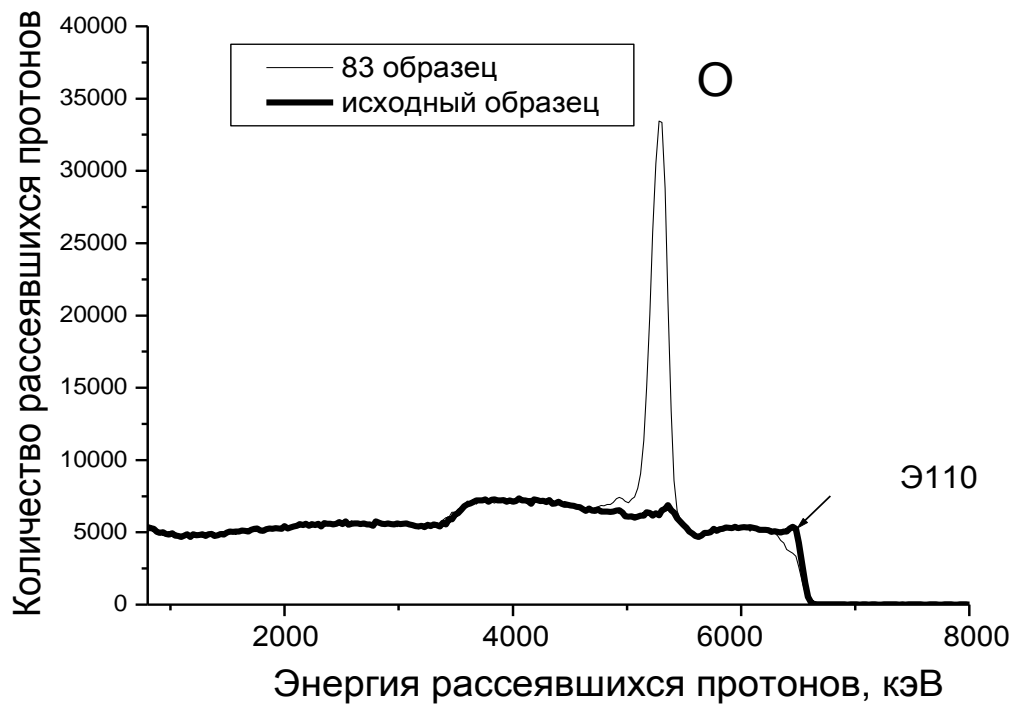


Рис. 4.7. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от N83 и исходного образца

