

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Лаптев Роман Сергеевич

**КОНТРОЛЬ И АНАЛИЗ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ
АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий,
веществ и природной среды

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Научный консультант:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, Томский политехнический университет, профессор.

Официальные оппоненты:

Есеев Марат Каналбекович

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», заведующий кафедрой фундаментальной и прикладной физики;

Коваль Николай Николаевич

доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник;

Степанов Сергей Всеволодович

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» Курчатовский комплекс теоретической и экспериментальной физики, начальник лаборатории.

Защита состоится «22» октября 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.13 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ДС.ТПУ.13, кандидат
технических наук, доцент



Шевелева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка научных основ передовых технологий производства материалов с заданными физико-механическими свойствами для эксплуатации в экстремальных условиях является важной задачей современного материаловедения. Водородная и радиационная повреждаемость — одни из существенных факторов, ограничивающих ресурс материалов водородной и ядерной энергетики, а также авиакосмической техники. Несмотря на долгую историю изучения проблемы, задачи повышения радиационной и водородной стойкости по-прежнему актуальны. Одним из перспективных направлений в этой области является создание специализированных гетерогенных металлических материалов (ГММ). Гетерогенные металлические материалы — это материалы, состоящие из двух или более металлов или их фаз, объединенных в однородную или структурно сложную композицию. Необходимые физико-механические характеристики могут быть достигнуты за счет создания специфической микроструктуры, в результате чего формируются стоки дефектов и обеспечивается необходимая диффузионная подвижность. Это создает условия, при которых возникающие радиационно- или водород-индуцированные дефекты аннигилируют либо в процессе эксплуатации, либо при повышении температуры. Контроль и анализ дефектной структуры подобных материалов при радиационных и водородных воздействиях представляет собой сложную задачу из-за необходимости эффективного мониторинга дефектов различной размерности. Необходимо учитывать их возможное взаимодействие и накопление в различных фазах материала, а также на их границах в широком диапазоне концентраций. Кроме того, возникают сложности в контроле и анализе дефектности материалов непосредственно в условиях воздействия. Разработка и применение специализированных методик анализа и контроля позволит не только расширить знания о поведении гетерогенных металлических материалов при радиационных и водородных воздействиях, но и создать инновационные стратегии их проектирования, которые будут учитывать данные факторы.

Степень разработанности темы исследования. Перспективными методами контроля и анализа дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при облучении или накоплении водорода, позволяющими исследовать механизмы и динамику эволюции дефектов различной размерности в широком диапазоне концентраций, являются методы позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС). Исследование временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) позволяет определить тип и размер дефектов, а также их содержание, в то время как спектроскопия совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ) дает возможность наблюдать фазовые превращения и анализировать химическое

окружение в местах аннигиляции. Использование пучков позитронов переменной энергии или специализированных методик послойного анализа ПАС позволяет установить распределение данных дефектов по глубине. Таким образом, методы ПАС позволяют не только в полной мере характеризовать внутреннюю дефектную структуру гетерогенных металлических материалов до и после радиационных и водородных повреждений, но и изучать их эволюцию, в том числе непосредственно в условиях воздействия, при наличии соответствующих аппаратных и методологических решений.

Целью данной работы является разработка аппаратно-программного и методологического обеспечения применения позитронной аннигиляционной спектроскопии для контроля и анализа дефектной структуры гомогенных и гетерогенных материалов при различных физических воздействиях.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработка источника позитронов и специализированной методики для контроля и анализа дефектной структуры материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии в режиме *in situ* при термических и водородных воздействиях.
2. Разработка аппаратно-программного комплекса для *in situ* и *ex situ* анализа дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях.
3. Разработка методики позитронной аннигиляционной спектроскопии, позволяющей идентифицировать различные типы дефектов (включая примесно-вакансионные) в гомогенных и гетерогенных металлических материалах.
4. Применение методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для контроля и анализа дефектной структуры гетерогенных металлических материалов в процессах их синтеза и при различных физических воздействиях.

Научная новизна. Результаты, представленные в диссертационной работе, вносят значительный вклад в развитие научных основ применения ПАС для исследования и контроля ГММ. В частности, впервые:

1. Создана и апробирована методика изготовления источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu для *in situ* анализа дефектной структуры твердых тел методами ПАС при термическом и водородном воздействии.
2. Проведен анализ импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в титановых изделиях, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС) при различных параметрах. Показано, что преимущественными центрами захвата позитронов в данных изделиях являются дислокации и тетравакансии.

3. По результатам анализа импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии в металлических наноразмерных многослойных системах (НМС) Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 100 нм до и после облучения ионами гелия и протонами, а также первопринципного моделирования, установлено, что преобладающим центром захвата позитронов в них являются области с пониженной электронной плотностью на границах раздела в приграничных атомных слоях циркония.

Теоретическая значимость работы. Результаты первопринципного моделирования в рамках теории функционала электронной плотности атомной структуры НМС Zr/Nb вблизи границ раздела хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методами позитронной аннигиляционной спектроскопии. В рамках рассмотренной модели показано, что на границах раздела Zr/Nb имеются значительные смещения атомов из узлов решетки циркония в направлении границы. За счет этого формируются области с пониженной электронной плотностью, способные эффективно захватывать позитроны. Полученные результаты имеют большое значение при изучении закономерностей эволюции дефектов в объеме и вблизи границ раздела наноразмерных металлических многослойных покрытий, а также позволяют изучать явления, связанные с диффузией дефектов и накоплением внедренных ионов в данных материалах.

Практическая значимость. Совокупность полученных теоретических и экспериментальных данных расширяет представления о формировании, дефектообразовании, изменении структуры и свойств гомогенных и гетерогенных металлических материалов при облучении и накоплении водорода. Показано, что методы ПАС являются эффективными инструментами контроля и анализа дефектной структуры современных и перспективных материалов, особенно при использовании комплексного подхода и применении пучков позитронов переменной энергии. Методами ПАС с применением пучков позитронов переменной энергии получены экспериментальные данные, свидетельствующие о том, что в НМС Zr/Nb не наблюдается накопление радиационных дефектов при облучении протонами с флюенсом от $3,4 \cdot 10^{15}$ до $3,4 \cdot 10^{16}$ ион/см², и их микроструктура устойчива при облучении ионами гелия до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² при различной локализации радиационных повреждений. Радиационная стойкость наноразмерных металлических многослойных систем на основе ГПУ/ОЦК повышается за счет образования некогерентных границ раздела, являющихся стоком радиационных дефектов.

Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, используются в научно-образовательном процессе Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий ТПУ при подготовке бакалавров, магистров и преподавателей-исследователей по профилю «Физика конденсированного состояния».

Методология и методы исследования. В диссертационном исследовании представлены результаты анализа микроструктурных изменений в гетерогенных металлических материалах при водородных и радиационных воздействиях. Для получения экспериментальных образцов ГММ использовались методы селективного электронно-лучевого сплавления (СЭЛС), интенсивной пластической деформации (ИПД), плавления в плазме аномального тлеющего разряда (ПАТР), воздействия импульсным электронным пучком (ИЭП), плазменно-иммерсионной ионной имплантации (ПИИИ) и осаждения методом магнетронного распыления (МР). Дефектная структура материалов характеризовалась с помощью следующих методов позитронной аннигиляционной спектроскопии: спектроскопия временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП), спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), в том числе с применением режима совпадений (СДУАЛ) и *in situ* анализа ДУАЛ, а также пучков позитронов переменной энергии. Дополнительно использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в том числе высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и рентгеноструктурный анализ (РСА). Расчеты профиля распределения ионов и дефектов после облучения выполнены в программном пакете SRIM-2013. Абсолютное содержание водорода измерялось методом плавления в инертной атмосфере. Для моделирования в рамках теории функционала плотности использовалось программное обеспечение ABINIT. При этом был применен оптимизированный нормосохраняющий псевдопотенциал Вандербильта, а для учета корреляционных и обменных взаимодействий использовалось обобщенное градиентное приближение в формулировке Пердю — Бурке — Эрнцерхофа.

Положения, выносимые на защиту:

1. Источник позитронов на основе изотопа ^{64}Cu и методика спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционной линии на его основе для *in situ* контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах при термических и водородных воздействиях.

2. Аппаратно-программный комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии, обеспечивающий контроль и анализ дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов при термических и водородных воздействиях, в режиме *ex situ* с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Tl и в режиме *in situ* с источником позитронов на основе изотопа ^{64}Cu .

3. Основанная на сравнительном анализе импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов методика позитронной аннигиляционной спектроскопии для идентификации различных типов дефектов, включая примесно-вакансионные в гомогенных и гетерогенных металлических материалах.

4. Результаты определения основных типов дефектов и их концентрации в зависимости от тока селективного электронно-лучевого сплавления и содержания водорода в диапазоне от 0,047 до 0,090 мас.% в изделиях из титанового сплава Ti-6Al-4V на основе анализа импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов.

5. Импульсное распределение аннигиляции позитронов переменной энергии в наноразмерных металлических многослойных системах Zr/Nb до и после облучения ионами гелия или протонами, в сочетании с результатами первопринципного моделирования распределения электронной плотности, свидетельствует о наличии единого преобладающего центра захвата позитронов и его стабильности при различной локализации вакансионных и примесно-вакансионных дефектов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на следующих конференциях, симпозиумах и конгрессах: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2015, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022), International Conference on Positron Annihilation (Ухань, 2015), International Conference on Diffusion in Solids and Liquids (Сплит, 2016), International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (Люблин, 2017), International Workshop on Positron Studies of Defects (Дрезден, 2017), International conference «Additive Manufacturing in Aerospace» (Бремен, 2018), International Symposium Additive Manufacturing (Дрезден, 2019), Международная конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (Севастополь, 2019), International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (Прага, 2019), Международная научно-техническая конференция «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» (Томск, 2020), Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Томск, 2020), Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии. Будущее» (Томск, 2020, 2021), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2020, 2022), Международная научно-техническая конференция «Современные проблемы машиностроения» (Томск, 2021, 2022), Международная научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2021), Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, 2021, 2023), International conference «Multiscale Phenomena in Condensed Matter - conference for young researchers» (Краков, 2021), Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2021).

Степень достоверности полученных результатов. Достоверность результатов диссертационного исследования обеспечивается комплексным подходом к оценке микроструктурных изменений и дефектов в гетерогенных металлических материалах под воздействием водорода и радиации, основанным на первопринципном моделировании и экспериментальных данных. В работе использовались методы позитронной аннигиляционной спектроскопии, включая послойный анализ с использованием пучков позитронов переменной энергией и *in situ* анализ, которые дополняются данными, полученными с помощью современного аналитического оборудования, применяемого в физике конденсированного состояния.

Публикации по теме диссертации. В рамках диссертационного исследования опубликовано 50 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в категорию K1 перечня ВАК. Из этих статей, 31 опубликована в журналах, которые относятся к первому и второму квартилям (Q1 и Q2) согласно рейтингу Journal Citation Reports (Web of Science).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, четырех приложений, списка сокращений и цитируемой литературы. Общий объем диссертации 257 страниц, включая 87 рисунков, 15 таблиц и список литературы из 304 наименований.

Личный вклад автора. Экспериментальные и теоретические данные, приведенные в данной работе, получены автором лично или в соавторстве при непосредственном участии. Выбор направления исследования, постановка цели и задач, планирование расчетов и экспериментов, осуществление и обработка всех измерений методами позитронной аннигиляционной спектроскопии, а также интерпретация и анализ накопленных данных проводились автором лично. Исследования выполнялись в рамках научных проектов и программ: проект РФФИ № 15-08-99489 «Разработка физических основ снижения водородной хрупкости материалов с эффектом памяти формы и сверхэластичности» (2015-2018 гг.), проект РНФ № 17-79-20100 «Разработка научных основ создания водородостойких изделий из титановых сплавов Ti-6Al-4V, Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si с градиентной структурой приповерхностного слоя, изготовленных методом аддитивных технологий» (2017-2020 гг.), госзадание «Наука» № FSWW-2020-0017 «Позитронная спектроскопия изменений дефектной структуры в процессе воздействия водорода на новые функциональные материалы» (2020-2023 гг.), проект РНФ № 20-79-10343 «Разработка научных основ создания композитов на основе наноразмерных металлических многослойных систем Zr/Nb, устойчивых к водородным и радиационным повреждениям» (2020-2023 гг., 2023-2025 гг.), проект РФФИ № 21-58-53039 «Исследование механизма образования окисной пленки при высокоскоростной резке титановых

сплавов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии» (2021-2023 гг.), госзадание «Наука» № FSWW-2023-0005 «Разработка и применение радиоизотопных источников для анализа функционально-градиентных материалов водородной и ядерной энергетики» (2023-2025 гг.).

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении представлено обоснование актуальности тематики диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены физические основы и научно-технические аспекты применения позитронной аннигиляционной спектрометрии для контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах. Несмотря на появление новых спектрометров, и спектрометрических комплексов ПАС с высокими техническими характеристиками, все еще существуют ограничения, связанные с невозможностью исследовать эволюцию дефектной структуры непосредственно при термических и водородных воздействиях. Анализ дефектов в режиме *in situ* в этих процессах позволит установить основные механизмы, стадии и принципы трансформации структурно-фазового состояния металлических систем, что позволит прогнозировать дальнейшие изменения их основных физико-механических свойств. В качестве подобного источника может использоваться изотоп меди-64 (^{64}Cu). Медь практически не подвержена наводороживанию и обладает сравнительно высокой температурой плавления (~ 1085 °C). Кроме того, данный изотоп обладает малым периодом полураспада ($\sim 12,7$ часов), поэтому несколько дней его активность практически полностью спадает. Изотоп ^{64}Cu может быть получен путем облучения тепловыми нейтронами фольги из природной меди на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ по реакции $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$. Источник изготавливается путем облучения чистой (99,99 %), тонкой (толщина (10 ± 1) мкм) медной фольги в потоке тепловых нейтронов 10^{13} нейтрон/см²·с в сухом вертикальном канале (ВЭК-6) исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т ТПУ. Облучение и последующая выдержка вне нейтронного поля проводятся таким образом, чтобы короткоживущий изотоп ^{66}Cu полностью распался, а активность изотопа ^{64}Cu достигла значения (60 ± 5) МБк. Для этого медную фольгу массой $(5,0 \pm 0,5)$ мг, после травления 50-процентным водным раствором азотной кислоты и вакуумного отжига в течение 3 часов при температуре 820 °C, облучают в течение (25 ± 5) минут с последующей выдержкой вне нейтронного поля (20 ± 1) ч. С уменьшением активности источника происходит заметное изменение формы аннигиляционного пика, а также общей статистики. Это влияет на результаты измерения импульсного распределения аннигиляции

позитронов методом ДУАЛ. На рисунке 1 представлена зависимость параметров формы ДУАЛ (S параметр и W параметр) от активности источника при исследовании технически чистого титана ВТ1-0 после часового вакуумного отжига при температуре 790 °С. Видно, что S параметр возрастает, а W параметр снижается с уменьшением активности, поскольку существенно изменяется форма ДУАЛ, при этом дефектная структура материала остается практически неизменной. Полученный источник использован для проведения анализа ДУАЛ технически чистого титана ВТ1-0 при различной степени деформации.

