

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный Исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

Лаптев Роман Сергеевич

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора технических наук

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

Научный консультант:
доктор технических наук,
профессор Лидер Андрей Маркович

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах: физические основы и научно-технические аспекты.....	14
1.1. Разработка источника позитронов и методики для <i>in situ</i> контроля и анализа методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях	27
1.2. Выводы по главе 1.....	45
2. Разработка аппаратно-программного комплекса для <i>in situ</i> и <i>ex situ</i> контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях	47
2.1. Разработка аппаратного обеспечения комплекса для <i>in situ</i> и <i>ex situ</i> контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях	47
2.2. Разработка программного обеспечения комплекса для <i>in situ</i> и <i>ex situ</i> контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях	69
2.3. Апробация комплекса для <i>in situ</i> и <i>ex situ</i> контроля и анализа дефектов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях	81
2.4. Применение разработанного аппаратно-программного комплекса для <i>in situ</i> контроля и анализа дефектов при термических и водородных воздействиях.	95

2.5. Разработка методики позитронной аннигиляционной спектроскопии для идентификации различных типов дефектов (включая примесно-вакансионные) в гомогенных и гетерогенных металлических материалах.....	103
2.6. Выводы по главе 2.....	106
3. Позитронный контроль дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и накоплении водорода.....	109
3.1. Позитронная аннигиляционная спектроскопия дефектной структуры титановых изделий, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления при различных параметрах	114
3.2. Позитронная аннигиляционная спектроскопия дефектной структуры титановых изделий, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления при накоплении водорода	125
3.3. Выводы по главе 3.....	136
4. Позитронный контроль дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и облучении.....	140
4.1. Позитронная аннигиляционная спектроскопия металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb до и после протонного облучения	149
4.2. Первопринципное моделирование границы раздела Zr/Nb до и после внедрения атомов водорода	160
4.3. Позитронная аннигиляционная спектроскопия металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb с различной толщиной слоев при облучении протонами различной длительности.....	169
4.4. Анализ влияния локализации радиационных повреждений в металлических наноразмерных многослойных системах Zr/Nb с различной толщиной слоев	177
4.5. Позитронная аннигиляционная спектроскопия и первопринципное моделирование металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb до и после облучения ионами гелия	195
4.6. Выводы по главе 4.....	211

Заключение	215
Список сокращений	217
Список литературы	219
Приложение А. Паспорт позитронного источника	253
Приложение Б. Акт внедрения результатов в ТПУ	254
Приложение В. Акт внедрения результатов в ТГАСУ	255
Приложение Г. Акт внедрения результатов в ИФПМ СО РАН.....	256

Введение

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) [1–3]. 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 [4–12]. 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 [13–17]. 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) [18–25]. 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 [14]. 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 Вандербиля, 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 спектрометрии 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 спектрометрии, 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 спектрометрии 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 превалирующего 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 послыйный 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.

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

Публикации по теме диссертации. В рамках диссертационного исследования опубликовано 50 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в категорию К1 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).

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

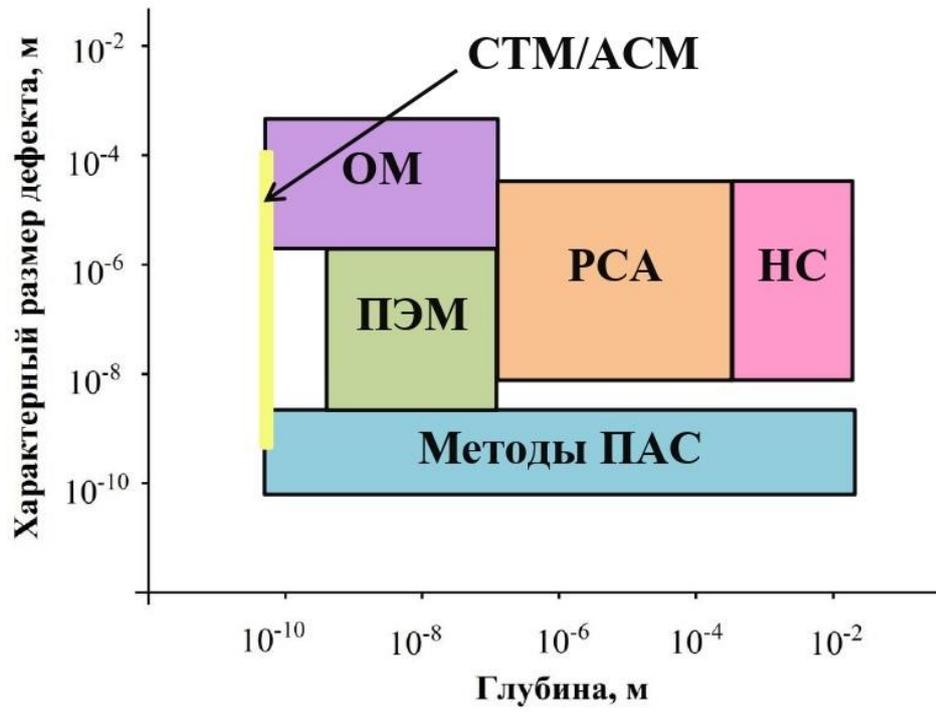
воздействия водорода на новые функциональные материалы» (2020-2023 гг.), проект РФФ № 20-79-10343 «Разработка научных основ создания композитов на основе наноразмерных металлических многослойных систем Zr/Nb, устойчивых к водородным и радиационным повреждениям» (2020-2023 гг., 2023-2025 гг.), проект 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.).

1. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для контроля и анализа дефектов в гомогенных и гетерогенных металлических материалах: физические основы и научно-технические аспекты

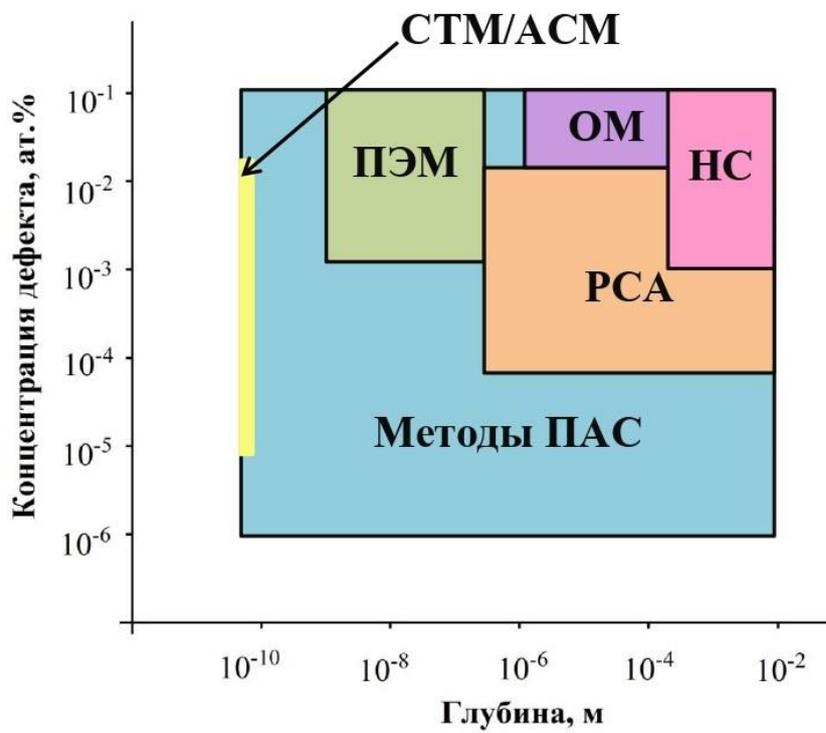
Развитие ядерной энергетики, включая применение термоядерных энергетических установок, требует использования эффективных радиационно-стойких материалов с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Разработка таких материалов тесно связана с пониманием механизмов образования радиационно-индуцированных дефектов, накопления и локализации радиационных повреждений, а также влияния температуры и дозы на эволюцию дефектов и микроструктуры в облученных материалах. Гетерогенные металлические материалы (ГММ) могут обладать особыми локальными свойствами в зависимости от способов и параметров обработки, в первую очередь за счет изменения состава или микроструктуры. Благодаря возможности придания индивидуальных многофункциональных свойств, ГММ представляют большой интерес для различных критически важных отраслей, включая аэрокосмическую, ядерную, водородную, биомедицинскую и другие [7, 26–31]. Последние исследования показывают, что материалы с наноразмерной [32–37] или ультрамелкозернистой архитектурой [38, 39], такие как многослойные композиты [40], а также материалы, изготовленные с применением аддитивных технологий (АТ) [41–44], методов интенсивной пластической деформации [45–50] и поверхностного упрочнения [51], являются термически стабильными и обладают повышенной радиационной стойкостью. Повышение радиационной стойкости данных материалов достигается тремя основными способами: созданием наноразмерных включений матричных фаз, созданием неподвижных при эксплуатационных температурах вакансий и созданием стоков для рекомбинации точечных дефектов [52]. Эти подходы также могут способствовать повышению