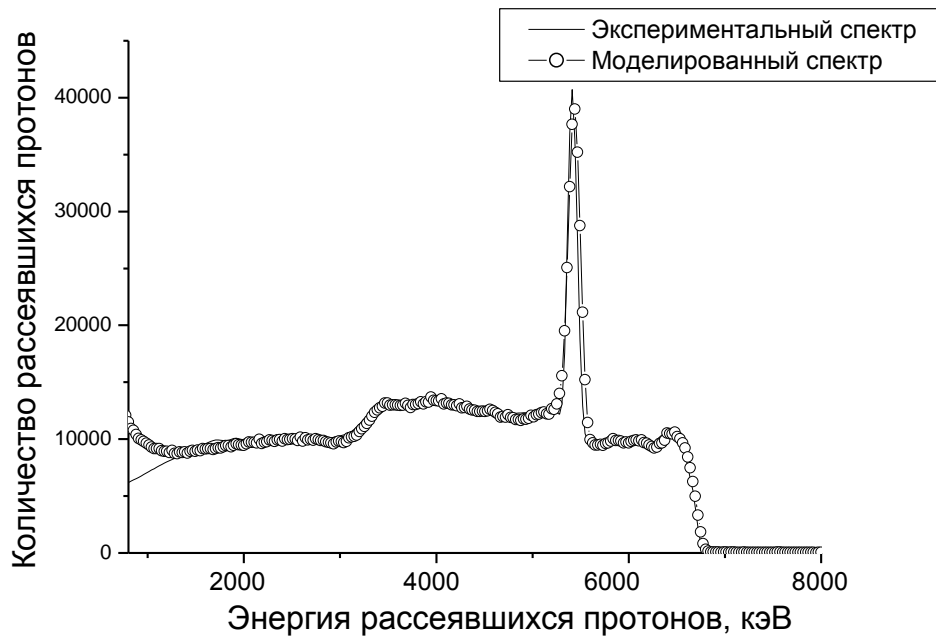


Рис.4.8. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N97

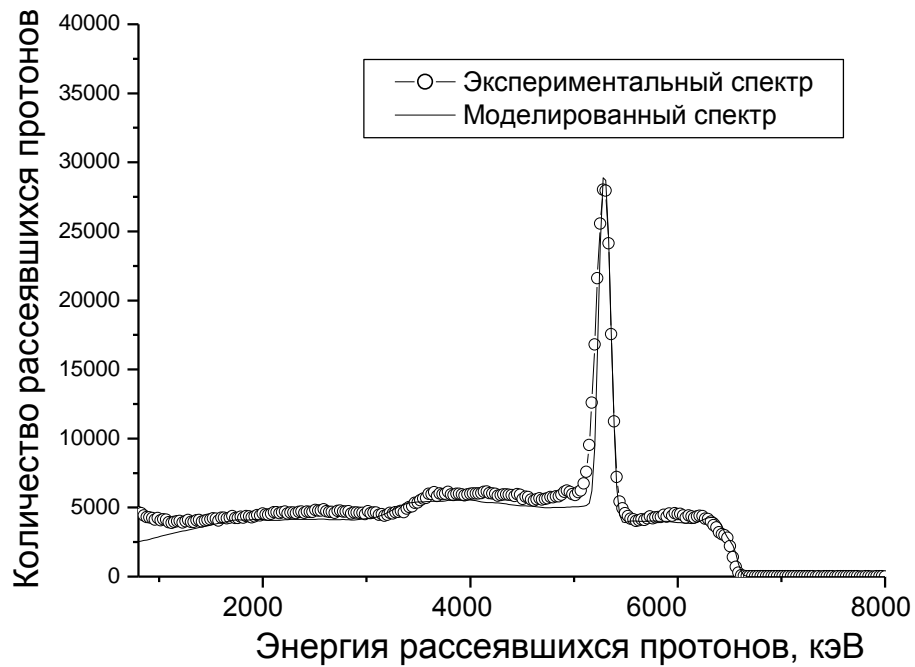


Рис.4.9. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N83

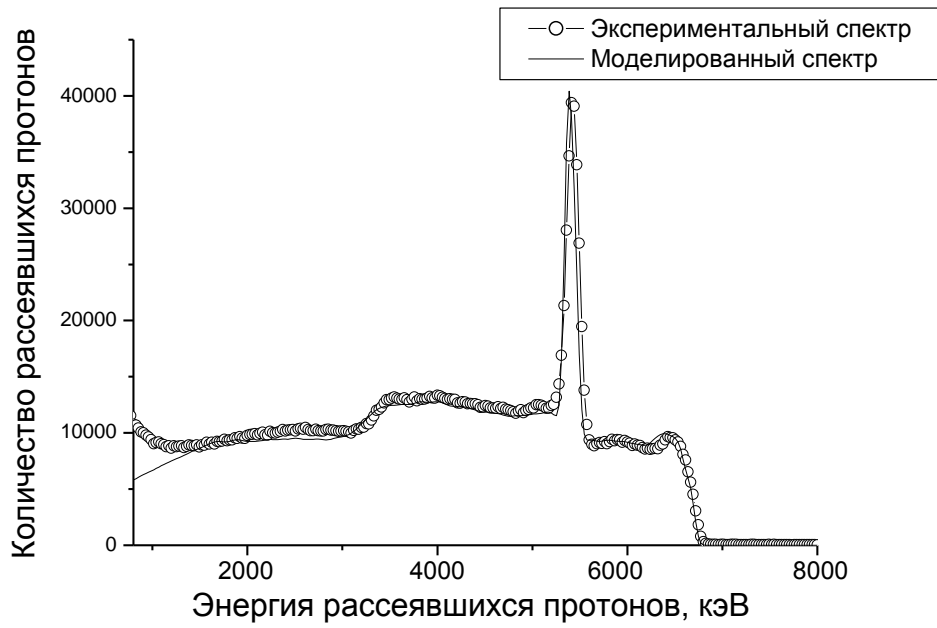


Рис.4.10. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N98

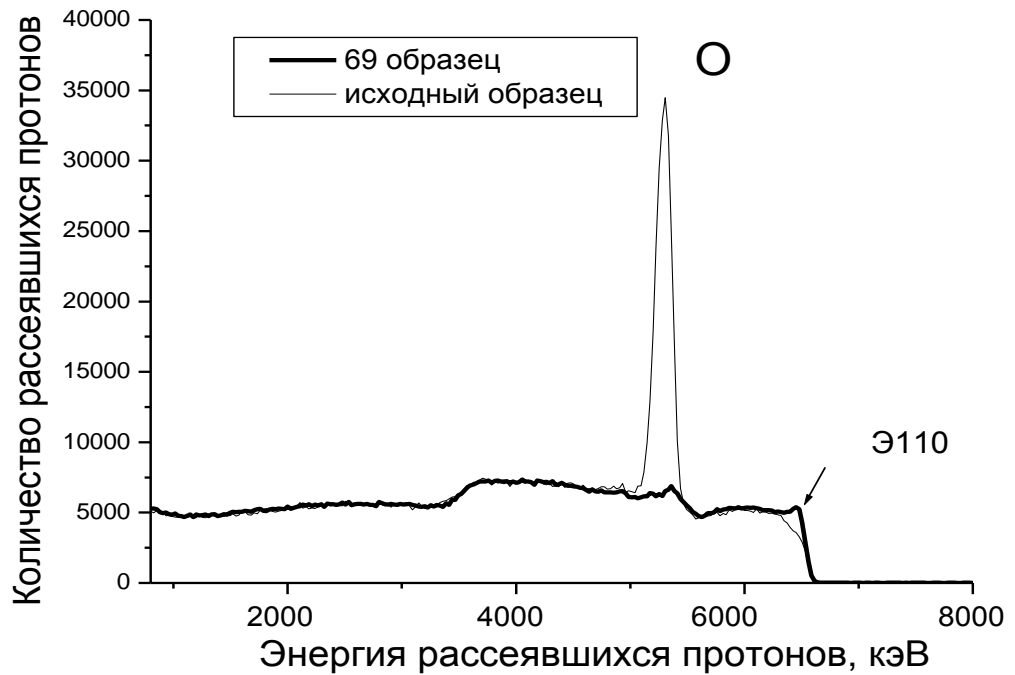


Рис.4.11. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от N69 и исходного образца