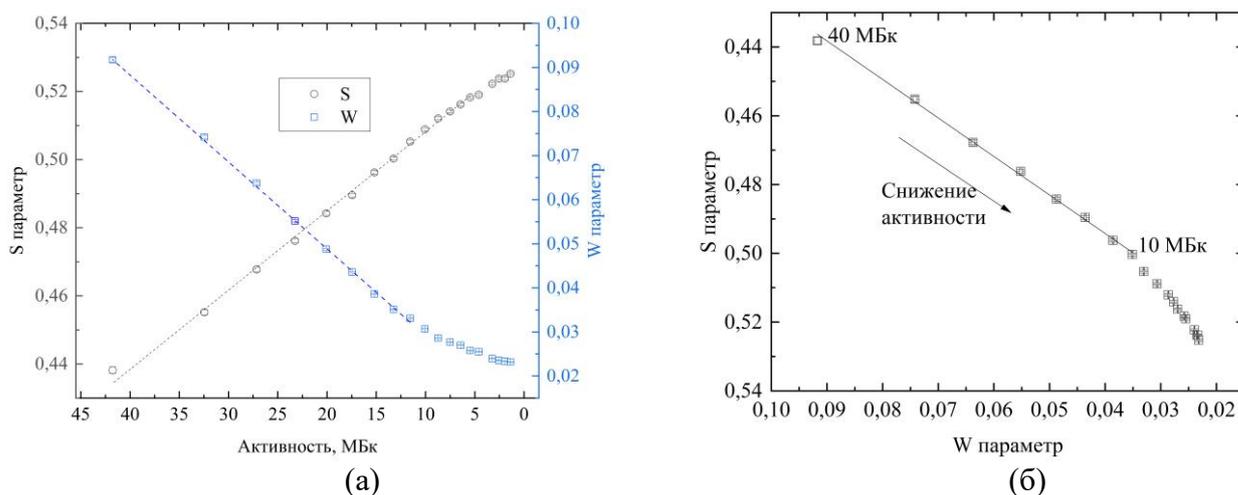


Рисунок 1 – Зависимость S и W параметров ДУАЛ (а), и $S=f(W)$ от активности источника ^{64}Cu при анализе технически чистого титана ВТ1-0 после высокотемпературного вакуумного отжига

Проведен эксперимент по исследованию термических и водород-индуцированных дефектов в технически чистом титане марки ВТ1-0. Образцы отжигались в вакууме при температуре 790 °С в течение 1 часа. Затем упаковывались в виде «сэндвича» с источником позитронов на основе ^{64}Cu . Для каждого измерения изготавливался новый источник позитронов с активностью (60 ± 5) МБк. Измерения проводились в стальной вакуумной камере, расположенной в высокотемпературной печи. Вакуум поддерживался на уровне $1,3 \times 10^{-5}$ атм. Давление и температура наводороживания задавались и контролировались на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LP (ОЭФ ТПУ). Для *in situ* измерений характеристик позитронной аннигиляции при высоких температурах образцы с источником ^{64}Cu были нагреты от комнатной температуры до 775 °С в четыре этапа. Каждый этап нагрева продолжался в течение 1 часа, а выдержка при постоянной температуре (190, 400, 590 и 775 °С) проводилась в течение 3 часов. После выдержки при максимальной температуре образцы охлаждались до комнатной температуры также в четыре этапа. Насыщение водородом проводилось в том же температурном режиме, что и вакуумный нагрев, с предварительным введением водорода в камеру при комнатной температуре. Начальное давление водорода было установлено на уровне 1,8 атм. и не поддерживалось на постоянном уровне во время измерений.

Абсолютная концентрация водорода в образцах и медной фольге измерялась путем плавления в среде инертного газа на анализаторе RHEN602. Зависимости параметров S от активности ^{64}Cu при нагреве технически чистого титана VT1-0 в вакууме и в атмосфере водорода представлены на рисунке 2. Выдержка в вакууме при комнатной температуре титана VT1-0 приводит к плавному росту S параметра. Повышение S параметра говорит об увеличении свободного объема, связанного с образованием дефектов вакансионного типа, поскольку возрастает вероятность аннигиляции позитронов с низкоимпульсными электронами.

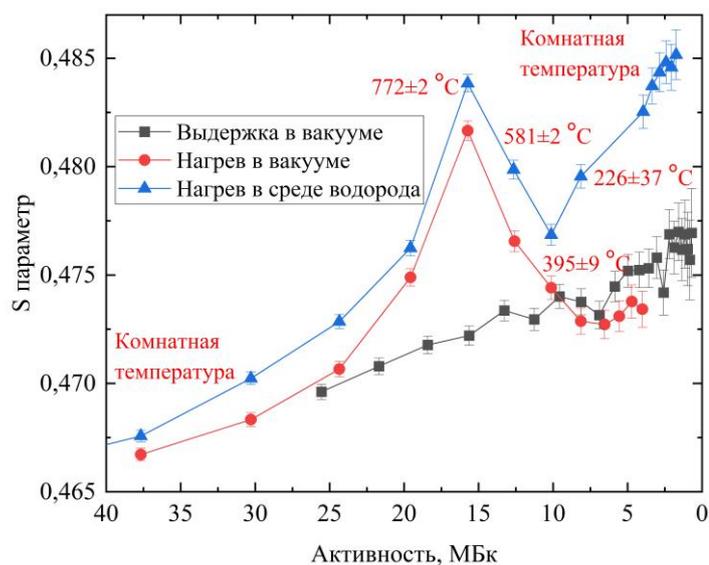


Рисунок 2 – Зависимости S параметров от активности ^{64}Cu при выдержке и нагреве технически чистого титана VT1-0 в вакууме и в среде водорода

Однако при *in situ* анализе с использованием изотопа ^{64}Cu важно учитывать изменение формы аннигиляционной линии при уменьшении активности источника. Когда нагрузка детектора стабилизируется, это отражается в увеличении параметра S и уменьшении параметра W (рисунок 1). При этом уменьшение активности источника также приводит к снижению количества зарегистрированных событий в единичном спектре ДУАЛ. Нагрев в вакууме приводит к быстрому увеличению S параметров, что обусловлено ростом равновесной концентрации вакансий с увеличением температуры. После термического воздействия значения S параметра ниже, чем при выдержке при комнатной температуре, из-за частичного отжига дефектов. При нагреве в среде водорода значения S параметров превышают значения, характерные для вакуумного нагрева, что связано с более высокой концентрацией вакансионных и водород-вакансионных дефектов. Формирование и накопление водород-индуцированных дефектов наблюдается при нагреве в среде водорода выше ~ 100 °C. Наиболее значимые изменения происходят при охлаждении в среде водорода до температуры ниже 395 °C, что приводит к резкому увеличению S параметров по сравнению с вакуумным отжигом, что обусловлено фазовыми превращениями в системе титан-водород. Абсолютная концентрация

водорода в титане после насыщения составила $(0,914 \pm 0,003)$ мас.%, а в медном источнике $(0,017 \pm 0,004)$ мас.%. При этом исходное содержание водорода в них составляло $(0,005 \pm 0,001)$ и $(0,009 \pm 0,004)$ мас.% соответственно. Таким образом, источник на основе изотопа ^{64}Cu практически не взаимодействует с водородом в процессе *in situ* анализа.

Во второй главе представлены результаты разработки аппаратно-программного комплекса для *in situ* и *ex situ* контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях. Структурная схема данного комплекса представлена на рисунке 3.

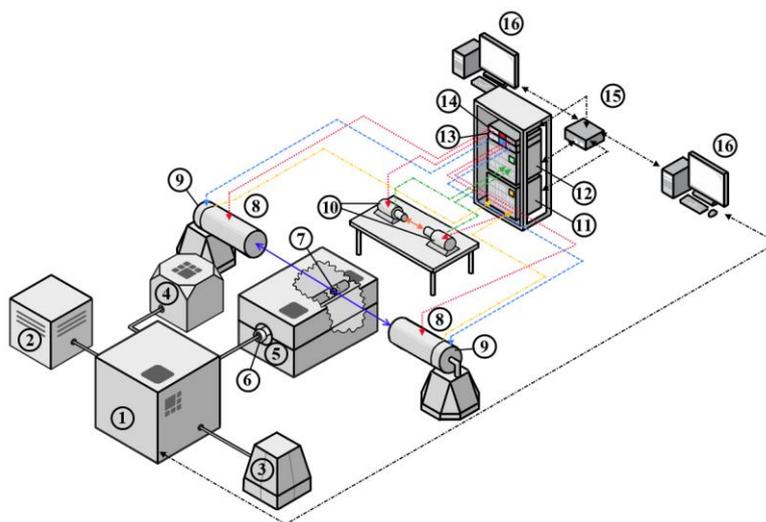


Рисунок 3 – Структурная схема комплекса *ex situ* и *in situ* контроля и анализа методами ПАС при термических и водородных воздействиях: 1 – управляемый газовый реактор, 2 – генератор водорода, 3 – компрессор, 4 – вакуумный насос, 5 – высокотемпературная печь, 6 – камера, 7 – образец, 8 – полупроводниковые детекторы (ППД), 9 – предусилители для ППД, 10 – сцинтилляционные детекторы, 11 – модуль ДУАЛ APV8002, 12 – модуль ВРАП APV8702, 13 – питание предусилителей ППД APV4004, 14 – высоковольтный блок питания APV3304, 15 – сетевой коммутатор, 16 – ПК

Управляемый газовый реактор (УГР) — это устройство, предназначенное для высокоточных исследований сорбционных и десорбционных свойств различных материалов по отношению к водороду. Высокая точность измерений достигается благодаря использованию современных программных и аппаратных средств, позволяющих измерять термодинамические параметры газа, и специализированных методик обработки данных. УГР включает в себя газовый тракт, вакуумный откачивающий пост, трубчатую печь, системы подачи газов и измерения термодинамических параметров. Управление УГР осуществляется с помощью компьютера и программного обеспечения. Программное обеспечение комплекса позволяет осуществлять сбор, визуализацию и анализ данных термодинамических измерений с заданной периодичностью. УГР обеспечивает уровень вакуума до 0,01 Па при производительности вакуумного насоса до $1 \text{ м}^3/\text{ч}$.

В вакуумной камере можно проводить исследования процессов сорбции и десорбции образцов размером до $18 \times 20 \times 2$ мм и объемом до 10 см^3 при максимальном давлении 5 МПа. Муфельная печь позволяет осуществлять нагрев до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в автоматическом или ручном режимах, скорость нагрева варьируется от 0,1 до $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Погрешность измерения термодинамических параметров (давления и температуры) не превышает 2 %. Разработана специализированная камера для проведения *in situ* позитронной спектроскопии, которая, помимо обеспечения необходимых термодинамических параметров, позволяет быстро осуществлять загрузку экспериментальных образцов с источником позитронов, что значительно снижает дозовую нагрузку на персонал. Вакуумная камера, изготовленная из сплава Inconel 600, представляет собой интегрированный корпус, включающий штуцер для соединения с газовым трактом управляемого газового реактора, ручной клапан для открытия и закрытия камеры, фильтр, клапан сброса избыточного давления для удаления газа в случае превышения максимально допустимого давления, соединительный резьбовой фланец, вытеснитель, термопару и тигель.

Энергия аннигиляционного излучения превышает 0,5 МэВ, поэтому регистрирующая аппаратура спектрометрического комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии располагается за пределами вакуумной камеры и печи. Сам комплекс ПАС состоит из трех функциональных модулей: высоковольтного питания сцинтилляционных и полупроводниковых детекторов, модуля анализа ВРАП и модуля анализа СДУАЛ. Для *ex situ* анализа используется радиоизотопный источник позитронов на основе изотопа ^{44}Ti (β^+ , γ) с максимальной энергией позитронов 1,47 МэВ, который располагается между двумя образцами. Источник изготовлен ЗАО «Циклотрон» и имеет начальную активность 1,38 МБк (30 сентября 2020 года). Сцинтилляционные детекторы на основе фотоэлектронного умножителя Hamamatsu H3378-50 и цилиндрического кристалла фторида бария BaF_2 ($\varnothing 30$ мм, $h = 25$ мм) используются для регистрации γ -квантов в модуле ВРАП. Временное распределение аннигиляции позитронов определяется методом запаздывающих совпадений между появлением сигналов «Старт» (ядерные γ -кванты с энергией 1,157 МэВ), и сигналов «Стоп» (аннигиляционные γ -кванты с энергией 0,511 МэВ). Питание сцинтилляционных детекторов осуществляется четырехканальным высоковольтным источником TechnoAP APV3304. Высоковольтный источник APV3304 – это модуль VME, предназначенный для работы с детекторами ядерного излучения различного типа. Он обеспечивает выходное напряжение от 0 до ± 5000 В с максимальным выходным током 4 мА, и используется для питания как детекторов модуля ВРАП, так и СДУАЛ. Модуль APV3304 располагается в крейте с блоком питания на пять VME модулей APV9007 TechnoAP. Сигналы с детекторов поступают на высокоскоростную 8-битную 2-канальную систему сбора и преобразования данных модели APV8702 TechnoAP. Данная

система обладает полосой пропускания 3 ГГц и частотой до 3 Гвыб./с на канал. Управление спектрометрическими модулями и модулем высоковольтного питания осуществляется по Ethernet-каналу через сетевой коммутатор с помощью специализированного программного обеспечения TechnoAP.

Благодаря возможности оценки вкладов от аннигиляции позитронов с остовными и валентными электронами, метод ДУАЛ позволяет получить дополнительную информацию при анализе ВРАП. Импульсное распределение аннигиляции позитронов в материале определяется посредством измерения энергетического сдвига относительно номинальной величины 0,511 МэВ. Аннигиляционные фотоны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами (ППД) модели GC3018 Canberra Industries, изготовленными на основе кристаллов особо чистого германия (ОЧГ). Детекторы помещены в низкофоновый Г-образный криостат 7600SL Canberra Industries и оборудованы интеллектуальными предусилителями модели iPA-SL Canberra Industries. Эффективность регистрации ~ 30%, а разрешение составляет 0,875 кэВ при 122 кэВ и 1,80 кэВ при 1332 кэВ. Высоковольтный источник APV3304 TechnoAP также используется для питания. Сигналы с ППД передаются на 14-битный 2-х каналный дигитайзер APV8002 TechnoAP с частотой дискретизации до 100 Мвыб./с и полосой пропускания 100 МГц, который обладает встроенной схемой совпадений для реализации СДУАЛ. По аналогии с модулем ВРАП, дальнейшая обработка и управление питанием, осуществляется по Ethernet-каналу через сетевой коммутатор с помощью специализированного программного обеспечения TechnoAP.

Технические характеристики спектрометрических модулей при *ex situ* анализе с источником позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 1,38 МБк:

1. Временное разрешение модуля ВРАП составляет (214 ± 3) пс, средняя скорость счета (185 ± 8) событий в секунду.
2. Энергетическое разрешение модуля ДУАЛ составляет $(1,76 \pm 0,06)$ кэВ, а для модуля СДУАЛ $(1,19 \pm 0,02)$ кэВ. Скорость счета событий ДУАЛ составляет (491 ± 75) и (145 ± 27) событий в секунду для СДУАЛ.