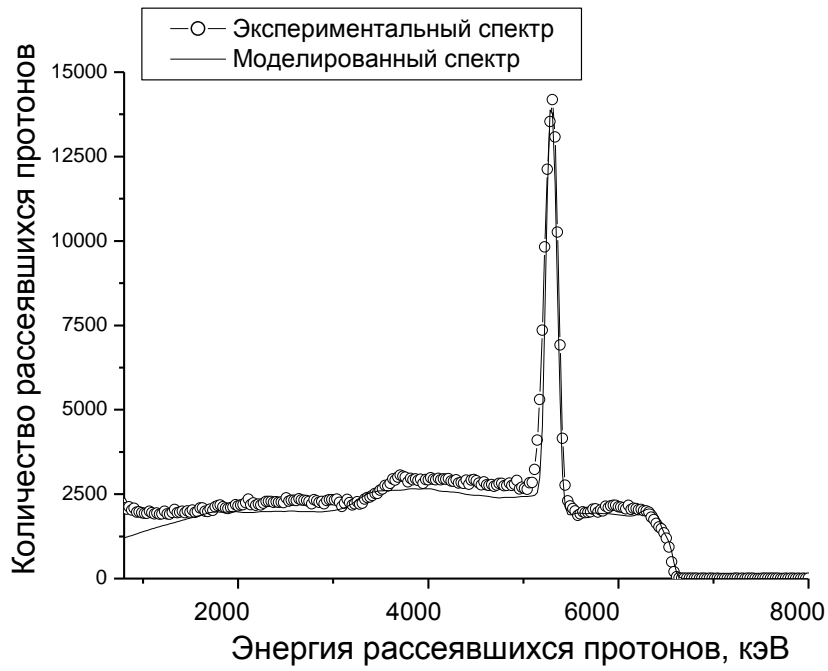


Рис.4.12. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N69

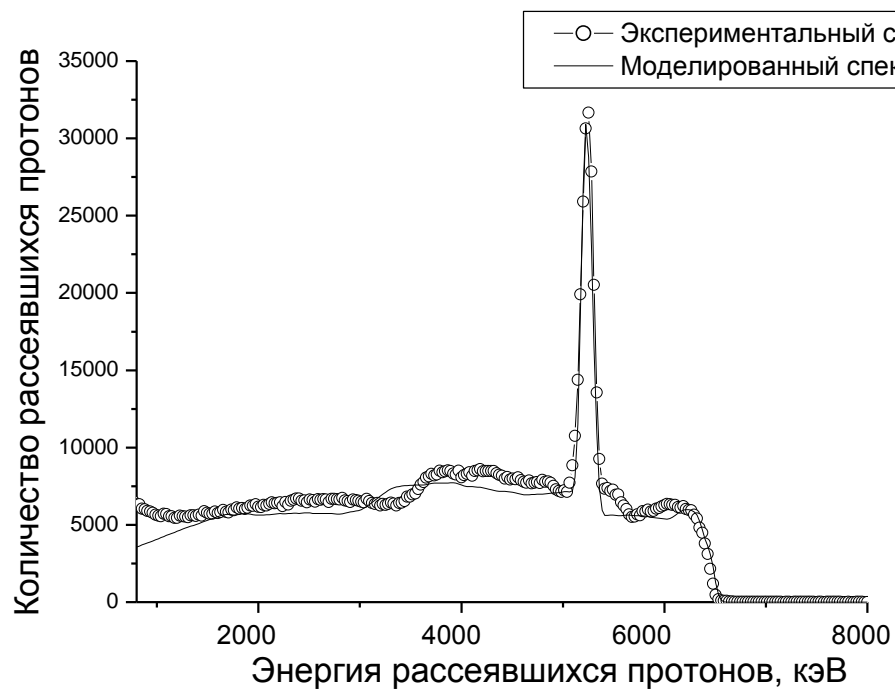


Рис.4.13. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N99

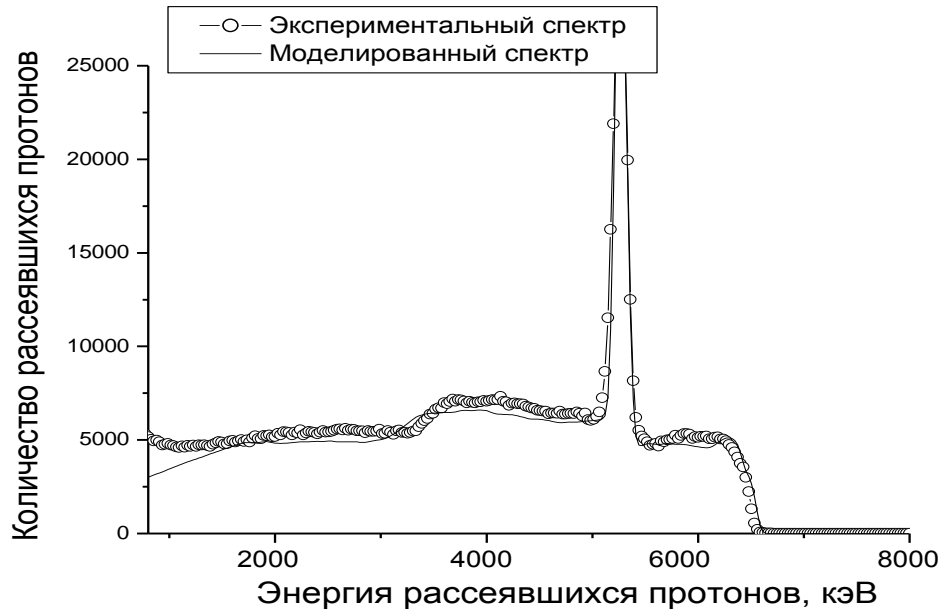


Рис.4.14. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N86

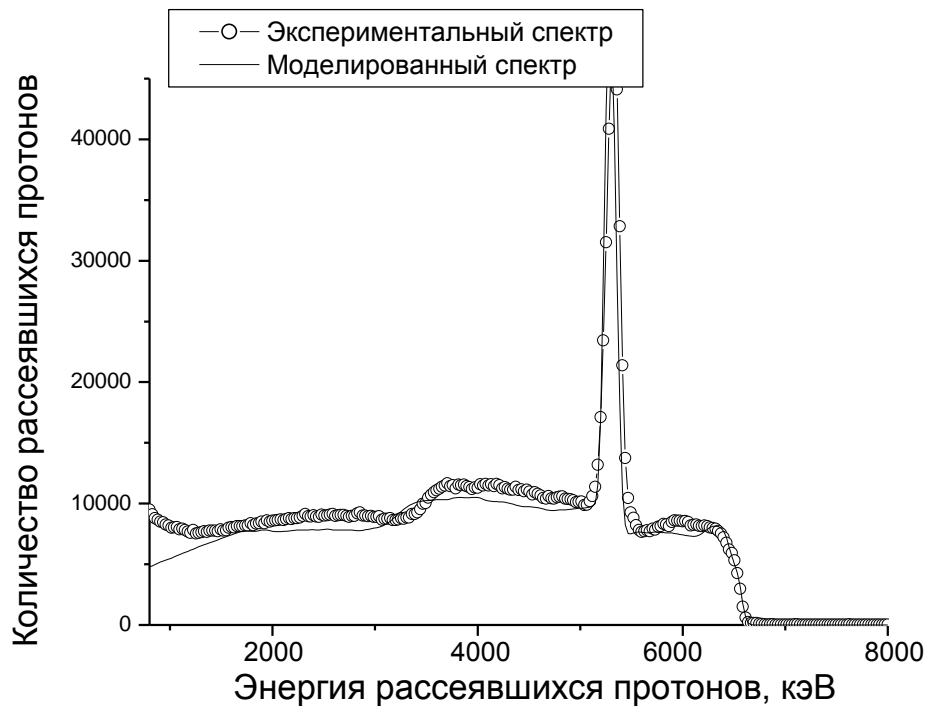


Рис.4.15. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N101

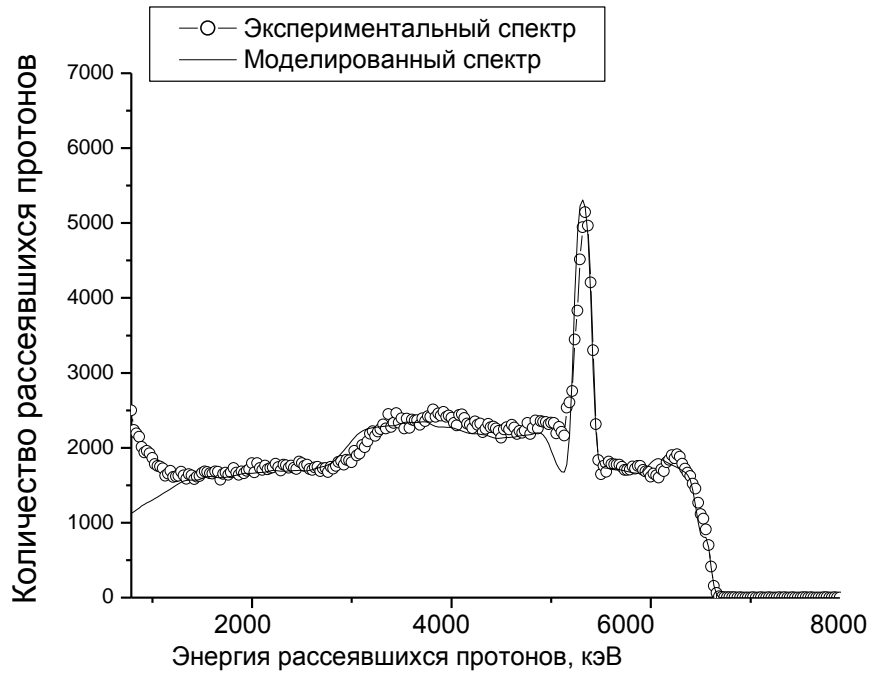


Рис.4.16. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N84

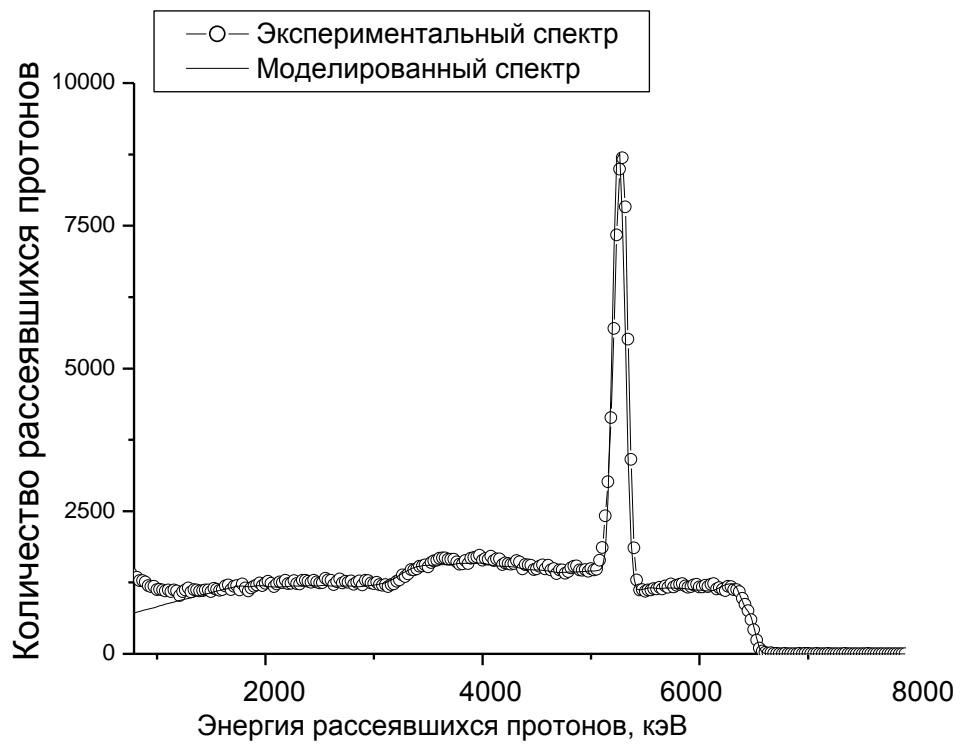


Рис.4.17. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N62

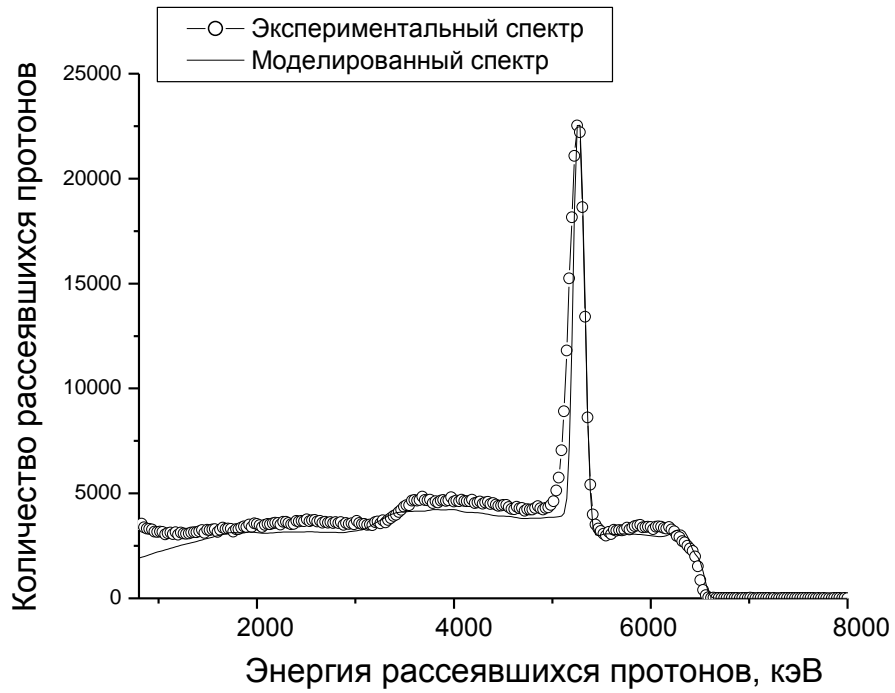


Рис.4.18. Спектр ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ от образца N91

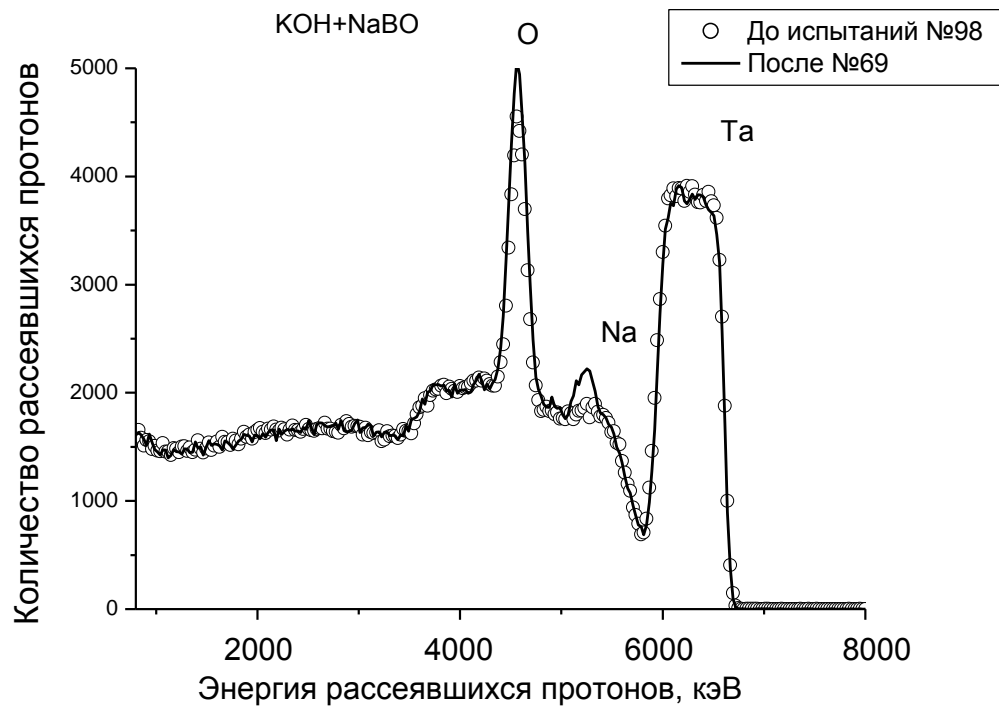


Рис. 4.19. Сравнение спектров ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ до и после испытаний с одинаковыми параметрами изготовления

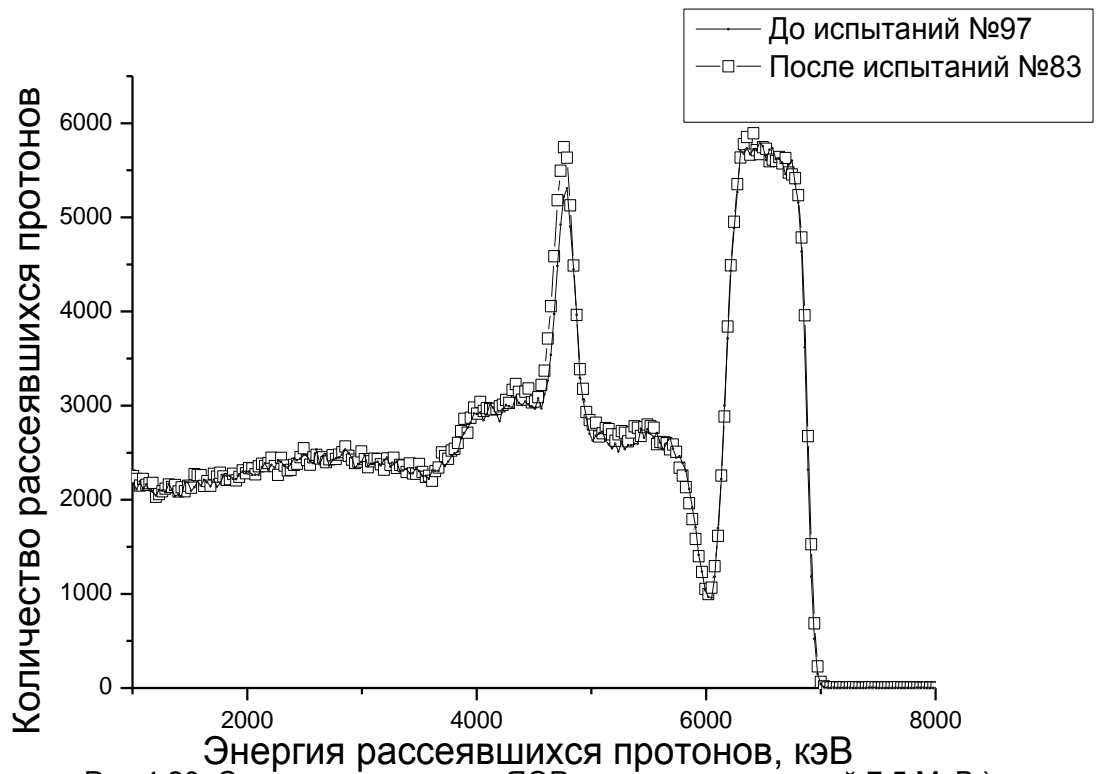


Рис.4.20. Сравнение спектров ЯОР протонов с энергией 7,5 МэВ) до и после испытаний с одинаковыми параметрами изготовления

В ходе работы проведен анализ применимости разработанной методики исследования концентраций водорода в материалах. Компьютерный анализ спектров ЯОР образцов без использования и с использованием процедуры наводороживания позволил сделать заключение о том, что ZrO_2 слои на поверхности циркониевых изделий служат препятствием проникновению водорода из водной среды в автоклавных условиях испытаний [55].

4.4 Исследование 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).

МДО-покрытия изготавливали на установке МДО-100 МАТИ. Для исследований использовали цилиндрические образцы из алюминиевого сплава В-95 диаметром 20 и высотой 6 мм. МДО проводили в силикатно-щелочном электролите в анодно-катодном режиме в течение 80÷400 мин с шагом в 60 минут. Средняя плотность тока при МДО составляла 10 А/дм², соотношение токов $I_K/I_A = 1$ [77].

На рис. 4.21 представлено сравнение спектров ЯОР от образца № 3.1 до и после наполнения поли-проксиленом. Слой, модифицированный поли-проксиленом в спектре ЯОР образца № 3.1, характеризуется пиком, соответствующим протонам, рассеянным на ядрах углерода.

Также, на рис. 4.21. прослеживается сдвиг начальной энергии для спектров от кислорода и алюминия. Анализ спектра образца после наполнения, проведенный при начальной энергии построения (по Al), соответствующий начальной энергии спектра покрытия без наполнения (рис. 4.22) показал, что данный эффект связан с высоким содержанием углерода (40 ат.%) и водорода (40%). Как показано в главе 3, выход ЯОР для каждого из элементов зависит от его относительного содержания, и высокое процентное содержание поли-проксиленового наполнения в тонком поверхностном слое привело к заметному уменьшению выхода от элементов основного покрытия (O и Al), что видно как сдвиг начальной энергии этих элементов в спектре ЯОР.