Разработанное программное обеспечение для *in situ* анализа, с использованием разработанного комплекса, представляет собой набор автоматизированных алгоритмов, предназначенных для определения необходимых промежуточных данных всех спектров в серии. Оно позволяет проводить полную обработку спектров ДУАЛ с учетом изменения температуры и давления в процессе эксперимента. Программное обеспечение в автоматическом режиме осуществляет мониторинг и обработку исходных данных спектрометра ДУАЛ и управляемого газового реактора. Для апробации возможностей *ex situ* и *in situ* анализа разработанного

комплекса проведено экспериментальное исследование дефектной структуры порошка магния МПФ-4 и полученного на его основе гидрида при вакуумном отжиге. Данное исследование продемонстрировало чувствительность параметров формы ДУАЛ к фазовому состоянию исследуемого материала. Показано, что дефектная структура порошков Mg и MgH₂ существенно различается после дегидрирования из-за накопления необратимых дефектов, индуцированных водородом. Также проведено экспериментальное исследование порошков Mg, MgH₂, композитов на основе магния и одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом механосинтеза (Mg–5 мас.% УНТ и MgH₂–5 мас.% УНТ) при термическом отжиге. Изменение аннигиляционных линий при нагреве в вакууме MgH₂ и композита MgH₂–5 мас.% УНТ отличается, хотя и имеет некоторые общие закономерности. В обоих случаях наблюдается уменьшение количества отсчетов в спектрах со временем, связанное с изменением активности источника позитронов. Для дальнейшего сравнительного анализа предложен способ представления основных экспериментальных данных *in situ* ДУАЛ, который осуществляется путем оценки параметров S и W для каждого спектра ДУАЛ при изменении давления и температуры во времени. Данное графическое представление (рисунок 4) является оптимальным, поскольку предоставляет информацию об импульсном распределении аннигиляции позитронов в исследуемом материале в каждый момент времени при известном давлении и температуре, что позволяет достаточно полно характеризовать кинетику процессов сорбции и десорбции водорода и структурных особенностей.

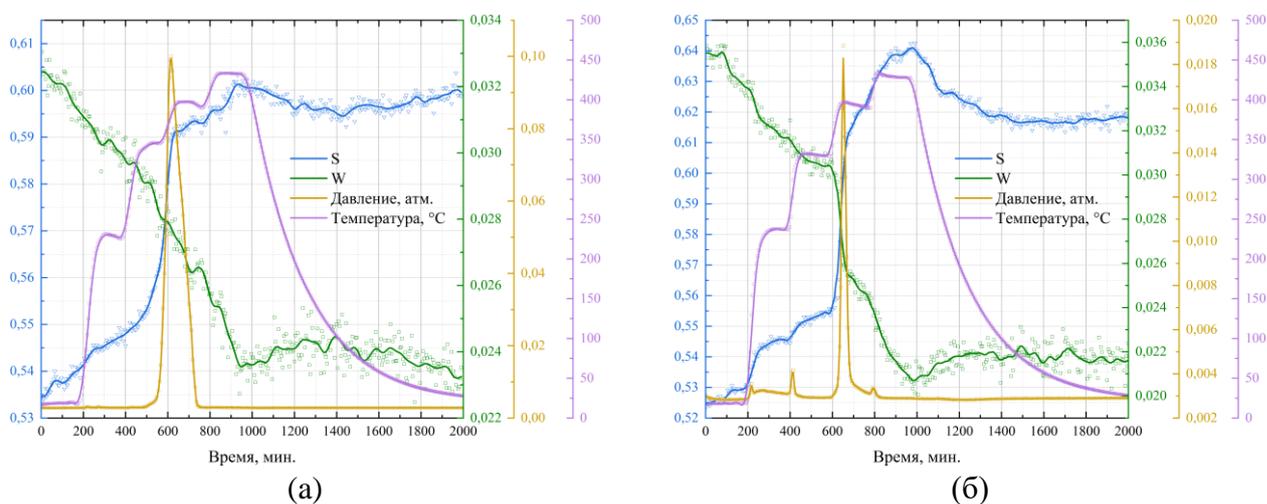


Рисунок 4 – Зависимости S(t), W(t), P(t), T(t) для термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния (а) и композита MgH₂–5 мас.% УНТ (б)

Графики зависимостей S(t), W(t) и P(t) для термостимулированной десорбции MgH₂ и композита MgH₂–5 мас.% УНТ показывают существенные различия, несмотря на почти одинаковые температурные профили, поскольку позитроны аннигилируют из различных состояний в процессе термической десорбции данных материалов. В случае гидрида магния

основным центром захвата позитронов является термически расширенная решетка магния, в то время как в композите позитроны аннигилируют в особых морфологических зонах, образованных в результате встраивания углеродных нанотрубок в поверхность порошка магния.

На основе выполненных исследований разработана методика проведения измерений методами позитронной аннигиляционной спектроскопии, позволяющая идентифицировать различные типы дефектов (включая примесно-вакансионные) в гомогенных и гетерогенных металлических материалах, которая состоит из пяти этапов:

1. Оценка вклада аннигиляции позитронов в источнике. Выполняется измерение импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в стандартных образцах с различным атомным номером (от 13 до 82) после рекристаллизационного отжига. Количество полученных спектров ВРАП на единичный образец – 4, статистика $(7 \pm 2) \cdot 10^6$ событий. Обработка спектров ВРАП осуществляется по мультиэкспоненциальной модели с применением специализированного программного обеспечения LT10. Спектры обрабатываются сериями, в которых временные компоненты источника $\tau_{1и}$, $\tau_{2и}$, $\tau_{3и}$ объединяются для всех спектров, а их интенсивности $I_{1и}$, $I_{2и}$, $I_{3и}$, вклад источника и временная компонента материала (τ_1) частично объединяются для четырех спектров каждого стандартного образца. При этом с высокой точностью определяются значения временных компонент от аннигиляции позитронов в защитной титановой капсуле ($\tau_{1и}$), самом источнике ($\tau_{2и}$), и в воздушном зазоре между источником и исследуемым образцом ($\tau_{3и}$). Установленные временные компоненты (τ_1) должны согласовываться с экспериментальными значениями времени жизни позитронов в стандартных образцах с погрешностью менее $(5 \pm 1) \%$. В этом случае значения компонент и вклад источника могут быть использованы на последующих этапах.

2. Одновременное измерение импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в исследуемых материалах. Временное разрешение должно быть не хуже (225 ± 5) пс для металлических материалов, а количество полученных спектров со статистикой $(5 \pm 2) \cdot 10^6$ событий для единичного образца должно соответствовать количеству возможных центров захвата позитронов ($2 < N < 4$). Измерение импульсного распределения аннигиляции позитронов осуществляется методом анализа совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ) с разрешением менее $(1,20 \pm 0,05)$ кэВ и статистикой не менее $(9 \pm 1) \cdot 10^6$ событий.

3. Анализ импульсного распределения аннигиляции позитронов. Для обработки двумерных спектров СДУАЛ используется программное обеспечение CDBTools. Анализ осуществляется путем оценки традиционных S и W параметров формы ДУАЛ, полученных для сечения по оси абсцисс двумерного спектра. Дополнительно, для данного сечения строится графическое представление в виде относительных кривых $R(E) = N(E)/N_0(E)$, где $N_0(E)$ – спектр

референсного (стандартного) образца, а $N(E)$ – спектры исследуемых образцов. В качестве референсного материала $N_0(E)$ используется один из стандартных образцов с наиболее отличной от исследуемых образцов электронной структурой.

4. Анализ временного распределения аннигиляции позитронов. Обработка спектров ВРАП осуществляется по модели захвата позитронов ($2 < N < 4$) с применением специализированного программного обеспечения LT10. При использовании четырех компонентной модели захвата позитронов ($N = 4$) анализируются четыре временные компоненты $\tau_A, \tau_B, \tau_C, \tau_F$, их скорости захвата k_A, k_B, k_C и интенсивности I_A, I_B, I_C, I_F , рассчитывается среднее время жизни τ_{avg} . Для повышения точности определения параметров временного распределения аннигиляции позитронов, захваченных дефектами типа А (τ_A, k_A, I_A), В (τ_B, k_B, I_C) и С (τ_C, k_C, I_C), а также времени жизни делокализованных позитронов в решетке исследуемого материала (τ_F), спектры обрабатываются сериями. В каждой серии временные компоненты τ_A, τ_B, τ_C и скорости захвата k_A, k_B, k_C объединены для всех спектров одного образца, а компонента τ_F объединена для всех спектров. С использованием ранее определенных параметров осуществляется коррекция вклада источника позитронов. Индекс корреляции (χ^2) должен быть не более $1,1 \pm 0,2$.

5. Сравнительный анализ результатов импульсного ($S, W, S=f(W), R(E)$) и временного ($\tau_A, k_A, I_A, \tau_B, k_B, I_B, \tau_C, k_C, I_C, \tau_F$) распределения аннигиляции позитронов. Данный подход позволяет эффективно разделять вакансионные и примесно-вакансионные дефекты, в том числе водород-вакансионные комплексы. Локализация примесей вблизи дефектов вакансионного типа оказывает влияние на W параметры ДУАЛ и относительные кривые $R(E) = N(E)/N_0(E)$ (СДУАЛ), при этом временные компоненты ВРАП и S параметры ДУАЛ изменяются слабо. Существенные отличия в закономерностях изменения S параметров ДУАЛ и среднего времени жизни позитронов ВРАП могут указывать на значительное влияние химической среды (образование предвыделений вторичной фазы) или фазовые превращения.

В третьей главе представлены результаты позитронного контроля дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и накоплении водорода. Методами ПАС исследованы изделия, полученные методом селективного электронно-лучевого сплавления порошка Ti-6Al-4V (Ti6Al4V ELI) на установке ARCAM A2 EBM. Средний размер частиц порошка составлял $(50 \div 150)$ микрометров. Образцы представляли собой цилиндры высотой 2 мм и диаметром 8 мм, при этом толщина слоя порошка в процессе производства составляла ~ 70 микрометров. Печать проводилась при скорости сканирования 3000 мм/с, мощности электронной пушки 60 кВт и температуре подложки 700 °С. Было подготовлено три серии образцов, отличающихся значениями тока электронного пучка: №1 - $I = 17$ мА, №2 - $I = 15$ мА,

№3 - I = 13 мА. Таблица 1 содержит результаты обработки спектров ВРАП в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления. Параметры аннигиляции изделий СЭЛС Ti-6Al-4V были сопоставлены с параметрами аннигиляции позитронов в сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном традиционным методом (литьем) и подвергнутом отжигу при 750 °С в течение 24 часов.

Таблица 1. Параметры ВРАП в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления, а также в сплаве Ti-6Al-4V изготовленном традиционным методом после отжига 750 °С в течение 24 часов

Ток сплавления, мА	τ_A , пс	I_A , %	τ_B , пс	I_B , %	$k_A, \pm 0,3$ $нс^{-1}$	k_B, \pm $0,001 нс^{-1}$	τ_F , пс	I_F , %	τ_{avg} , пс
13	166±2	15	287±5	-	0,13	-	148±1	85	149±1
15	165±2	20	291±5	-	0,17	-	148±1	90	149±1
17	164±2	13	290±5	0,06	0,11	0,002	147±1	87	149±1
Литой	-	-	-	-	-	-	147±1	100	147±1

Как видно из таблицы 1, в случае отожженного сплава Ti-6Al-4V, полученного традиционным методом, выделяется только одна компонента $\tau_F = (147 \pm 1)$ пс, связанная с аннигиляцией делокализованных позитронов в кристаллической решетке титана. Вследствие отсутствия других временных компонент в спектрах, можно заключить, что плотность дислокаций и концентрация вакансий находятся ниже предела чувствительности метода (для вакансий $< 10^{-6}$ ат. %, плотность дислокаций $< 10^{12}$ см⁻²). В изделиях из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЭЛС при различных значениях тока сплавления, наблюдаются две дополнительные компоненты, связанные с аннигиляцией позитронов, захваченных дефектами: $\tau_A = (165 \pm 2)$ пс и $\tau_B = (291 \pm 5)$ пс, помимо временной компоненты $\tau_F = 147$ пс. Аннигиляция позитронов на дислокационных дефектах в титане характеризуется временной компонентой τ_A , значение которой составляет (165 ± 2) пс. Поскольку значение компоненты $\tau_B = (291 \pm 5)$ пс превышает значение времени жизни делокализованных позитронов в $(2 \div 4)$ раза, данная компонента может быть связана с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными комплексами либо высокоугловыми границами зерен. Захват позитронов высокоугловыми границами зерен в титане приводит к появлению в спектрах ВРАП компоненты со временем жизни, приблизительно в 2,7 раза превышающим τ_F (для титана, например, (390 ± 8) пс), что выше полученного экспериментального значения $\tau_B = (291 \pm 5)$ пс. Следовательно, компонента времени жизни τ_B в основном связана с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными комплексами, состоящими из четырех моновакансий (4V – тетравакансии). Таким образом, преобладающими дефектами в изделиях из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных при помощи метода СЭЛС, являются дислокации и тетравакансии.

Плотность дислокаций C_d и концентрация тетравакансий C_{4V} определяются по следующим выражениям:

$$C_d = \frac{k_A}{\mu_d}, \quad (1)$$

$$C_{4V} = \frac{k_B}{\mu_{4V}}, \quad (2)$$

где, k_A , k_B – скорости захвата позитронов дислокациями и тетравакансиями, соответственно, а μ_d , μ_{4V} – коэффициент захвата позитронов для дислокаций и тетравакансий соответственно. Для большинства металлов коэффициент захвата позитронов дислокациями находится в диапазоне $(10^{-5} \div 10^{-4}) \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, для титана и его сплавов это значение составляет $\mu_d = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. В титане коэффициент захвата позитронов моновакансиями равен $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. При этом в вакансионных комплексах, объединяющих менее десяти вакансий, значение коэффициента захвата прямо пропорционально числу вакансий, что дает коэффициент захвата позитронов для тетравакансий в титане $\mu_{4V} \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Полученные результаты расчета концентрации дефектов в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при изменении тока электронно-лучевого сплавления, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Концентрация основных типов дефектов в изделиях из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных СЭЛС

Ток сплавления, мА	Плотность дислокаций C_d , $\times 10^{13} \text{ м}^{-2}$	Концентрация тетравакансий, ppm
13	$2,4 \pm 1,0$	-
15	$3,3 \pm 1,5$	-
17	$2,2 \pm 0,9$	$0,003 \pm 0,001$

Плотность дислокаций в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V значительно превышает значения для литого материала ($C_d < 10^{12} \text{ см}^{-2}$). Для титановых сплавов, включая Ti-6Al-4V, характерно образование наноразмерных кластеров и интерметаллических выделений Ti_3Al при различных воздействиях. Однако метод ВРАП не позволяет разделять вклад аннигиляции в титановой матрице и в Ti_3Al , так как время жизни позитронов в данных состояниях практически идентично. Формирование наноразмерных кластеров Ti_3Al можно характеризовать методом СДУАЛ. Результаты обработки двумерных спектров СДУАЛ в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V представлены в таблице 3.