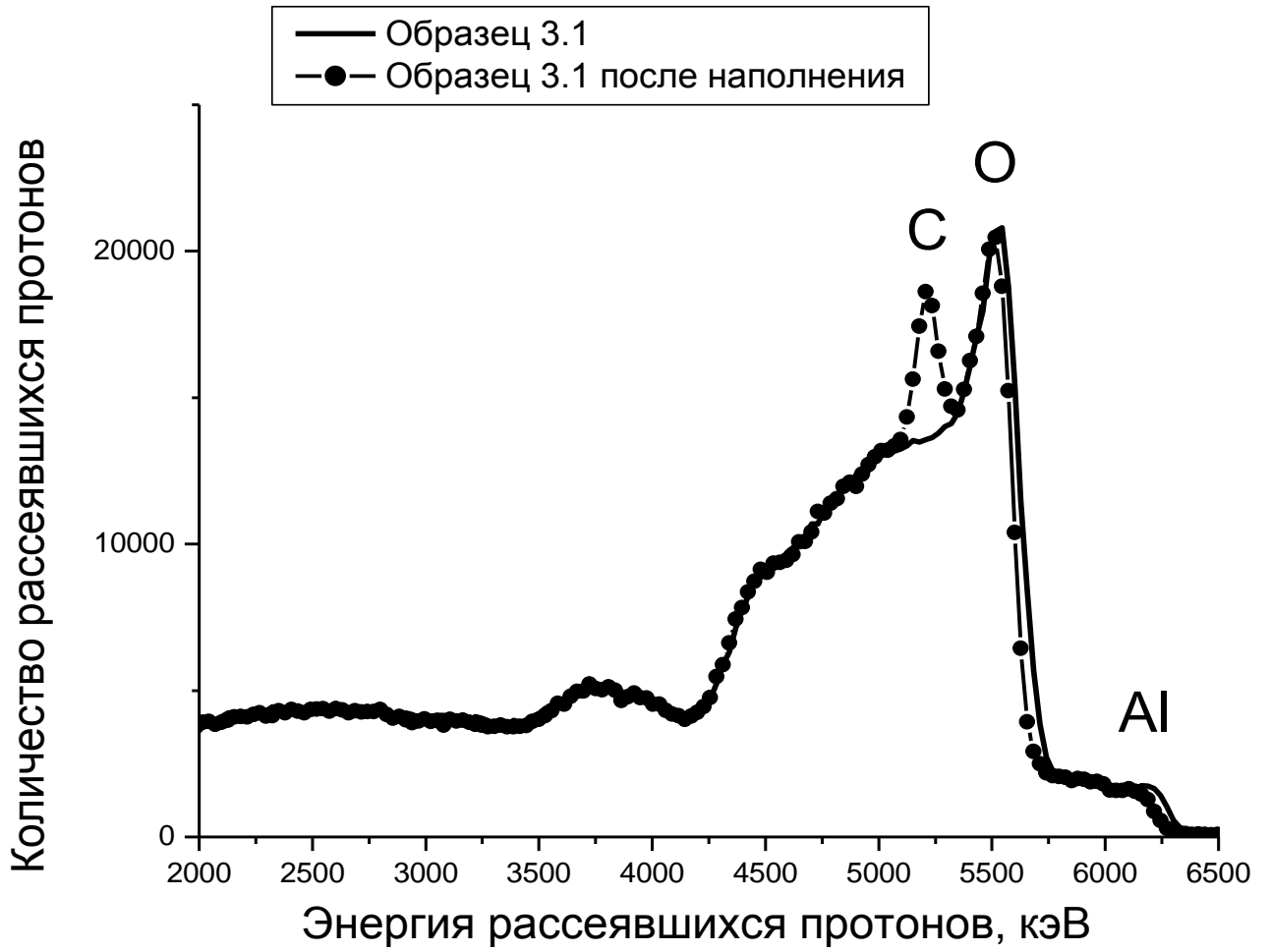


Рис. 4.21. Спектры ЯОР от образца №3.1 до и после наполнения полипроксиленом

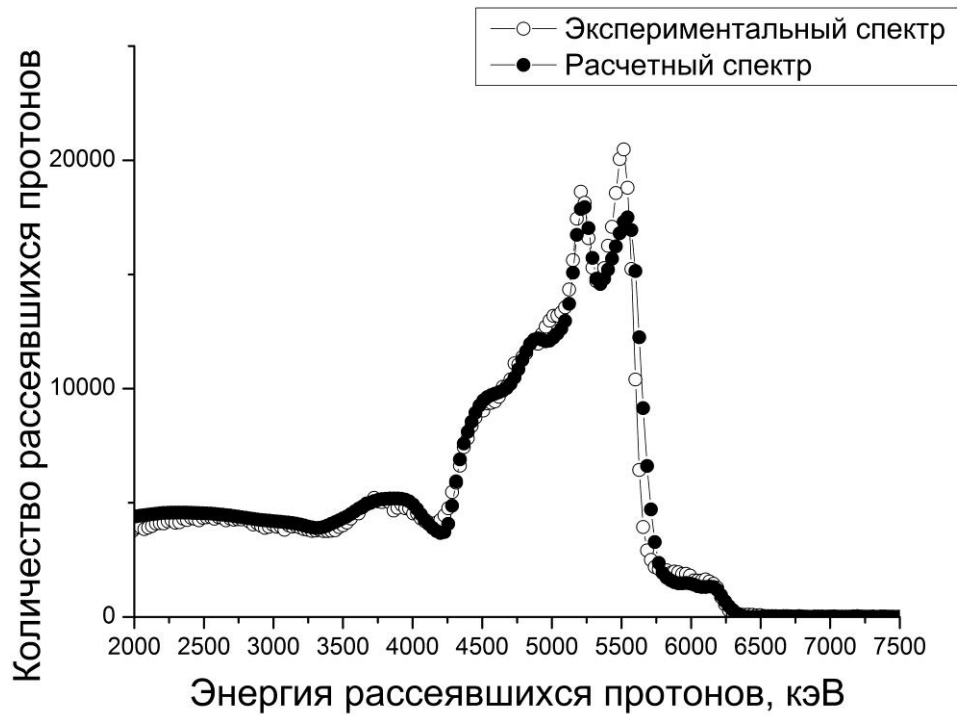


Рис. 4.22. Расчетный и экспериментальный спектры ЯОР образца №3.2 после наполнения

Образцы поместили под фольгу тантала толщиной 8 мкм с целью нормировки спектров и последующего исследования изменения профиля концентрации водорода в изучаемых образцах.

Сравнение области ниже 4000 кэВ спектров образца №3.2, что соответствует рассеянию протонов на материале подложке, показало отсутствие распространения водорода вне сформированного покрытия (рис. 4.23).

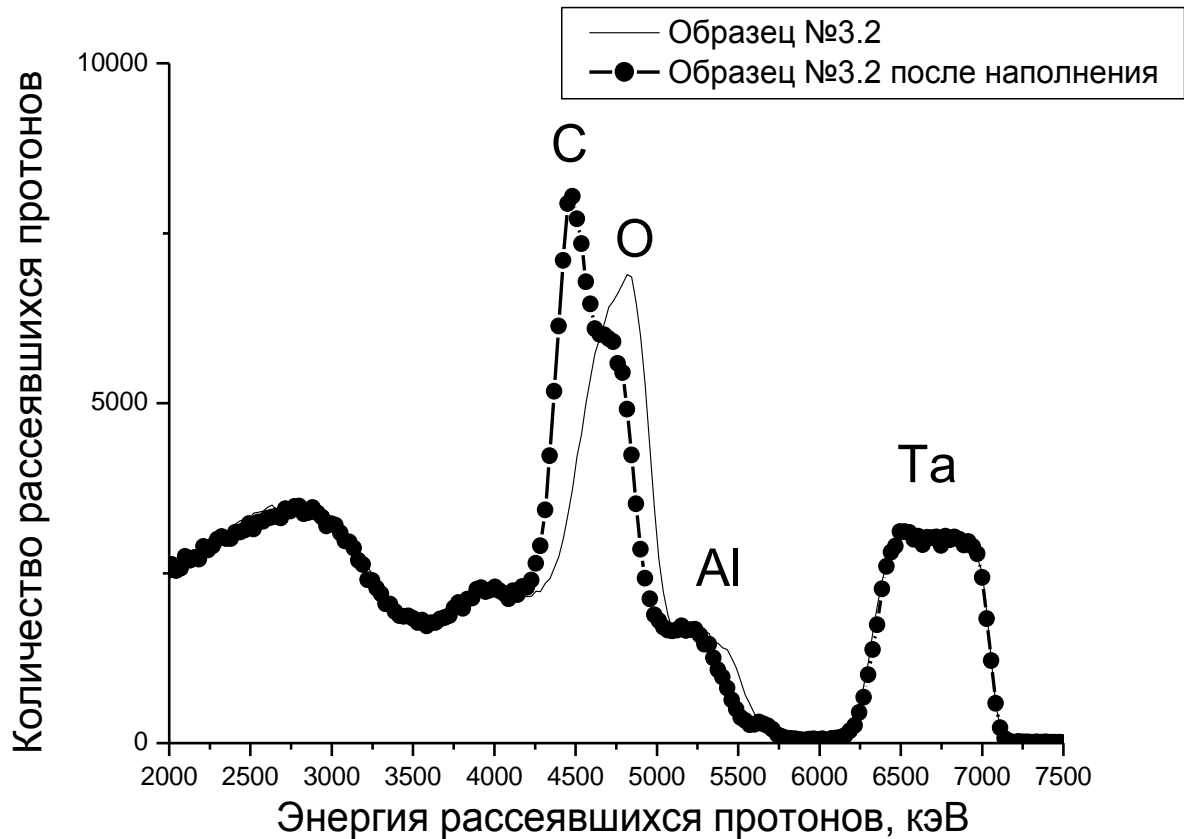


Рис. 4.23. Спектры ЯОР от образца №3 до и после наполнения поли-параксиленом под фольгой Та.

Для оценки радиационного урона, вызванного протонами с энергией $E_p=7.5$ МэВ, проводилось сканирование по поверхности с шагом 4 мм для образца №3.3, 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. На рис. 4.24 представлено сравнение спектров областей покрытия, подвергнутых облучению с разницей по общей длительности облучения в 10 раз. Полная идентичность полученных спектров говорит об отсутствии освобождения водорода из поли-параксилена. 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 [55].