Увеличение концентрации дефектов, таких как дислокации и тетравакансии, приводит к увеличению значения параметра S и уменьшению параметра W, что свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема. Таким образом, результаты СДУАЛ подтверждают выводы, полученные при анализе спектров ВРАП.

Таблица 3. Результаты обработки двумерных спектров СДУАЛ в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления

Ток сплавления, мА	$S \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$W \pm 5 \cdot 10^{-5}$
13	0,5278	0,03273
15	0,5293	0,03242
17	0,5287	0,03264
Литой	0,5258	0,03324

Для анализа влияния химического окружения в месте аннигиляции дополнительно были проанализированы относительные кривые импульсного распределения аннигиляции позитронов в изделиях из титанового сплава Ti-6Al-4V, изготовленных при различных токах сплавления, а также в технически чистом титане, алюминии и ванадии после рекристаллизационного отжига. В качестве референсного спектра использован спектр отожженного технически чистого титана. Полученные относительные кривые для всех спектров СДУАЛ представлены на рисунке 5.

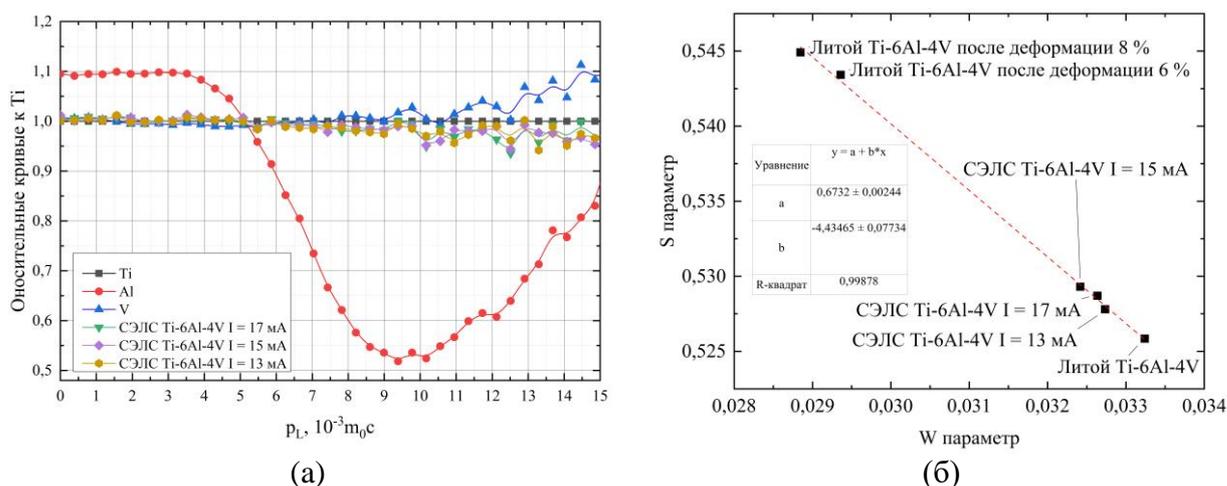


Рисунок 5 – Относительные кривые СДУАЛ (а) и зависимость $S = f(W)$ (б) в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различном токе сплавления

В высокоэнергетической области спектров (область полуостовных и остовных электронов) наблюдается смещение линий относительных кривых для всех изделий СЭЛС Ti-6Al-4V при различном токе сплавления, к линии алюминия, что указывает на формирование наноразмерных кластеров (Ti-Ti-Al) и образование предвыделений фазы Ti_3Al . Для сравнительного анализа зависимости $S=f(W)$, представленной на рисунке 5, также использованы экспериментальные значения, полученные для литого отожженного титанового сплава Ti-6Al-4V после холодной прокатки на 6 и 8 %. В данном случае, дислокации будут являться основным центром захвата позитронов. Учитывая, что значения для всех изделий СЭЛС Ti-6Al-4V находятся на одной линии с холоднокатанными образцами, для них также преобладающим центром захвата позитронов являются дислокации, что хорошо согласуется с данными ВРАП (таблица 1).

Комплексный анализ методами ПАС изделий из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС при токе сплавления 13 мА, и наводороженных до различных концентраций, позволяет определить некоторые особенности дефектообразования по сравнению с титановыми сплавами, изготовленными другими методами. В таблице 4 представлены результаты анализа ВРАП изделий СЭЛС Ti-6Al-4V после наводороживания до различных концентраций. Наводороживание изделий СЭЛС Ti-6Al-4V до концентраций от 0,047 до 0,090 мас.%, приводит к появлению в спектрах ВРАП, помимо компоненты $\tau_F=147$ пс, связанной с аннигиляцией делокализованных позитронов в решетке титана, интенсивной компоненты τ_A с временем жизни (168 ± 2) пс. Значение данной компоненты превышает значение, характерное для дислокаций ($\tau_A = (165 \pm 2)$ пс) в сплаве Ti-6Al-4V. В наводороженных изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V присутствует α_2 фаза (интерметаллид Ti_3Al в форме тонких пластин), поэтому часть позитронов будет аннигилировать в ней. Однако временные компоненты аннигиляции позитронов в решетке титана и интерметаллида Ti_3Al , независимо от соотношения Ti/Al, практически не отличаются. Поэтому компонента $\tau_A = (168 \pm 2)$ пс соответствует захвату позитронов дислокациями не только в титане, но и в α_2 фазе. С ростом концентрации водорода от 0,047 до 0,090 мас.% интенсивность данной компоненты увеличивается с 56 до 82 %. В спектрах ВРАП наводороженных изделий СЭЛС Ti-6Al-4V также присутствует долгоживущая компонента τ_B , время жизни которой составляет (212 ± 5) пс, что указывает на аннигиляцию позитронов, захваченных простыми водород-вакансионными комплексами V-1H. При увеличении содержания водорода наблюдается возрастание параметра S и уменьшение параметра W, что также указывает на значительное увеличение избыточного свободного объема. Таким образом, в изделиях Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС и подвергнутых наводороживанию из газовой фазы при температуре 650 °С до концентрации (0,047-0,090) мас.%, формируется развитая дефектная структура, включающая дефекты дислокационного типа и водород-вакансионные комплексы.

Таблица 4. Параметры ВРАП в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различном содержании водорода

Концентрация водорода, мас.%	τ_A , пс	I_A , %	τ_B , пс	I_B , %	$k_A, \text{нс}^{-1}$	$k_B, \text{нс}^{-1}$	τ_F , пс	I_F , %	τ_{avg} , пс
-	164±2	13	290±5	0,06	0,11±0,03	0,002 ± 0,001	147±1	87,0	149±1
0,047	168±2	56	213±5	0,19	0,97±0,03	0,006±0,001	149±1	40,81	151±1
0,065	167±2	80	212±5	0,21	3,1±0,1	0,008±0,001	149±1	19,79	155±1
0,090	167±2	82	211±5	0,23	3,6±0,1	0,009±0,001	149±1	17,77	156±1

Плотность дислокаций C_d определяется по формуле (1), а концентрация водород-вакансионных комплексов C_{V-1H} по формуле (3):

$$C_{V-1H} = \frac{k_B}{\mu_{V-1H}}, \quad (3)$$

где k_B – скорость захвата позитронов простыми водород-вакансионными комплексами, а μ_{V-1H} – коэффициент захвата позитронов простыми водород-вакансионными комплексами. Коэффициент захвата позитронов водород-вакансионными комплексами V-1H составляет $1,63 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Результаты расчетов представлены в таблице 5. С увеличением содержания водорода наблюдается возрастание плотности дислокаций и концентрации водород-вакансионных комплексов. Это свидетельствует о том, что водород не только активно взаимодействует с уже существующими дефектами, но также способствует образованию новых. Сравнивая полученные значения с результатами для наводороженного технически чистого титана, следует отметить, что для него характерна иная дефектная структура в том же концентрационном диапазоне. В технически чистом титане дислокационная компонента, отдельно не выделяется, а накопление дислокаций частично отражается в увеличении значения делокализованной компоненты τ_F . При этом наблюдается интенсивная долгоживущая компонента τ_V , значение которой изменяется от 197 до 305 пс в зависимости от содержания водорода. Определенная методами ПАС концентрация вакансионных и водород-вакансионных комплексов находится в диапазоне (0,9 ÷ 2,15) ppm, что значительно превышает их концентрацию в наводороженных изделиях из сплава Ti-6Al-4V, полученных методом СЭЛС.

Таблица 5. Концентрация основных типов дефектов в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различном содержании водорода

Содержание водорода, мас.%	Плотность дислокаций C_d , $\times 10^{13} \text{ м}^{-2}$	Концентрация V-1H, ppm
0,047	19±3	0,015±0,002
0,065	62±5	0,020±0,003
0,090	72±5	0,023±0,003

В четвертой главе представлены результаты позитронного контроля дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и облучении. Проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния протонного облучения на структурно-фазовое состояние и дефектную структуру НМС Zr/Nb. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, в результате напыления формируются НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев (100 ± 10) нм, с четкими границами между отдельными слоями. Электронная микродифракция с выделенной области характеризуется наличием отражений от различных плоскостей α -Zr и отражений от плоскости

(211) β -Nb. Микроструктура каждого слоя циркония и ниобия представлена столбчатыми зернами нанометрового размера, средний размер которых варьируется от 20 до 50 нм. Анализ микрофотографии ПЭМ высокого разрешения показывает наличие некогерентных границ раздела между слоями циркония и ниобия. НМС Zr/Nb были облучены протонами с энергией 900 кэВ, на электростатическом генераторе ЭСГ-2.5, при токе пучка 2 мкА, в течение 30 минут с использованием алюминиевого поглотителя толщиной 11 мкм. Моделирование в программном пакете SRIM-2013 показывает, что при данных условиях протоны эффективно останавливаются преимущественно в НМС, при этом часть протонов достигает кремниевой подложки. Брэгговский пик наблюдается на глубине ~ 800 нм, а наибольшие радиационные повреждения локализованы вблизи границы «НМС-подложка».

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, слои Zr более подвержены образованию макро- и микродеформаций в результате нанесения и последующего протонного облучения. Дифракционные рефлексы значительно уширены, а значения полной ширины на полувысоте (ПШПВ) для Zr(100) и Zr(002) существенно больше, чем для Nb (110). Результаты анализа ДУАЛ с применением пучков позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb до и после протонного облучения представлены на рисунке 6.

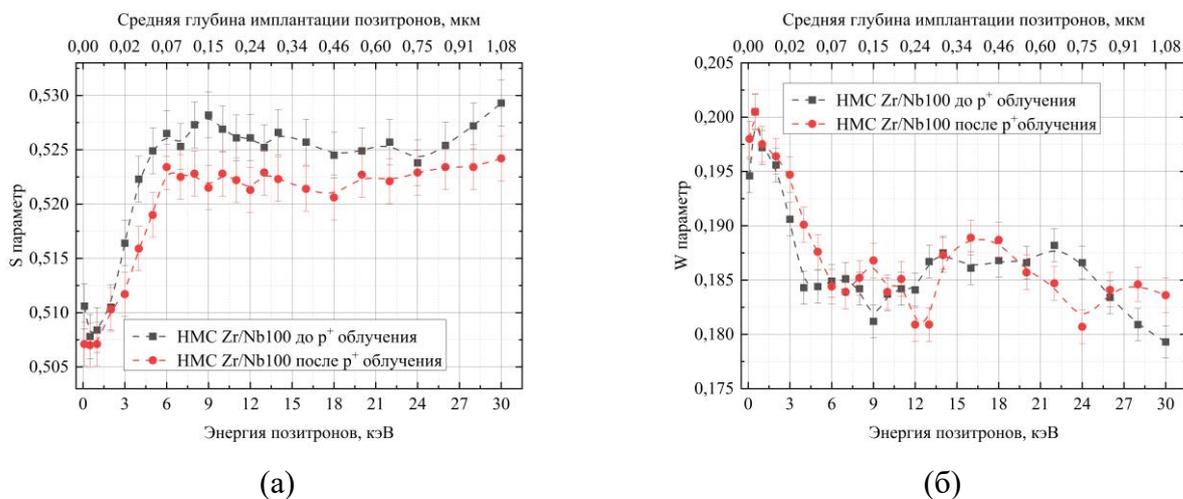


Рисунок 6 – Зависимость S (а) и W (б) параметров от энергии позитронов для НМС Zr/Nb до и после протонного облучения

Поскольку глубина имплантации позитронов нелинейно изменяется с ростом энергии, детально разрешены только первые слои ниобия и циркония (от поверхности). Во всем диапазоне энергий имплантированных позитронов наблюдается тенденция к уменьшению значения параметра S и увеличению параметра W. При этом на глубине около 800 нм (энергия позитронов ~ 26 кэВ), соответствующей брегговскому пику, значение параметра S для всех облученных образцов ниже или равно значениям до облучения. Указанные изменения ($S \downarrow W \uparrow$) свидетельствуют об уменьшении избыточного свободного объема в НМС Zr/Nb после

протонного облучения, причем в слоях Zr они более выражены. Подобное поведение аннигиляционных характеристик может быть обусловлено формированием водород-вакансионных комплексов, однако в данном случае должно выполняться условие $S_0 < S_H < S_{VAC}$, где S_0 – соответствует исходному материалу, S_H – материалу после внедрения водорода, а S_{VAC} – материалу с избыточными вакансиями. В случае НМС Zr/Nb значение S параметра после облучения ниже исходного, что указывает на накопление водорода на границах раздела без интенсивного образования вакансионных и водород-вакансионных комплексов. Все экспериментальные точки зависимости $S = f(W)$ до и после протонного облучения находятся на одной прямой линии, что указывает на неизменность преобладающего центра захвата позитронов.

Для уточнения особенностей структурно-фазовых изменений в НМС после протонного облучения проведено первопринципное моделирование границы раздела Zr и Nb до и после внедрения протонов. Моделирование выполнено в пакете программ ABINIT, в рамках теории функционала электронной плотности, с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербилята. На каждой итерации процесса самосогласования электронной плотности собственные значения гамильтониана вычислялись по сетке k -точек $3 \times 3 \times 1$ во всей зоне Бриллюэна в Zr и $3 \times 3 \times 3$ – в Nb. При разложении волновой функции по базису плоских волн энергия обрезания составляла 820 эВ. Граница раздела Zr/Nb моделировалась совмещением 10-слойной пленки ниобия и 7-слойной пленки циркония, с 40 атомами Nb и 63 атомами Zr в расчетной суперячейке. Установлено, что смещение атомов Zr из идеальных положений в результате релаксации вблизи границы раздела значительно больше, чем смещение атомов Nb. Максимальные смещения атомов в первых атомных слоях составляют 1,090 Å для Zr и 0,348 Å для Nb. Во втором атомном слое смещения атомов Zr и Nb составляют 0,869 Å и 0,229 Å, соответственно. В других релаксированных атомных слоях смещения атомов Zr и Nb близки друг к другу и не превышают 0,2 Å. Для изучения влияния границ раздела НМС Zr/Nb на параметры электрон-позитронной аннигиляции выполнен сравнительный анализ распределения электронной плотности (рисунок 7).