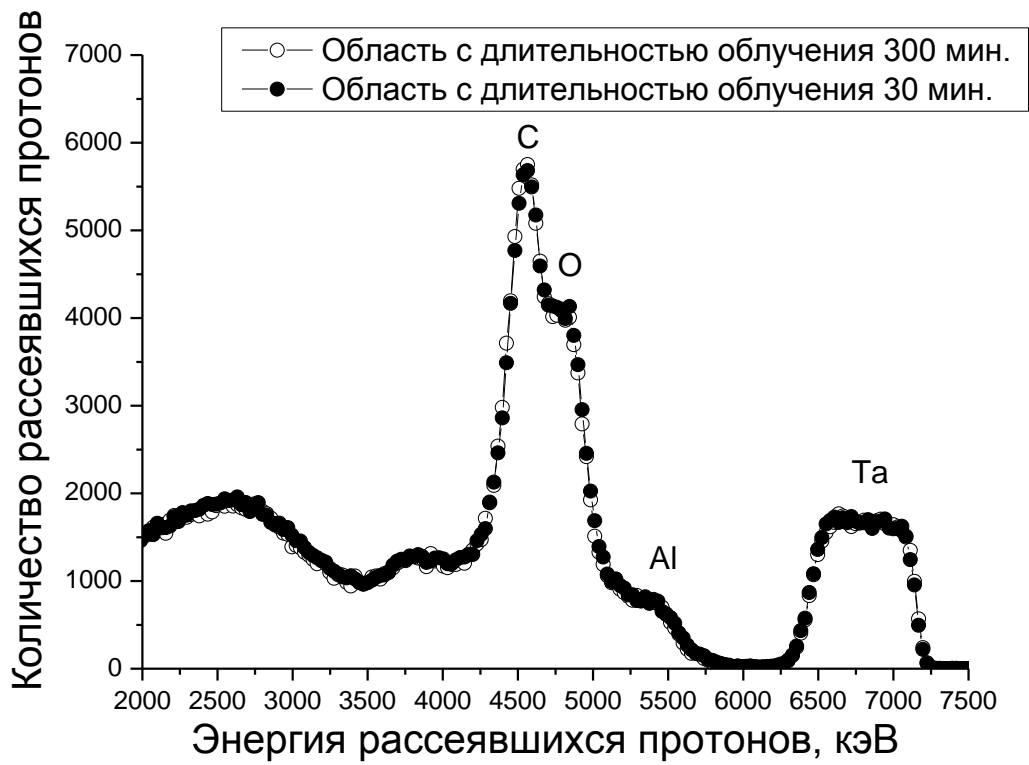


Рис. 4.24. Спектры ЯОР для участков покрытия с различной длительностью облучения образца 3.3

4.5 Анализ чувствительности разработанной методики ЯОР при исследовании сорбирующих водород углеродных нанотрубок

В 2013 г. группой профессора Ткаля была предложена теоретическая модель особых нанотрубок на основе углерода, которые могут стать основой для разработки новых материалов, обладающих уникальными свойствами по связыванию молекулярного водорода «нехимическим» путем, что может иметь важное значение для водородной энергетики, одной из актуальных проблем которой является безопасное аккумулирование водорода. Одна нанотрубка $C_4V_2H_6Li_6$ способна захватывать до 12 молекул водорода [78,79].

Поскольку синтез данного типа материалов представляет собой технически сложный и дорогостоящий процесс, предварительно необходимо разработать высокоточный метод неразрушающей диагностики эффективности сорбирования водорода такими трубками. Наиболее подходящим для данной задачи представляется метод ЯОР протонов.

Как видно из рис. 4.25, при данных энергиях 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.

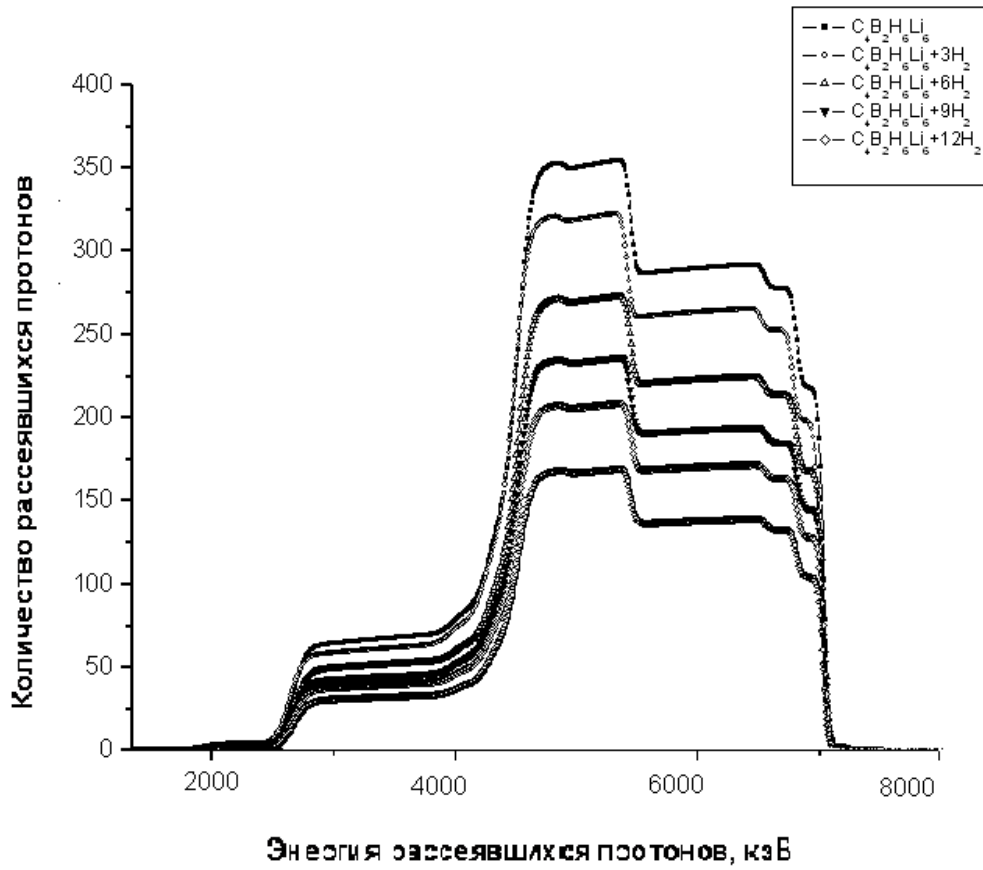


Рис. 4.25. Модельный спектр выхода ЯОР для углеродных нанотрубок для различного количества захваченного водорода.

Заключение

Основные результаты диссертации сводятся к следующему.

1. Разработана методика на основе метода ЯОР протонов для обнаружения водорода в твердых мишенях на глубинах до 100 мкм, и при концентрации водорода от 20 ат% и выше, с точностью $\sim 5\%$.
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 различные средние стехиометрические составы. 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 градуировочных зависимостей экспрессно и неразрушающим способом определили содержание водорода в наводороженных поверхностных слоях Ti.
5. Проведен анализ применимости разработанной методики исследования концентраций водорода в материалах. Компьютерный анализ спектров ЯОР образцов без использования и с использованием процедуры наводороживания позволил сделать заключение о том, что ZrO_2 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 WC в поверхностном слое WC толщиной до 100 мкм. Обнаружена корреляция между концентрацией водорода в образцах с величиной микротвердости сплава.
7. Проведенное исследование позволяет сделать вывод о неразрушающей природе предложенного метода относительно водорода, что разрешает 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.

Благодарности

Приношу глубокую благодарность научному руководителю проф. Б.Л. Криту за постоянное внимание и руководство работой.

Благодарю коллектив кафедры ТППИСУЛА МАТИ за помощь в работе, в особенности.

За большую помощь в работе благодарю коллектив НИИЯФ МГУ, в особенности проф. Е.А. Романовского, проф. А.М. Борисова, с.н.с. О.В.Беспалову, м.н.с. Н.В. Ткаченко, в.н.с. В.С. Куликаускаса, с.н.с. В.М.Лебедева, в.н.с. А.В.Спасского, зав. отделом Д.О. Еременко. Благодарю Е.Ф.Кирьянова и коллектив циклотронной бригады за хорошее обеспечение работы ускорителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мюллер В.М. Гидриды металлов / Под редакцией Мюллера В.М. Атомиздат, 1973. 200с
2. Хрипунов Б.И., Данелян Л.С., Востриков В.Г., Затекин В.В, Койдан В.С., Куликаускас В.С., Латушкин С.Т., Петров В.Б., Романовский Е.А., Рязанов А.И., Унежев В.Н.. Накопление дейтерия в вольфраме, содержащим радиационные. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (3):72–75, 2011.
3. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Бабукин А.В. и др. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. – № 5. – С. 8–17.
4. Заключ. Отчет экспертной группы Евросоюза. Водородная энергетика и топливные элементы — взгляд в будущее, 2003 ([www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final: pdf](http://www.ioffe.rssi.ru/FuelCells/FC-final.pdf)).
5. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. и др./ Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов // *Ядерная физика*. — 2009. — Т. 72, № 10. — С. 1721–1729.
6. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. и др./ 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.
7. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г. и др./ Применение спектрометрии обратного рассеяния протонов для исследования гидрирования титана и циркония, *Физика и химия обработки материалов*, 2008, № 1, с. 75-78.;
8. Борисов А.М., Востриков В.Г., Куликаускас В.С. и др./ Влияние водорода в материалах на энергетические спектры обратно рассеянных

- протонов / А. Борисов, В. Востриков, В. Куликаускас и др. // Известия РАН. Серия физическая. — 2006. — Т. 70, № 8. — С. 1210–1212.
9. 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.
10. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Куликаускас В.С., Лесневский, Л., Ляховецкий, М., Романовский, Е., Ткаченко, Н., Тюрин, В. 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.
11. А. Борисов, А. Коршунов, Е. Романовский и др./ Определение содержания водорода в карбиде вольфрама методом ядерного обратного рассеяния протонов// Тезисы докладов 44-й Международной Тулиновской конференции "Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами", Москва, 27 – 29 мая 2014. — Москва, 2014. — С. 131–131.
12. O. Bernalova, A. Borisov, V. Vostrikov et al. / Non-destructive hydrogen analysis by nuclear proton method backscattering spectrometry // LXII International Conference NUCLEUS 2012 “Fundamental Problems of Nuclear Physics, Atomic Power Engineering and Nuclear Technologies”, June 25 – 30, 2012, Voronezh, Russia. Book of Abstracts. — UNIVERSITETSKAYA NAB., 7/9, ST. PETERSBURG, RUSSIA, 199034: 2012. — P. 264.
13. А. Борисов, В. Востриков, Е. Романовский, Н. Ткаченко / Развитие метода спектрометрии ядерного обратного рассеяния для определения

- концентрации водорода в Al, Mg, Ti // Тезисы докладов XLII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами/ Под ред. проф. М.И. Панасюка. — Университетская книга Москва, 2012. — С. 155.
14. Востриков В., Ткаченко Н. Применение метода ядерного обратного рассеяния для определения концентрации водорода в наводороженных металлах // IX Курчатовская молодежная научная школа. Сборник аннотаций. — Москва, Россия, 2011. — С. 22–22.
15. Беспалова О., Борисов А., Востриков В. и др./ Использование спектрометрии ЯОР протонов для исследования наводороживания циркония // Тез. докл. XXXVIII межд. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — Университетская книга Москва, 2008. — С. 152–152.
16. Беспалова О., Борисов А., Востриков В. и др./ Определение концентрации водорода в наводороженном гафнии методом резерфордовского обратного рассеяния протонов // Тез. докл. XXXVIII межд. конф. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — Университетская книга Москва, 2008. — С. 151–151.
17. Bepalova O., Borisov A., Kulikauskas V. et al. / Analysis of hydrogen in solid surface layers by nuclear backscattering spectrometry of protons // LVII International conference on Nuclear Physics “NUCLEUS 2007” Fundamental problems of nuclear physics, atomic power engineering and nuclear technologies. — Saint-Petersburg, 2007. — P. 272–272.
18. Беспалова О., Борисов А., Востриков В. и др./ Применение спектрометрии обратного рассеяния протонов для исследования гидрирования титана и циркония // XXXVII международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — Университетская книга Москва, 2007. — С. 122–122.
19. Борисов А., Востриков В., Куликаускас В. и др./ Применение спектрометрии ЯОР протонов для анализа водорода в материалах.

- Тезисы докладов XXXV Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами // Тезисы докладов XXXV Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — Москва, 2005. — С. 108–108.].
20. Борисов А., Востриков В., Романовский Е., Серков М. / Влияние водорода в материалах на энергетические спектры обратно рассеянных протонов // Материалы XVII Международной конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью "(ВИП-2005) 25-29 августа 2005, Звенигород, — Т. 1. — Москва, 2005. — С. 238–241.
21. Борисов А., Востриков В., Иванова С. и др. / Исследование коррозионной стойкости МДО-покрытий на циркониевых изделиях // Труды 10-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции. — Быстрозакаленные материалы и покрытия. — 2011. — С. 10–14.
22. Борисов А., Востриков В., Романовский Е. и др. / Исследование структуры и теплозащитных свойств покрытий из оксида циркония, полученных методом микродугового оксидирования // Труды XIII межвузовской научной школы молодых специалистов "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине" 19-20 ноября 2012 года. — МГУ Москва, 2012. — С. 10–13.
23. Борисов А.М.; Исследование структуры керамополимерных функциональных покрытий с использованием спектрометрии ядерного обратного рассеяния / Н. Андрианова, В. Аникин, А. Борисов и др. // Труды 12-й Всероссийской с международным участием научно-технической конференции Быстрозакаленные материалы и покрытия 26-27 ноября 2013 г. — Т. 2. — МАТИ: Сб. трудов, М.; МАТИ, 2013. — С. 18–23

24. Яковлев К.И., Алексеева Г.М. Гравиметрический (весовой) анализ: Методические указания к изучению курса количественного химического анализа / СПб.:Изд-во СПХФА, 2005.- 27 с.
25. Лапина С.Ф. Титриметрический анализ: Методические указания / Лапина С.Ф. - Братск: ГОУ ВПО «БрГТУ», 2004.- 44 с
26. Прохорова В.Г., Москва Введение в электрохимические методы анализа. Пособие. Прохорова В.Г., Москва, 1991г, 97 с.
27. Mayer, J.W. Ion Beam Handbook for Materials Analysis / J.W. Mayer, E. Rimini (ed) // New York: Academic, 1977.
28. Черных П. Н. Развитие ионно-пучковых методов для исследования нанокompозитных гидрогенизированных алмазоподобных пленок и ультратонких многослойных структур : диссертация ... кандидата физико-математических наук - Москва, 2009.- 103 с.
29. ДИПЛОМНАЯ РАБОТА ЧЕРНЫХ П.Н. на тему: Влияние стехиометрии и фазового состава на электронные свойства тонкопленочных слоев Ni-Si в структурах металл-диэлектрик-полупроводник.
30. О. Беспалова, А. Борисов, В. Востриков и др./ исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов. // *Ядерная физика*. — 2009. — Т. 72, № 10. — С. 1721–1729.
31. Фелдман Л. Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 344с.
32. Романовский Е.А., Беспалова О.В., Борисов А.М., Горяга Н.Г. Протонные пучки исследуют поверхности материалов. Наука в России. 1997. N3. С.4-12.
33. Anderson H.H., Ziegler Y.F. Hydrogen stopping powers range in all elements.- Pergamon press, New York, 1977.
34. Сиротинин Е. И., Тулинов А.Ф., Фидеркевич А., Шишкин К.С. Форма спектра частиц, рассеянных на толстой мишени, и определение его с

- помощью энергетических потерь. Вестник МГУ, серия физ.астрон. 1971. №5. С 541-546.
- 35.Бакуи Али. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния протонов как метод исследования процессов модификации поверхностных слоев материалов : Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Москва, 2004 162 с.
- 36.Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А. , and Серков М.В.. Исследование покрытий и поверхностных слоев материалов методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов. *Ядерная физика*, 72(10):1721–1729, 2009.
- 37.Романовский Е.А., Беспалова О.В., Борисов А.М., Горяга Н.Г., Коршунов А.Б., and Сухарев В.Г. ЯОР спектрометрия твердых сплавов. *Физика и химия обработки материалов*, (6):20–20, 1998.
- 38.Романовский Е.А., Беспалова О.В., Горяга Н.Г., Ярембаш И., Куликаускас В.С., Смагин М., Ходырев В.А., Лам Данг, and Мак Ха Нгуен. Спектроскопия обратного рассеяния покрытий $cpnx$ и $tinx$, полученных способами конденсации ионной бомбардировкой и магнетронного распыления. *Известия РАН*, 58(4):152–157, 1994.
- 39.А.А. Ильин, Е.А. Романовский, С.Я. Бецоффен, А.М. Борисов, Л.М. Петров, В.С. Спектор, and М.В. Серков. Исследование структуры tin -покрытий методами ядерного обратного рассеяния протонов и рентгеноструктурного анализа. *Металлы*, (2):33–37, 2005
- 40.Е.А. Романовский, О.В. Беспалова, А. Борисов, В.В. Затекин, Н.Г. Горяга, В.С. Куликаускас, and В. Сухарев. Использование закономерностей обратного рассеяния протонов для изучения окисления металлов и сплавов.(use of feautres of proton backscattering for investigation of. *Известия РАН. Серия физическая*, 62(7):1451–1454, 1998.
- 41.Борисов А.М., Горяга Н.Г., Романовский Е.А., Смагин М.Н., and Лам Данг. Измерение предельной дозы имплантации азота в металлы