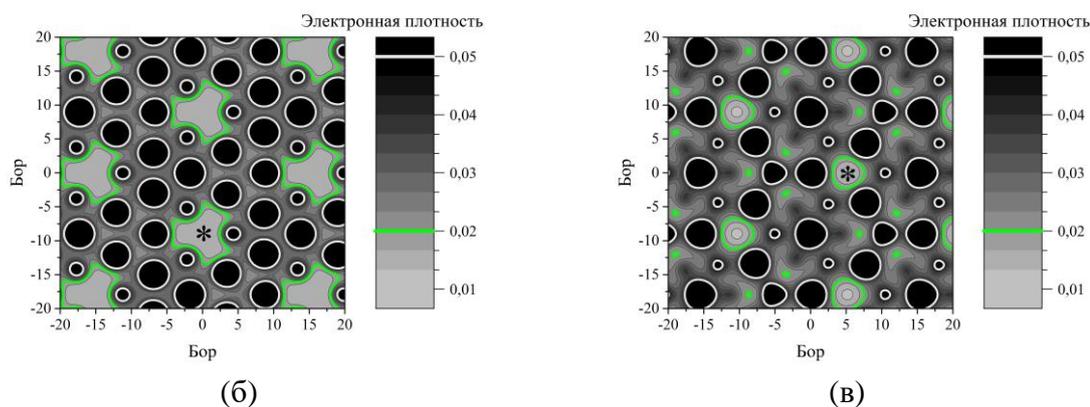
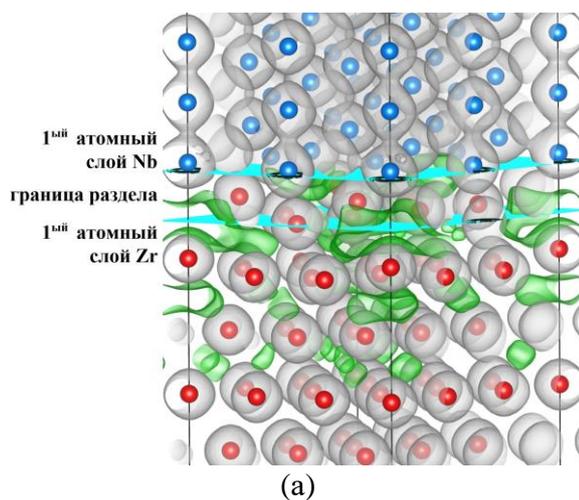


Рисунок 7 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb (а) и в первых атомных слоях Zr (б) и Nb (в). Зеленая и светло серая изоповерхности на панели (а) соответствуют плотности электронов 0,02 и 0,05 электрон/Бор³, соответственно. Области пониженной электронной плотности в атомных слоях Zr (б) и Nb (в) отмечены (*). Шкала градации цвета на панелях (б) и (в) дана в единицах электрон/Бор³, где 1 Бор = 0,529177 Å – радиус первой боровской орбиты

Показано, что распределение электронной плотности в окрестности границы раздела неоднородно как для слоев Zr, так и для слоев Nb. В атомных слоях Zr вблизи границы раздела наблюдаются области пониженной электронной плотности. С удалением от границы раздела количество таких областей увеличивается, но их размер уменьшается. Слои атомов ниобия практически не имеют подобных областей. Появление областей пониженной электронной плотности в атомных слоях Zr связано с большими смещениями атомов Zr в направлении границы раздела в результате релаксации. В четвертом и более глубоких атомных слоях Zr, где атомы расположены в узлах идеальной ГПУ решетки, подобные области не обнаруживаются.

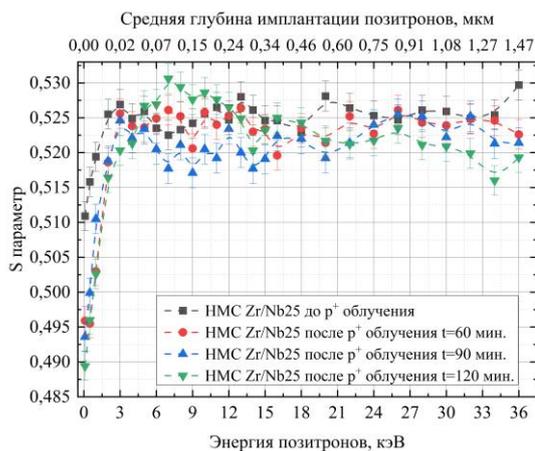
Для выявления влияния водорода на взаимодействие между атомами циркония и ниобия на границе раздела проведен сравнительный анализ распределения электронной плотности в НМС Zr/Nb с атомом водорода в наиболее энергетически выгодных позициях Т6 и О1. В рамках рассмотренной первопринципной модели показано, что атомы водорода, расположенные в энергетически наиболее выгодных положениях Т6 и О1, оказывают незначительное влияние на

распределение электронной плотности вблизи границы раздела Zr/Nb. Наблюдаются изменения в конфигурации областей с пониженной электронной плотностью на границе раздела НМС Zr/Nb. Происходит увеличение плотности электронов примерно на 5-10 % в атомных слоях Zr и Nb, ближайших к границе раздела. В то же время, размер данных областей уменьшается во втором и третьем атомных слоях Zr. Подобные изменения указывают на один преобладающий центр захвата позитронов в НМС Zr/Nb до и после протонного облучения – области пониженной электронной плотности вблизи границы раздела в окрестности циркония.

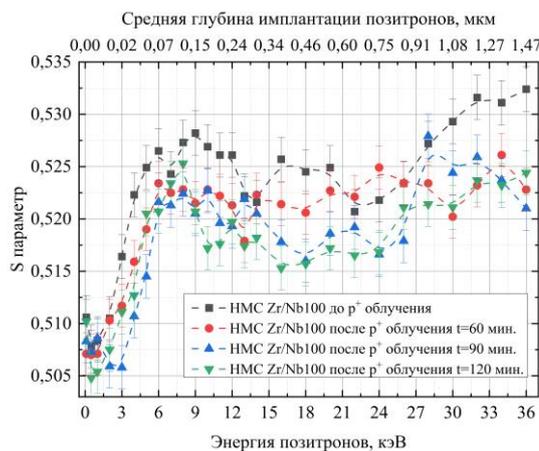
Проведено исследование микроструктуры и дефектов в НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 25 (Zr/Nb25) и 100 (Zr/Nb100) нм до и после протонного облучения различной длительности. Рентгеноструктурный анализ показал, что структура НМС Zr/Nb до и после облучения протонами характеризуется наличием нескольких рефлексов, при этом набор рефлексов для НМС с различными толщинами индивидуальных слоев отличается. Для НМС Zr/Nb100 специфичны рефлексы, соответствующие Zr (100), Zr (002) и Nb (110), а для Zr/Nb25 – только Zr (002) и Nb (110). В случае протонного облучения НМС Zr/Nb100 длительностью до 90 минут не наблюдается заметных смещений рефлексов. Однако увеличение времени облучения до 120 минут приводит к смещению дифракционных максимумов в сторону меньших углов для Zr и больших углов для Nb. Положение рефлексов Zr для НМС Zr/Nb25 практически не изменяется при увеличении времени облучения. Рефлексы Nb значительно смещаются в сторону больших углов при облучении в течение 90 минут и возвращаются к исходным значениям после облучения в течение 120 минут. В НМС Zr/Nb100 межплоскостное расстояние d составляет 2,735 Å для Zr (100), 2,566 Å для Zr (002) и 2,319 Å для Nb (110). Для НМС Zr/Nb25 d составляет 2,567 Å для Zr (002) и 2,328 Å для Nb (110). Таким образом, для НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев для Zr характерно возникновение сжимающих латеральных напряжений, для Nb – растягивающих. При этом межплоскостные расстояния для НМС Zr/Nb100 существенно не изменяются при облучении 60 и 90 мин, и резко изменяются при дальнейшем увеличении длительности облучения. Подобные изменения могут возникнуть вследствие увеличения растягивающих макронапряжений в слоях Nb и сжимающих макронапряжений в слоях Zr. При этом межплоскостное расстояние для НМС Zr/Nb25 изменяется существенно меньше после 120-минутного облучения. Наблюдается уширение рефлексов при уменьшении интенсивности, что обусловлено повышением остаточных напряжений, изменяющихся в масштабе зерна. Для оценки уширения рефлексов, вследствие изменения микронапряжений после протонного облучения НМС, оценена относительная зависимость полной ширины на полувысоте (ПШПВ). После протонного облучения в течение (60÷90) минут характерно уширение только дифракционного максимума Zr (100), в то время как рефлексы Zr (002) и

Nb (110) практически не изменяются. Дальнейшее увеличение времени облучения до 120 минут приводит к уширению рефлекса Nb (110), и при этом дифракционные максимумы Zr (100) и Zr (002) сужаются, вследствие уменьшения микронапряжений и/или увеличения размера ОКР. Для НМС Zr/Nb25 наблюдаются более заметные изменения полной ширины на полувысоте по сравнению с НМС Zr/Nb100. После облучения в течение (60÷90) минут значение полной ширины на полувысоте для обоих рефлексов уменьшается, вследствие уменьшения микронапряжений и/или увеличения размера ОКР. При увеличении времени облучения до 120 минут происходит обратный процесс. Таким образом, протонное облучение НМС Zr/Nb вызывает появление как макро-, так и микронапряжений и/или изменения размера ОКР. Однако их проявления имеют конкурирующий характер: в облученных протонами НМС, где преобладают макронапряжения, микронапряжения и/или изменения размера ОКР не наблюдаются, и наоборот. Снижение микронапряжений и/или увеличения размера ОКР в НМС Zr/Nb после протонного облучения связано с возможным уменьшением дефектности в результате восстановительных процессов, обусловленных интенсивным движением как собственных, так и радиационных дефектов к границам раздела с их последующей аннигиляцией. При этом движение и накопление дефектов дислокационного типа может приводить к сдвигу на границах раздела, что в свою очередь способствует росту макронапряжений. Появление макронапряжений в НМС Zr/Nb25 при малом времени облучения (до 90 минут) обусловлено высокой объемной плотностью границ, что оказывает стимулирующее воздействие на диффузионные процессы. Однако дальнейшее накопление радиационных повреждений (120 минут) приводит к уширению рефлексов вследствие увеличения микронапряжений и/или увеличения размера ОКР.

На рисунке 8 показана зависимость S параметра ДУАЛ от энергии позитронов для Zr/Nb100 и Zr/Nb25 до и после протонного облучения. Параметр S для НМС Zr/Nb100 увеличивается при повышении энергии позитронов до 9 кэВ, что обусловлено преимущественной аннигиляцией позитронов в окрестности Zr, из-за наличия областей пониженной электронной плотности в цирконии вблизи границы раздела. Для НМС Zr/Nb, независимо от толщины индивидуальных слоев, наблюдается увеличение значения параметра S, когда позитроны достигают кремниевой подложки (энергия позитронов (30÷32) кэВ). В НМС Zr/Nb100 независимо от времени облучения наблюдается снижение значения параметра S по сравнению с исходным уровнем, включая область брегговского пика (~ 800 нм).



(а)



(б)

Рисунок 8 – Зависимость S параметра от энергии позитронов для Zr/Nb25 (а) и Zr/Nb100 (б) до и после протонного облучения различной длительности

Для HMC Zr/Nb25 также наблюдается преимущественная аннигиляция позитронов в окрестности циркония при аннигиляции позитронов с энергией (3÷33) кэВ. Колебания значений параметра S относительно HMC Zr/Nb100 менее выражены, что связано с диффузией позитронов через тонкие слои с последующей их аннигиляцией на границах раздела. Протонное облучение, независимо от длительности, не приводит к повышению значения параметра S во всем диапазоне энергий.

Исследовано влияние локализации радиационных повреждений на особенности структурно-фазового состояния и дефектов в HMC Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 100 нм. Облучение проводилось на электростатическом ускорителе ЭГ-5 (ОИЯИ, г. Дубна) протонным пучком диаметром 5 мм с энергией 1720 кэВ и флюенсом $3,4 \cdot 10^{15}$ ион/см². Для обеспечения проективного пробега использовался алюминиевый поглотитель толщиной 33 мкм. Согласно результатам моделирования в программном пакете SRIM-2013, указанные параметры протонного облучения позволяют получить брегговский пик в области (100 ± 20) нм. Таким образом, данное облучение позволит исследовать влияние практически всех границ раздела, при этом существенно повышается доля внедренных ионов в первые слои (до ~ 200 нм).

После облучения протонами наблюдается сохранение многослойной структуры HMC Zr/Nb25, Zr/Nb50 и Zr/Nb100, однако границы раздела становятся полукогерентными. В случае HMC Zr/Nb10 отмечается частичное разрушение структуры границ раздела и образование нанопустот. Протонное облучение не влияет на характер дифрактограмм для всех HMC Zr/Nb независимо от толщины индивидуальных слоев, кристаллографическая ориентация слоев Zr и Nb остается неизменной. HMC Zr/Nb обладают выраженной текстурой в направлениях (002) Zr и (110) Nb, независимо от толщины индивидуальных слоев. Для данных HMC наблюдался сдвиг

дифракционных максимумов в сторону больших углов: для Zr/Nb50 произошел сдвиг рефлекса Zr (002), а для Zr/Nb100 обоих рефлексов Zr (002) и Nb (110).

Послойный анализ импульсного распределения аннигиляции позитронов НМС Zr/Nb с толщиной слоев от 10 до 100 нм после облучения проводился путем оценки относительных параметров S/S_0 и W/W_0 , где S_0 и W_0 параметры ДУАЛ до облучения, а S и W после (рисунок 9).

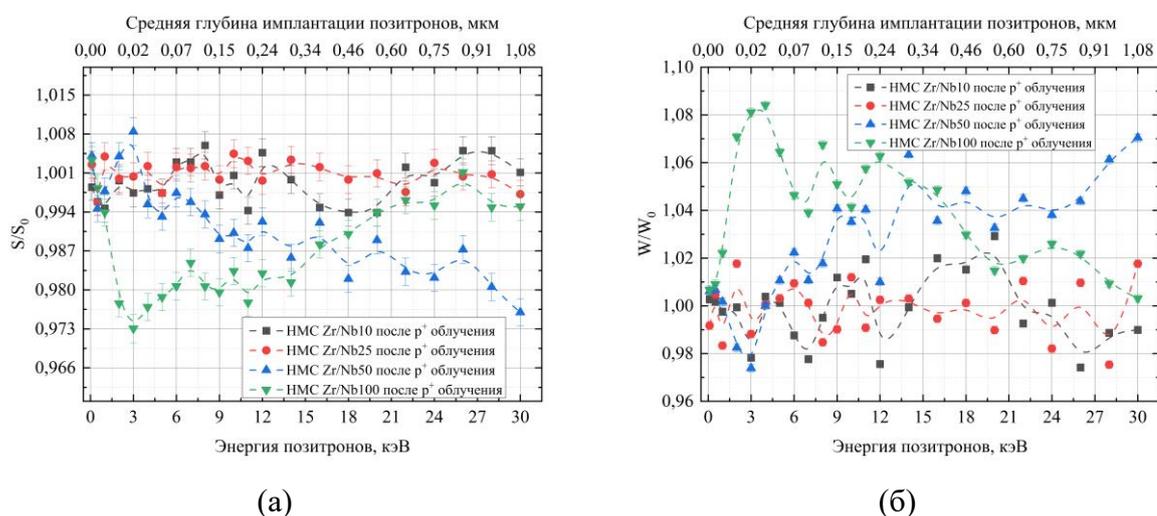
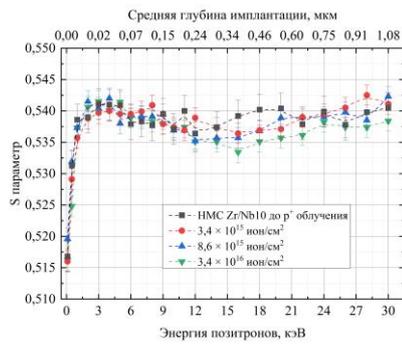
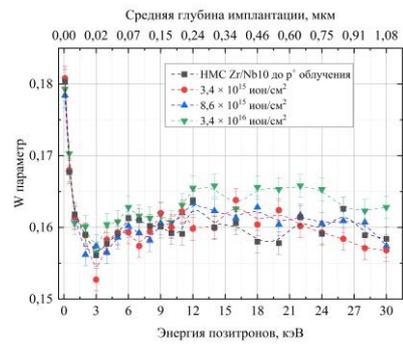


Рисунок 9 – Зависимости S/S_0 (а) и W/W_0 (б) от энергии позитронов для НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев после протонного облучения

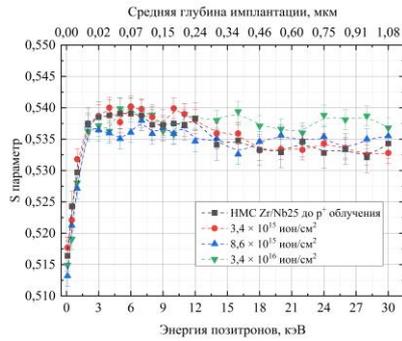
Как видно из рисунка 9, тенденции изменения параметров импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии существенно не отличаются от облучения с локализацией максимума радиационных повреждений вблизи границы «НМС-подложка». Когда толщина индивидуальных слоев меньше средней диффузионной длины позитронов, которая в наноматериалах обычно сопоставима с размером нанокристаллов (в случае НМС Zr/Nb (35 ± 15) нм), позитроны преимущественно аннигилируют в окрестности Zr. Протонное облучение не приводит к увеличению параметров S и уменьшению W в НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 10 и 25 нм, что свидетельствует об отсутствии значительного накопления радиационных дефектов в них. Однако в системах Zr/Nb с толщиной слоев 50 и 100 нм наблюдаются более существенные изменения. Для данных систем, характерно низкое относительное значение S/S_0 и высокое W/W_0 , что обычно свидетельствует об уменьшении свободного объема в результате отжига дефектов. При этом в НМС Zr/Nb50 наиболее существенные изменения происходят в диапазоне глубин $\sim (100 \div 1000)$ нм, а в НМС Zr/Nb100 - в $\sim (10 \div 700)$ нм. При повышении флюенса протонного облучения от $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² закономерности изменения параметров импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев существенно не изменяются (рисунок 10).



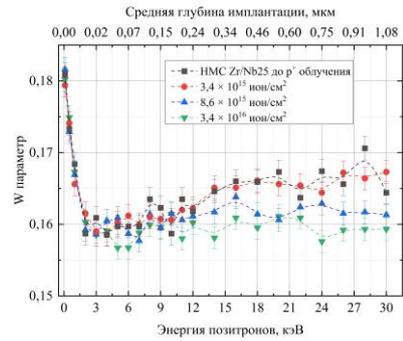
(а)



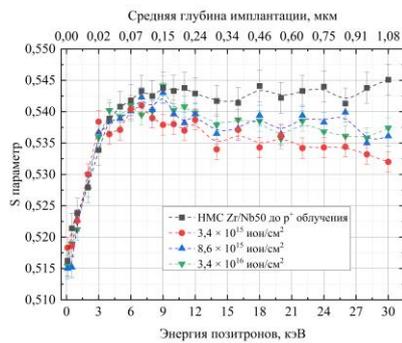
(б)



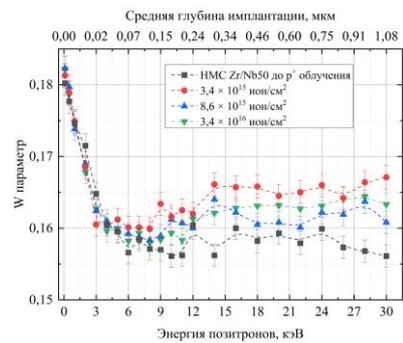
(в)



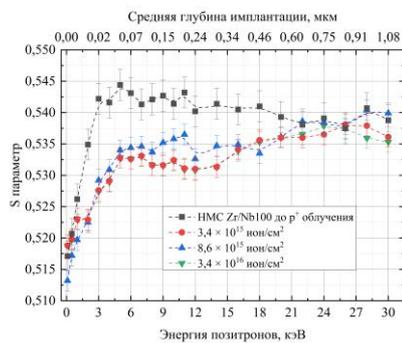
(г)



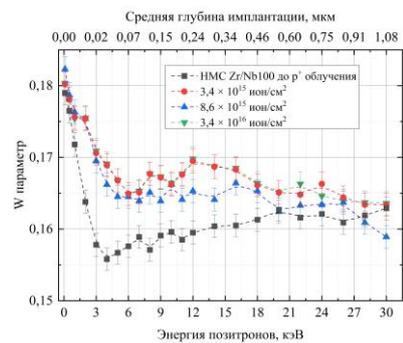
(д)



(е)



(ж)



(з)

Рисунок 10 – Профиль изменения параметров ДУАЛ позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев в зависимости от флюенса протонного облучения: S(E) (а,в,д,ж) и W(E) (б,г,е,з)

Для НМС Zr/Nb10 не наблюдается существенного изменения аннигиляционных параметров при увеличении флюенса протонного облучения до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см², значения параметров S и W в области высадки протонов (100 ± 20 нм) практически не изменяются. Профили изменения параметров S и W имеют характерные зависимости, обусловленные наличием областей пониженной электронной плотности на границах раздела со стороны циркония, что определяет преимущественную локализацию позитронов в окрестности циркония при энергиях позитронов более 0,1 кэВ. Для НМС Zr/Nb25 также не наблюдается значительного роста параметров S и уменьшения параметров W, что свидетельствовало бы о накоплении дефектов при увеличении флюенса протонного облучения. Изменения параметров ДУАЛ в основном находятся в пределах экспериментальной погрешности, однако при облучении с максимальным флюенсом $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² наблюдается повышение значений параметров S при энергиях позитронов выше 14 кэВ.

При этом в слоях до ~ 200 нм, параметры S и W после облучения НМС Zr/Nb50 находятся в пределах погрешности, и значимых изменений в результате увеличения флюенса протонного облучения не происходит. Аналогичные зависимости отмечаются и в НМС Zr/Nb100 при увеличении флюенса протонного облучения, однако наиболее существенные колебания происходят в диапазоне энергий позитронов от 1 до 22 кэВ ($\sim (10 \div 700)$ нм). В этом случае, на изменение аннигиляционных характеристик также может оказывать накопление внедренных протонов с образованием водород-вакансионных комплексов, поскольку толщина слоя сопоставима с зоной наибольшего радиационного воздействия.

Повышение флюенса протонного облучения с $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² не приводит к значительным структурным изменениям в НМС Zr/Nb. Форма рефлексов для НМС с различной толщиной слоев остается неизменной, а кристаллографическая ориентация Zr и Nb сохраняется. Положение основных рефлексов для НМС Zr/Nb10 и Zr/Nb25 незначительно изменяется вследствие флуктуаций межплоскостного расстояния при увеличении флюенса. В НМС Zr/Nb50 происходит уменьшение межплоскостного расстояния с ростом флюенса для плоскости (002) Zr, при этом изменения в плоскости (110) Nb незначительны. В свою очередь, в НМС Zr/Nb100 уменьшение межплоскостного расстояния происходит в обеих плоскостях (002) Zr и (110) Nb. Для НМС Zr/Nb10 и Zr/Nb25 увеличение флюенса протонного облучения с $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² усиливает частичное разрушение границ раздела и вызывает изменение их когерентности (с некогерентной на полуккогерентную) в области высадки протонов (до ~ 130 нм). Внедренные атомы водорода распределены в данной области неравномерно, что вызывает механические напряжения разного знака (сжимающие и растягивающие) в слоях Zr и Nb и незначительные флуктуации межплоскостного расстояния.

Микроструктура всех внутренних границ раздела ((300÷1000) нм) облученных протонами НМС Zr/Nb остается неизменной независимо от толщины индивидуальных слоев. Для НМС Zr/Nb50 нм устойчивость границ раздела в облученной области значительно выше. Изменение межплоскостного расстояния с ростом флюенса более выражено, однако остальные микроструктурные характеристики и свойства практически не изменяются с ростом флюенса протонного облучения. Границы раздела остаются некогерентными, существенных радиационных повреждений не наблюдается. Для НМС Zr/Nb100 микроструктурные характеристики границ раздела и профиль внедренных протонов также сохраняются при увеличении флюенса протонного облучения, однако изменение профиля ДУАЛ указывает на возможное накопление радиационных дефектов и образование водород-вакансионных комплексов в зоне максимального воздействия.

Проведено исследование воздействия облучения ионами гелия на микроструктуру и дефектное состояние НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев. НМС Zr/Nb с толщиной слоев 25 и 100 нм были облучены перпендикулярным пучком ионов гелия с энергией 40 кэВ и флюенсом 2×10^{17} ион/см² на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики, Казахстан, г. Алматы). Согласно результатам моделирования в программном пакете SRIM-2013, указанные параметры облучения ионами гелия позволяют получить брегговский пик в области (150 ± 60) нм. После облучения ионами гелия наблюдаются существенные различия в профилях изменения импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии для НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев (рисунок 11).

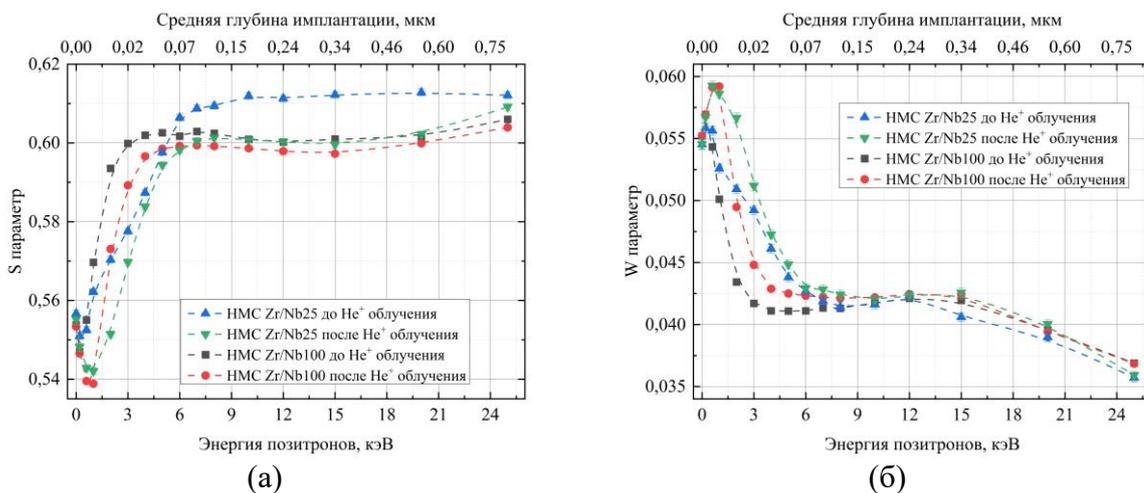


Рисунок 11 – Зависимость параметров S (а) и W (б) от энергии позитронов для НМС Zr/Nb до и после облучения ионами гелия

Облучение ионами гелия не приводит к существенному росту параметра S для НМС Zr/Nb25 во всем диапазоне энергий позитронов, по сравнению с необлученным материалом. При энергии позитронов до 0,2 кэВ значения параметров S и W до и после облучения практически не

различаются. Максимальное уменьшение параметра S , более чем на 5,5 %, наблюдается при энергии позитронов 1 кэВ. В диапазоне от 1 до 5 кэВ значение параметра S увеличивается до необлученного уровня и далее практически не изменяется. Изменения параметра W по отношению к параметру S имеют противоположную тенденцию, что приводит к тому, что экспериментальные значения $S = f(W)$ для НМС Zr/Nb25 до и после облучения ионами гелия находятся на одной прямой.

НМС Zr/Nb100 после облучения ионами гелия характеризуются более существенными изменениями импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии по сравнению с НМС Zr/Nb25. Основные отличия проявляются в области энергий позитронов от 0,6 до 4 кэВ ($S \downarrow W \uparrow$), что несколько меньше предполагаемой зоны воздействия ионов гелия (от 5 до 7 кэВ). В интервале от 5 до 25 кэВ значения параметра W до и после облучения НМС Zr/Nb100 практически совпадают, однако параметр S уменьшается почти на 2 % относительно значений до облучения, что также наблюдается и в случае НМС Zr/Nb25. Профили изменения импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев существенно различаются, что объясняется локализацией внедренных ионов в объеме слоев и вблизи границ раздела. При этом анализ зависимости $S = f(W)$ показывает сохранение одного преобладающего центра захвата позитронов до и после облучения ионами гелия в НМС Zr/Nb, независимо от толщины слоев. Однако для НМС Zr/Nb100 вероятность аннигиляции позитронов в объеме первых слоев и на границах раздела после облучения несколько изменяется.

После облучения ионами гелия в НМС Zr/Nb также отмечается присутствие отражений от различных плоскостей фаз α -Zr и β -Nb. Кроме того, для них характерно увеличение внутренних напряжений. При малой толщине индивидуальных слоев (НМС Zr/Nb25) величина внутренних напряжений в приповерхностных областях выше, что приводит к волнообразным искажениям приповерхностных слоев. В НМС Zr/Nb25 после облучения наблюдается образование единичных гелиевых пузырьков. В НМС Zr/Nb с большей толщиной индивидуальных слоев их образование значительно менее выражено. Для рефлекса Zr(002) в НМС Zr/Nb25 наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния с 2,554 до 2,549 Å, что соответствует увеличению растягивающих латеральных напряжений, тогда как для того же рефлекса в НМС Zr/Nb100 происходит увеличение межплоскостного расстояния с 2,548 до 2,553 Å, что, наоборот, обусловлено релаксацией латеральных напряжений. После облучения ионами гелия в слоях Nb наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния, вне зависимости от толщины индивидуальных слоев НМС Zr/Nb, за счет релаксации остаточных латеральных напряжений. Кроме того, облучение ионами гелия вызывает изменения в структуре НМС Zr/Nb,

проявляющиеся в изменении уширения дифракционных рефлексов. Увеличение ПШПВ наблюдается для дифракционных максимумов Zr(002) и Nb(110) в НМС Zr/Nb25 и Zr(002) в НМС Zr/Nb100. При этом, уменьшение ПШПВ для рефлекса Nb(110) в НМС Zr/Nb100 свидетельствует о снижении микронапряжений и/или увеличении размера областей когерентного рассеяния.