- методом ядерного обратного рассеяния протонов. *Известия АН СССР*, 56(6):194–197, 1992.
42. Romanovskij E.A., Bepalova O.V., Borisov A.M., Zatekin V.V., Kordyukevich V.O., Kulikauskas V.S., Luntsov S.V., and Sukharev V.G. Nuclear backscattering spectroscopy of nitride layers in refractory metals. *Физика и химия обработки материалов*, (3):62–64, 1998.
43. Беспалова О.В., Бецофен С.Я., Борисов А.М., Затекин В.В., Куликаускас В.С., Романовский Е.А., Серков М.В., and Али Бакуи. Исследование термо диффузионного азотирования Fe и Ti методами спектрометрии ЯОР протонов и рентгеноструктурного анализа. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (4):78–84, 2003
44. Бецофен С.Я., Романовский Е.А., Борисов А.М., Григорович К.В., Сарычев С.М., Али Бакуи, Беспалова О.В., Куликаускас В.С., and Серков М.В.. Исследование электроэрозионной обработки жаропрочных никелевых сплавов методами ионно-рассеивательной спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (12):9–14, 2004
45. Белкин П.Н., Борисов А.М., Востриков В.Г., Дьяков И.Г., Романовский Е.А., and Серков М.В.. Применение спектрометрии ЯОР протонов для исследования анодной химико-термической обработки титана. *Физика и химия обработки материалов*, (1):59–61, 2006.
46. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с
47. Романовский Е.А., Беспалова О.В., Борисов А., Дунькин О., Куликаускас В.С. и др. Применение методов обратного рассеяния для исследования покрытий, получаемых микродуговым

- оксидированием. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (5-6):106–109, 1999.
48. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М., Людин В., Романовский Е.А., Беспалова О.В., Куликаускас В.С., Дункин О., and Семенов С.. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных материалов. *Известия Российской академии наук. Серия физическая*, 64(4):763–763, 2000.
49. Apelfeld A.V., Bespalova O.V., Borisov A.M., Dunkin O.N., Goryaga N.G., Kulikauskas V.S., Romanovsky E.A., Semenov S.V., and Souminov I.V.. Application of the particle backscattering methods for the study of new oxide protective coatings at the surface of al and mg alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161:553–557, 2000.
50. Bespalova O.V., Borisov A.M., Michurina V.P., Romanovskij E.A., Serkov M.V., Suminov I.V., Titova N.V., and Epel'fel'd A.V. Study of the governing law of micro-arc oxidation and filling of mao-coatings on aluminum alloys with the use of proton nbs spectrometry. *Физика и химия обработки материалов*, (1):66–70, 2003.
51. Беспалова О.В., Романовский Е.А., Серков М.В., Борисов А.М., Мичурина В.П., Невская О.С., Суминов И.В., Титова Н.В., and Эпельфельд А.В. Использование закономерностей обратного рассеяния протонов энергии 5-8 МэВ для анализа структуры защитных оксидных пленок. *Прикладная физика*, (2):44–44, 2004.
52. Тулинов А.Ф. Оборудование и методы, используемые в НИИЯФ МГУ для модификации и контроля свойств полупроводниковых и других материалов / Тулинов А.Ф., Чеченин Н.Г., Бедняков А.А. и др. // Препринт НИИЯФ МГУ. М. 1988. №88-57/76. 24 с.]
53. Хусейн Хамад Аббд. Определение и анализ протонных полных сечений реакций в области низких и средних энергий для ядер с $23 \leq A \leq 35$. Дисс...канд. физ-мат наук... М. 1987. 212.с.

54. SIMNRA user's guide // www2.if.usp.br/~lamfi/guia-simnra.pdf.
55. Ткаченко Н. В. Разработка методик исследования оксидных покрытий с использованием обратного рассеяния протонов поверхностным слоем материалов: диссертация ... кандидата технических наук. Москва, 2014.- 133 с.
56. Тулинов А.Ф. Оборудование и методы, используемые в НИИЯФ МГУ для модификации и контроля свойств полупроводниковых и других материалов / Тулинов А.Ф., Чеченин Н.Г., Бедняков А.А. и др. // Препринт НИИЯФ МГУ. М. 1988. №88-57/76. 24 с.
57. Yerokhin, A.L. Plasma electrolysis for surface engineering / Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. etc. // Surface and Coatings Technology. 1999. – V. 122. – P.73-93.
58. Суминов И.В., Крит Б.Л., Борисов А.М. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / В 2-х томах. Т.2. М.: Техносфера, 2011. – 512 с.
59. Дуглас Д. Металловедение циркония / М.: Атомиздат, – 1975. – 360 с.
60. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Бабукин А.В. и др. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики / Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 5. – С. 8–17.
61. Zielinski Andrzej, Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications / Andrzej Zielinski, Sylwia Sobieszczyk. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // International journal of hydrogen energy. – №36. – 2011. – P. 8619 – 8629.
62. Baidur S. Materials challenges for the supercritical water-cooled reactor (SCWR) / Baidur S. // Bulletin of the Canadian Nuclear Society. – Vol. 29. – No. 1, March 2008. – P.32 – 38.
63. Перехожев В.И. Коррозия циркониевых сплавов в условиях реакторного облучения / Перехожев В.И. // ВАНТ. Серия:

- Материаловедение и новые материалы. – 2007. Вып. 1 (68–69). – С. 35 – 66.
64. Власов, Н.М. Водородное охрупчивание сплавов циркония / Власов Н.М., Федик И.И. // МиТОМ. 2003. – № 8. – С. 48 – 51.
65. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий // Труды 4-ой Международ. Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, Новгород. – 2008. – С. 51 – 75.
66. Иванова С.В., Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств / Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А. и др. // Физика и химия обработки материалов 2009. – №3. – С.5 – 17
67. Sun C., Progress in corrosion resistant materials for supercritical water reactors / Sun C., Hui R., Qu W., Yick S. // Corrosion Science. – №51. – 2009. – P.2508–2523.
68. Chen Y., Northwood Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a Zr-2.5 Nb alloy using temperature/pressure autoclave and tribological tests / Chen Y., Nie X., D.O. // Surface & Coatings Technology. – №205. – 2010. – P.1774 – 1782.
69. Yingliang Cheng, Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-4 formed in different electrolytes with AC current regime / Yingliang Cheng , Enzhe Matykina, Peter Skeldon etc. // Electrochimica Acta. – №56. – 2011. – P.8467– 8478.
70. Yuanyuan Yan, Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation / Yuanyuan Yan, Yong Hanb, Dichen Li etc. // Applied Surface Science. – №256. – 2010. – P.6359–6366.
71. Wenbin Xue, Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte / Wenbin Xue,

- Qingzhen Zhu, Qian Jin etc. // *Materials Chemistry and Physics*. №120. – – 2010. – P.656–660.
72. Beach W.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* / Beach W.F., Lee C., Basset D.R. etc. // New York: Wiley. – 1989. – V.17. – 990 p.
73. Крит Б.Л. Ионно-лучевая модификация материалов / Крит Б.Л. – В кн.: *Очерки по физико – химии и материаловедению*. – М., "Интернет инжиниринг". – 1998. – С.278-290.
74. Мельник В.А. Торцовые уплотнения валов: справочник. М.: Машиностроение, 2008. С.320.
75. Белова Е.А. Повышение свойств МДО – слоёв методом VDP / Белова Е.А., Гусев А.В., Крит Б.Л. и др. // *Физика и химия обработки материалов*. 2009. № 6. С. 49-54.
76. Борисовский А.Ф., Малюков Е.Е., Моломин В.И. Чистяков А.Н., Федоров В.А. // *Book of Abstracts VIII International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials"*, Sudak, Ukraine, 2003. P.386
77. Бецофен С.Я. Получение нанокompозитных керамических покрытий на циркониевом сплаве методом микродугового оксидирования / Бецофен С.Я., Борисов А.М., Владимиров Б.В., Савушкина С.В., Эпельфельд А.В., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Францкевич В.П., Сорокин В.А. // *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2012, № 2, С. 45-48
78. Tkalya E.V., Avdeyenko A.V., Bibikov I.V., Nikolaev A.V., // *Phys. Rev. C* 86 (2012) 014608
79. Tkalya E.V., // *Phys. Rev. C* 86 (2012) 054605