Расчеты из первых принципов позволяют выявить особенности эволюции микроструктуры и дефектов в НМС Zr/Nb при облучении ионами гелия. Распределение электронной плотности в окрестности границы раздела в НМС Zr/Nb с вакансией и комплексом гелий-вакансия в наиболее энергетически выгодном положении в третьем и первом слоях Zr представлено на рисунке 12. Внедрение атома гелия в вакансию оказывает влияние на размер данной области: в первом слое Zr она увеличивается, а в третьем слое Zr – уменьшается. Следует отметить, что атом гелия расположен на периферии области с пониженной электронной плотностью, образованной вакансиями. Когда атом гелия находится в вакансии в первом слое Zr на границе раздела, он усиливает перераспределение электронной плотности, вызванное образованием вакансии. Увеличение размера области с пониженной электронной плотностью косвенно указывает на ослабление связей между ближайшими атомами металла, что может способствовать самовосстановлению границы раздела за счет повышения подвижности слабосвязанных атомов металла. Так как гелий не образует комплекс гелий-вакансия в первом слое Nb на границе раздела НМС Zr/Nb, на рисунке 13 представлены только распределения электронной плотности на границе раздела НМС с вакансией в третьем и первом слоях Nb, а также с комплексом гелий-вакансия в третьем слое Nb.

Анализ распределения электронной плотности в НМС Zr/Nb с вакансией и комплексом гелий-вакансия в третьем слое Nb (рисунок 13) показывает, что образование вакансии и комплекса гелий-вакансия приводит к тем же эффектам, которые были описаны выше для третьего слоя Zr. Однако в слое Nb атом He располагается в центре вакансии. Из рисунка 13 видно, что вакансия в первом слое ниобия вблизи границы раздела притягивает ближайшие атомы циркония, частично восполняя электронную плотность. Это препятствует образованию комплексов гелий-вакансия в первом слое Nb, так как атому гелия энергетически невыгодно находиться в области высокой электронной плотности: атом гелия имеет заполненную 1s-оболочку, и его положение в междоузельной области решетки приводит к вытеснению электронной плотности металла из его окрестности, что увеличивает полную энергию системы.

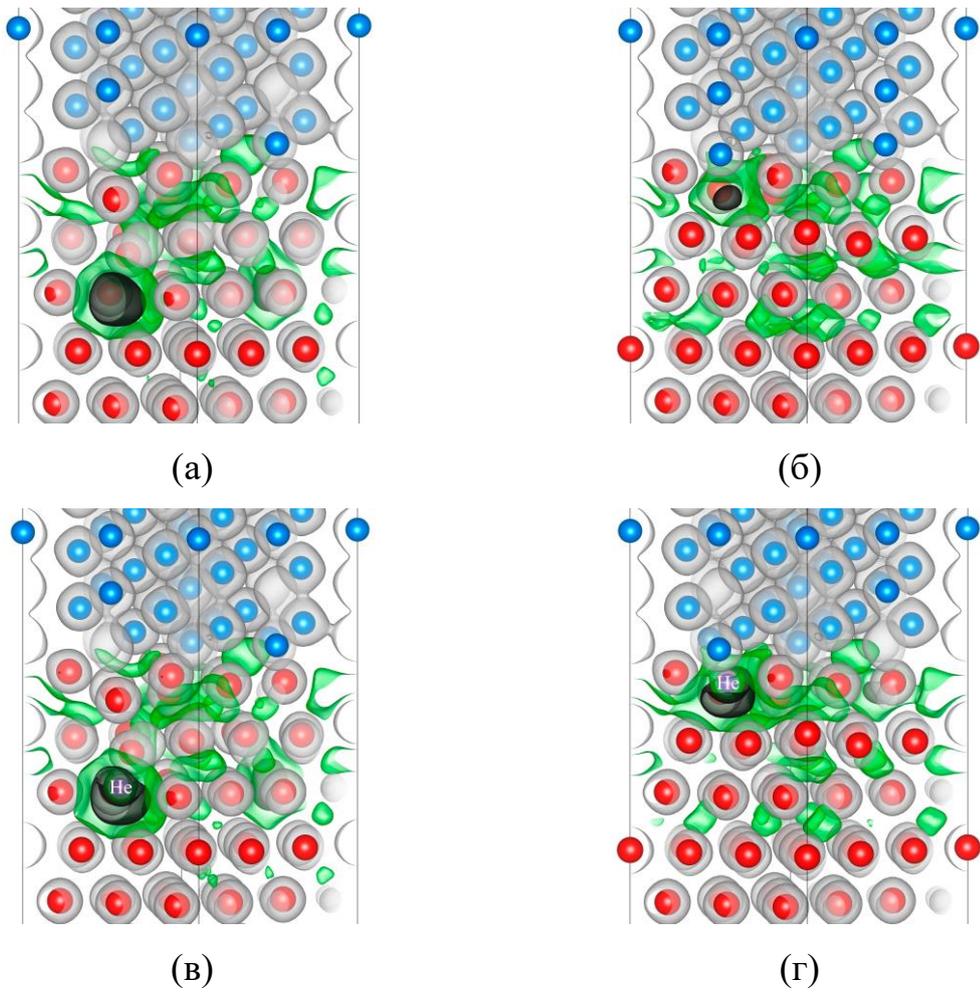


Рисунок 12 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с вакансией (а, б) и гелий-вакансионным комплексом (в, г) в третьем (а, в) и первом слоях Zr (б, г). Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, атомы гелия – фиолетовым. Черные, зеленые и светло серые изоповерхности соответствуют плотности электронов 0,01, 0,02 и 0,05 электронов/Бор³, соответственно

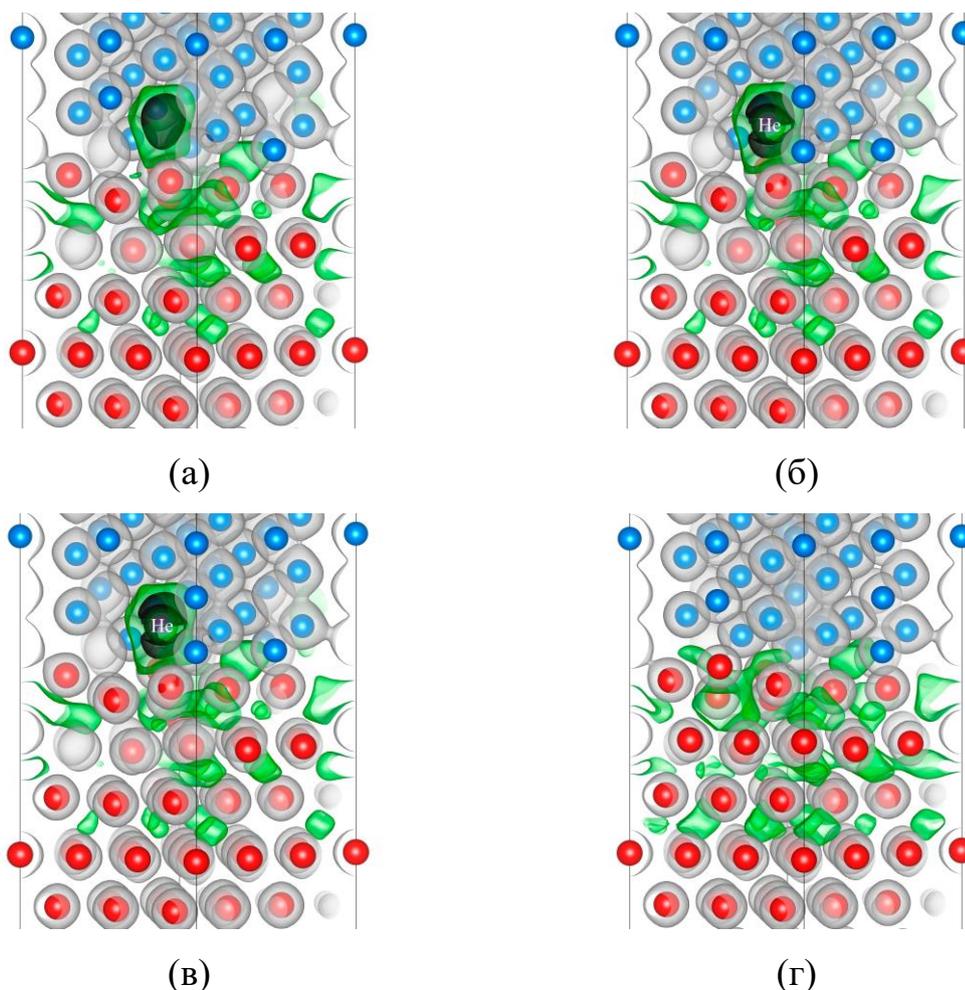


Рисунок 13 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с вакансией (а, в, г) и комплексом гелий-вакансия (б) в третьем (а) и первом слоях Nb (вакансия образуется в позициях (14) (в) и (15) (г)). Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, атомы гелия – фиолетовым. Черные, зеленые и серые изоповерхности соответствуют электронной плотности 0,01, 0,02 и 0,05 электронов/Бор³, соответственно

Это приводит к тому, что атом гелия переходит из вакансии в первом слое ниобия в слой циркония. Данные эффекты способны оказывать положительное влияние на кинетику накопления радиационных повреждений в НМС Zr/Nb при облучении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов диссертационного исследования является решением актуальной научно-технической проблемы – развития и совершенствования методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для контроля и анализа дефектной структуры гетерогенных металлических материалов в процессе их изготовления, а также при водородных и радиационных воздействиях. Полученные данные имеют важное практическое значение при разработке перспективных конструкционных и функциональных материалов и способов их производства. Основные результаты диссертационной работы:

1. Созданы источник позитронов на основе изотопа ^{64}Cu и методика *in situ* спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии на его основе для контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах при термических и водородных воздействиях.

2. Разработан комплекс для *ex situ* и *in situ* контроля и анализа дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов методами позитронной аннигиляционной спектрометрии при термических (до 900 °С) и водородных воздействиях (до 5 МПа H_2). В *ex situ* режиме, с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 1,38 МБк, достигнуты высокие скорости счета для модуля ВРАП (185 ± 8) соб./с и для модуля СДУАЛ (145 ± 27) соб./с, а временное и энергетическое разрешение модулей составило (224 ± 3) пс и ($1,2 \pm 0,1$) кэВ соответственно.

3. Разработана методика контроля и анализа, позволяющая эффективно идентифицировать и разделять вакансионные и примесно-вакансионные дефекты в гомогенных и гетерогенных металлических материалах, на основе сравнительного анализа импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов.

4. Методами ПАС установлено, что дефектная структура изделий из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС, характеризуется наличием дислокаций, тетравакансий и наноразмерных кластеров (Ti-Ti-Al). Уменьшение тока сплавления до 13 мА позволяет формировать изделия с низким содержанием дефектов. Наводороживание данных изделий до концентрации 0,09 мас.% приводит к формированию водород-вакансионных комплексов (V-1H), при этом преобладающим типом дефектов остаются дислокации. Увеличение содержания водорода от 0,047 до 0,09 мас.% приводит к увеличению плотности дислокаций и концентрации водород-вакансионных комплексов V-1H в диапазоне ($19 \div 72$) $\times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ и ($0,015 \div 0,023$) ppm, соответственно.

5. Анализ структурно-фазового состояния и дефектов показал, что при флюенсе протонного облучения от $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² НМС Zr/Nb, с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 100 нм при различной локализации радиационных повреждений, возникают преимущественно растягивающие латеральные напряжения. При этом микроструктура изменяется незначительно, а степень дефектности (S параметр ДУАЛ) остается на том же уровне или снижается. Преобладающий центр захвата позитронов при этом не изменяется.

6. Методами ПАС показано, что облучение НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 25 и 100 нм ионами гелия с флюенсом до 10^{17} ион/см² не вызывает существенного увеличения параметра S и снижения параметра W по сравнению с исходным уровнем. Однако профили распределения данных параметров по глубине для НМС Zr/Nb с разной толщиной слоев

значительно различаются из-за особенностей локализации имплантированных ионов в объеме слоев и около границ раздела.

7. Первопринципное моделирование показало, что на границе раздела НМС Zr/Nb происходит существенное смещение атомов циркония в сторону границы раздела, что вызывает накопление напряжений, при этом формируются области с пониженной электронной плотностью, которые являются основными центрами захвата позитронов в НМС до и после облучения протонами или ионами гелия.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science

1. Lyu J., **Laptev R. S.**, Dubrova N. A. Positron Spectroscopy of Free Volume in Poly(vinylidene fluoride) after Helium Ions Irradiation // Chinese Journal of Polymer Science. - 2019 - Vol. 37 - №. 5. - p. 527-534. (K1 BAK, Q2 JCR)
2. Nikitina L. V., **Laptev R. S.**, Abzaev Y. A., Lider A. M., Ivashutenko A. S. Positron Spectroscopy of Nanodiamonds after Hydrogen Sorption // Nanomaterials. - 2018 - Vol. 8 - №. 1, Article number 36. - p. 1-12. (K1 BAK, Q1 JCR)
3. **Laptev R. S.**, Lider A. M., Bordulev Y. S., Kudiyarov V. N., Garanin G. V. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // Journal of Alloys and Compounds. - 2015 - Vol. 645, Supplement 1. - p. 193-195. (K1 BAK, Q1 JCR)
4. **Laptev R. S.**, Kudiyarov V. N., Bordulev Y. S., Mikhaylov A. A., Lider A. M. Gas-phase hydrogenation influence on the defect behavior in the titanium-based hydrogen-storage material // Progress in Natural Science: Materials International. - 2017 - Vol. 27 - №. 1. - p. 105-111. (K1 BAK, Q2 JCR)
5. Abzaev Y. A., Lider A. M., Klimenov V. A., **Laptev R. S.**, Bordulev Y. S., Sadritdinova G. D., Zakharova M. A., Mikhaylov A. A. Refinement of the structure of hydrogen–vacancy complexes in titanium by the Rietveld method // Physics of the Solid State. - 2016 - Vol. 58 - №. 10. - p. 1939-1944. (K1 BAK, Q3 JCR)
6. Lider A. M., Larionov V. V., Xu S., **Laptev R. S.** Monitoring Changes in Defective Structure of Titanium under Its Hydrogenation // Russian Journal of Nondestructive Testing. - 2019 - Vol. 55 - №. 12. - p. 928-934. (K1 BAK, Q3 JCR)
7. Mikhaylov A. A., Pryamushko T. S., Babikhina M. N., Kudiyarov V. N., Heller R., **Laptev R. S.**, Lider A. M. Hydrogen calibration of GD-spectrometer using Zr-1Nb alloy // Applied Surface Science. - 2018 - Vol. 432, Part B. - p. 85-89. (K1 BAK, Q1 JCR)

8. Pryamushko T. S., Mikhaylov A. A., Babikhina M. N., Kudiyarov V. N., **Laptev R. S.** Glow Discharge Optical Emission Spectrometer Calibration Using Hydrogenated Zr-2.5Nb Alloy Standard Samples // *Metals*. - 2018 - Vol. 8 - №. 5, Article number 372. - p. 1-9. (K1 BAK, Q2 JCR)
9. Bordulev Y. S., Kudiyarov V. N., Svyatkin L. A., Syrtanov M. S., Stepanova E. N., Cizek J., Vlsek M., Li K., **Laptev R. S.**, Lider A. M. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2019 - Vol. 798. - p. 685-694. (K1 BAK, Q1 JCR)
10. Kuznetsov P. V., Lider A. M., Bordulev Y. S., **Laptev R. S.**, Rakhmatulina T. V., Korznikov A. V. Grain-Subgrain Structure and Vacancy-Type Defects in Submicrocrystalline Nickel at Low Temperature Annealing // *Acta Physica Polonica A*. - 2015 - Vol. 128 - №. 4. - p. 714-718. (K1 BAK, Q3 JCR)
11. Kuznetsov P. V., Mironov Y. P., Tolmachev A. I., Bordulev Y. S., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Korznikov A. V. Positron Spectroscopy of Defects in Submicrocrystalline Nickel after Low Temperature Annealing // *Physics of the Solid State*. - 2015 - Vol. 57 - №. 2. - p. 219-228. (K1 BAK, Q3 JCR)
12. Solovjev E. M., Spitsyn B. V., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Bordulev Y. S., Mikhaylov A. A. Analysis of the Vacancy System of Restructured Zinc by the Positron Annihilation Method // *Technical Physics*. - 2018 - Vol. 63 - №. 6. - p. 834-837. (K1 BAK, Q3 JCR)
13. Mishin I. P., Grabovskaya G. P., Stepanova E. N., **Laptev R. S.**, Teresov A. D. Hydrogen effect on the defect structure formation in the Zr – 1 wt.% Nb alloy under pulsed electron beam irradiation // *Russian Physics Journal*. - 2019 - Vol. 62 - №. 5. - p. 854-860. (K1 BAK, Q3 JCR)
14. Li K., Kashkarov E. B., Ma H., Fan P., Zhang Q., Zhang P., Zhang J., Wu Z., Wahl L., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Travitsky N., Yuan D. Microstructural Analysis of Novel Pre-ceramic Paper-Derived SiCf/SiC Composites // *Materials*. - 2021 - Vol. 14 - №. 22, Article number 6737. - p. 1-13. (K1 BAK, Q2 JCR)
15. Li J., Cao N., **Laptev R. S.**, Shen H., Kuznetsov P. V., Medich Z., Lomygin A. D., Cui J. Study on the formation mechanism of oxide film of pure titanium during the cutting process // *Materials Today Communications*. - 2023 - Vol. 34, Article number 105333. - p. 1-7. (K1 BAK, Q2 JCR)
16. Li J., **Laptev R. S.**, Bordulev Y. S., Siemek K., Horodek P., Shen H., Lomygin A. D., Cui J. Positron Annihilation Spectroscopy Study of Metallic Materials after High-Speed Cutting // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 3, Article number 1017. - p. 1-13. (K1 BAK, Q2 JCR)
17. Bordulev Y. S., **Laptev R. S.**, Kabanov D. V., Ushakov I. A., Kudiyarov V. N., Lider A. M. Source for In Situ Positron Annihilation Spectroscopy of Thermal-And Hydrogen-Induced Defects Based on the Cu-64 Isotope // *Materials*. - 2021 - Vol. 14 - № 21, Article number 6693. - p. 1-14. (K1 BAK, Q2 JCR))

18. Bordulev Y. S., **Laptev R. S.**, Kudiyarov V. N., Elman R. R., Popov A. V., Kabanov D. V., Ushakov I. A., Lider A. M. Positron annihilation spectroscopy complex for structural defect analysis in metal-hydrogen systems // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 5, Article number 1823. - p. 1-15. (K1 BAK, Q2 JCR)
19. Kudiyarov V. N., **Laptev R. S.**, Bordulev Y. S., Elman R. R., Kurdyumov N., Popov A. V., Lider A. M. Positron Annihilation in a Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes during Dehydrogenation // *Physical Mesomechanics*. - 2022 - Vol. 25 - № 5. - p. 445-452. (K1 BAK, Q2 JCR)
20. Kudiyarov V. N., Elman R. R., Kurdyumov N., Laptev R. S. The phase transitions behavior and defects structure evolution in magnesium hydrides/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2023 - Vol. 953, Article number 170138. - p. 1-11. (K1 BAK, Q1 JCR)
21. Kudiyarov V. N., Kurdyumov N., Elman R. R., Laptev R. S., Kruglyakov M.A., Ushakov I. A., Tereshchenko A.V., Lider A. M. The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2023 - Vol. 966, Article number 171534. - p. 1-14. (K1 BAK, Q1 JCR)
22. Lotkov A. I., Baturin A. A., Kopylov V. I., Grishkov V. N., **Laptev R. S.** Structural Defects in TiNi-Based Alloys after Warm ECAP // *Metals*. - 2020 - Vol. 10 - № 9, Article number 1154. - p. 1-11. (K1 BAK, Q2 JCR)
23. Lotkov A. I., Grishkov V. N., **Laptev R. S.**, Mironov Y. P., Zhapova D. Y., Girsova N. V., Gusarenko A. A., Barmina E. G., Kashina O. N. Crystal Structure Defects in Titanium Nickelide after Abc pressing at Lowered Temperature // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 15 Article number 4298. - p. 1-15. (K1 BAK, Q2 JCR)
24. Lotkov, A.; Grishkov, V.; **Laptev, R.**; Zhapova, D.; Girsova, N.; Gusarenko, A. Effect of Isochronous Annealings on the Microstructure and Mechanical Properties of the Ti_{49.8}Ni_{50.2} (at.%) Alloy after abc Pressing at 573 K // *Metals*. - 2023 - Vol. 13 - № 10, Article number 1632. - p. 1-17. (K1 BAK, Q2 JCR)
25. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., Shabunin A. S., **Laptev R. S.** The Synthesis Method of Intermetallic Alloys Based on Ti–Cr with C14 and C36 Laves Phases for Hydrogen Storage // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2019 - Vol. 13 - №. 1. - p. 89-96. (K1 BAK, Q3 JCR)

26. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., **Laptev R. S.** Structural Changes in C36 Laves Phase Intermetallic Compound TiCr₂ During Hydrogenation–Dehydrogenation Process // Russian Physics Journal. - 2019 - Vol. 61 - №. 10. - p. 1940-1946. (K1 BAK, Q3 JCR)
27. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., **Laptev R. S.**, Lider A. M. Cyclic Stability of the C36-type TiCr₂ Laves Phase Synthesized in the Abnormal Glow Discharge Plasma under Hydrogenation // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019 - Vol. 44 - №. 13. - p. 6709-6719. (K1 BAK, Q1 JCR)
28. Murashkina T. L., Syrtanov M. S., **Laptev R. S.**, Stepanova E. N., Lider A. M. Structure and Defects Evolution at Temperature and Activation Treatments of the TiCr₂ Intermetallic Compound of Laves Phase C36-type // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019 - Vol. 44 - №. 21. - p. 10732-10743. (K1 BAK, Q1 JCR)
29. **Laptev R. S.**, Pushilina N. S., Kashkarov E. B., Syrtanov M. S., Stepanova E. N., Koptyug A. V., Lider A. M. Influence of beam current on microstructure of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy // Progress in Natural Science: Materials International. - 2019 - Vol. 29 - №. 4. - p. 440-446. (K1 BAK, Q2 JCR)
30. Pushilina N. S., Klimenov V. A., Cherepanov R. O., Kashkarov E. B., Fedorov V. V., Syrtanov M. S., Lider A. M., **Laptev R. S.** Beam Current Effect on Microstructure and Properties of Electron-Beam-Melted Ti-6Al-4V Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. - 2019 - Vol. 28 - №. 10. - p. 6165-6173. (K1 BAK, Q2 JCR)
31. Pushilina N. S., Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Murashkina T. L., Kudiyarov V. N., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Koptyug A. V. Influence of manufacturing parameters on microstructure and hydrogen sorption behavior of electron beam melted titanium Ti-6Al-4V alloy // Materials. - 2018 - Vol. 11 - №. 5, Article number 763. - p. 1-12. (K1 BAK, Q2 JCR)
32. Pushilina N. S., Panin A. V., Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Kudiyarov V. N., Perevalova O. B., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Koptyug A. V. Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting // Metals. - 2018 - Vol. 8 - №. 5, Article number 301. - p. 1-16. (K1 BAK, Q2 JCR)
33. Stepanova E. N., Pushilina N. S., Syrtanov M. S., **Laptev R. S.**, Kashkarov E. B. Hydrogen effect on Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si parts produced by electron beam melting // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019 - Vol. 44 - №. 55. - p. 29380-29388. (K1 BAK, Q1 JCR)
34. **Laptev R. S.**, Pushilina N. S., Stepanova E. N., Syrtanov M. S. Positron Spectroscopy of Hydrogen-Loaded Ti-6Al-4V Alloy with Different Defect Structure // Acta Physica Polonica A. - 2020 - Vol. 137 - №. 2. - p. 242-245. (K1 BAK, Q3 JCR)

35. Pushilina N. S., Kudiyarov V. N., **Laptev R. S.**, Lider A. M., Teresov A. D. Microstructure changes in Zr–1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation // *Surface and Coatings Technology*. - 2015 - Vol. 284. - p. 63-68. (K1 BAK, Q1 JCR)
36. **Laptev R. S.**, Pushilina N. S., Anzhigatova E. D., Kudiyarov V. N. The Positron Spectroscopy of the Zr–1Nb Alloy after Modification by High-Current Pulsed Electron Beam// *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. - 2023 - Vol. 17. - p. 1313–1318. (K1 BAK, Q3 JCR)
37. Kashkarov E. B., Nikitenkov N. N., Sutygina A. N., **Laptev R. S.**, Bordulev Y. S., Obrosov A., Liedke M. O., Wagner A., Zak A., Weifs S. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2018 - Vol. 732. - p. 80-87. (K1 BAK, Q1 JCR)
38. **Laptev R. S.**, Svyatkin L. A., Krotkevich D. G., Stepanova E. N., Pushilina N. S., Lomygin A., Ognev S. O., Siemek K., Uglov V. V. First-Principles Calculations and Experimental Study of H⁺-Irradiated Zr/Nb Nanoscale Multilayer System // *Metals*. - 2021 - Vol. 11 - № 4, Article number 627. - p. 1-17. (K1 BAK, Q2 JCR)
39. **Laptev R. S.**, Lomygin A., Krotkevich D., Syrtanov M. S., Kashkarov E. B., Bordulev Y. S., Siemek K., Kobets A. G. Effect of Proton Irradiation on the Defect Evolution of Zr/Nb Nanoscale Multilayers // *Metals*. - 2020 - Vol. 10 - № 4, Article number 535. - p. 1-12. (K1 BAK, Q2 JCR)
40. **Laptev R. S.**, Stepanova E. N., Pushilina N. S., Svyatkin L. A., Krotkevich D. G., Lomygin A. D., Ognev S. O., Siemek K., Doroshkevich A. S., Uglov V. V. Distribution of Hydrogen and Defects in the Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings after Proton Irradiation // *Materials*. - 2022 - Vol. 15 - № 9, Article number 3332. - p. 1-17. (K1 BAK, Q2 JCR)
41. **Laptev R. S.**, Krotkevich D. G., Lomygin A. D., Stepanova E. N., Pushilina N. S., Kashkarov E. B., Doroshkevich A. S., Sidorin A. A., Orlov O. I., Uglov V. V. Effect of Proton Irradiation on Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structure and Properties // *Metals*. - 2023 - Vol. 13 - № 5, Article number 903. - p. 1-12. (K1 BAK, Q2 JCR)
42. **Laptev R. S.**, Stepanova E. N., Pushilina N. S., Kashkarov E. B., Krotkevich D. G., Lomygin A. D., Sidorin A. A., Orlov O. I., Uglov V. V. The Microstructure of Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings Irradiated with Helium Ions // *Coatings*. - 2023 - Vol. 13 - № 1, Article number 193. - p. 1-11. (K1 BAK, Q2 JCR)
43. Svyatkin L. A., Terenteva D. V., **Laptev R. S.** Features of helium-vacancy complex formation at the Zr/Nb interface // *Materials*. - 2023 - Vol. 16 - № 10, Article number 3742. - p. 1-11. (K1 BAK, Q2 JCR)

В российских изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

44. Абзаев Ю. А., Лидер А. М., Клименов В. А., Лаптев Р. С., Бордулев Ю. С., Садритдинова Г. Д., Михайлов А. А., Захарова М. А. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов в титане методом Ритвельда // Физика твердого тела. - 2016 - Т. 58. - Вып. 10. - С. 1873-1878. (К1 ВАК)
45. Лидер А. М., Ларионов В. В., Сюй Ш. -, Лаптев Р. С. Контроль изменения дефектной структуры титана при его наводороживании // Дефектоскопия. - 2019 - №. 12. - С. 36-41. (К1 ВАК)
46. Кузнецов П. В., Миронов Ю. П., Толмачев А. И., Бордулев Ю. С., Лаптев Р. С., Лидер А. М., Корзников А. В. Позитронная спектроскопия дефектов в субмикроструктурном никеле после низкотемпературного отжига // Физика твердого тела. - 2015 - Т. 57. - Вып. 2. - С. 209-218. (К1 ВАК)
47. Соловьев Е. М., Спицын Б. В., Лаптев Р. С., Лидер А. М., Бордулев Ю. С., Михайлов А. А. Исследование вакансионной системы реструктурированного цинка методом аннигиляции позитронов // Журнал технической физики. - 2018 - Т. 88 - №. 6. - С. 860-863. (К1 ВАК)
48. Кудияров В. Н., Лаптев Р. С., Бордулев Ю. С., Эльман Р. Р., Курдюмов Н. -, Попов А. В., Лидер А. М. Особенности аннигиляции позитронов в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок // Физическая мезомеханика. - 2022 - Т. 25 - № 3. - С. 75-83. (К1 ВАК)
49. Мурашкина Т. Л., Сыртанов М. С., Шабунин А. С., Лаптев Р. С. Метод получения кристаллической структуры типа C14 и C36 фаз Лавеса интерметаллических сплавов-накопителей на основе TiCr // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2019 - №. 2. - С. 89-96. (К1 ВАК)
50. Мурашкина Т. Л., Сыртанов М. С., Лаптев Р. С. Особенности изменения структуры интерметаллического соединения TiCr₂ фазы Лавеса C36 при гидридном диспергировании // Известия вузов. Физика. - 2018 - Т. 61 - №. 10. - С. 172-177. (К1 ВАК)