стойкости к водородным повреждениям ГММ в связи со сходством поведения радиационных и водород-индуцированных дефектов. При изучении воздействия радиационных и водородных повреждений на ГММ необходимо отслеживать изменения дефектов различной размерности в широком диапазоне концентраций, что требует применения особо чувствительных методов и разработки новых методологических подходов.

Позитроны широко используются для изучения дефектов в металлических системах и полупроводниках [53–61], диэлектриках и полимерах [62–64]. Методы позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) продемонстрировали высокую эффективность в изучении различных повреждений в данных материалах [65–68]. Их уникальная особенность — высокая чувствительность к дефектам атомного масштаба и возможность определения их концентрации и типа. Методы ПАС часто применяются при изучении радиационных и водородных повреждений, что позволяет анализировать механизмы их зарождения, эволюции и восстановления [65, 69–73], что дает возможность разрабатывать методики контроля и прогнозирования. Благодаря этим уникальным возможностям, данные методы могут оказать значительное влияние на создание новых радиационно- и водородостойких материалов, включая функционально-градиентные. Методы ПАС являются единственными, способными с высокой чувствительностью $\sim 10^{-7}$ идентифицировать дефекты вакансионного типа, с возможностью определения их концентрации [74]. Высокая чувствительность обусловлена большой длиной диффузии термализованных позитронов, превышающей 100 нм в большинстве материалов, что позволяет позитронам зондировать большое количество атомов перед аннигиляцией. Все это делает ПАС уникальными методами для мониторинга образования и эволюции дефектов на атомном уровне [65]. Сравнение чувствительности различных методов анализа дефектов в физике твердого тела показано на рисунке 1.



(a)



(б)

Рисунок 1 – Сравнение возможностей методов анализа дефектов [75]

Как видно из рисунка 1, методы ПАС являются наиболее универсальными и способными выявлять начальные стадии дефектообразования, а затем отслеживать наиболее значимые изменения. Дополнительно с помощью измерения импульсного распределения аннигиляции позитронов выполняется контроль сегрегации примесей вблизи дефектов, а также эффективный анализ включений даже атомарных размеров [76]. В совокупности, методы ПАС позволяют получить уникальный набор данных о концентрации, структуре, характере и химической идентичности дефектов.

Для анализа материалов методами ПАС используются β^+ изотопы испускающие позитроны с широким энергетическим спектром (0,1 ÷ 2,0) МэВ, их основные параметры представлены в таблице 1 [13].

Таблица 1 – Параметры радиоизотопных источников позитронов для дефектоскопии [13]

Источник	Эффективность, %	Предельная энергия, МэВ	Энергия ядерного γ - кванта, МэВ	Период полураспада
^{22}Na	90	0,54	1,27	2,6 лет
^{44}Ti	94	1,47	1,16	47 лет
^{64}Cu	17	0,66	-	12,8 часов
^{58}Co	15	0,47	0,80	71,3 суток
^{48}V	50	0,70	1,31 0,98	15,9 суток
^{68}Ge	88	1,88	-	275 суток

В основном, для создания позитронных источников используют циклотроны. Вначале мишень подвергается облучению необходимыми частицами, после чего она растворяется в кислотной среде. После выпаривания полученного раствора радиоактивная соль инкапсулируется в полимерные или металлические капсулы. Кроме того, изотопы, такие как ^{44}Ti , ^{58}Co и ^{64}Cu , могут быть получены в виде металлических фольг [77]. Важно отметить, что часть позитронов не покидает источник, и спектры всегда содержат вклад от аннигиляции позитронов в нем. Величина этого вклада может варьироваться от 5 до 30 % в зависимости от толщины источника, его капсулы (или самой фольги) и эффективного диаметра. Однако толщина источника практически не влияет на энергетический спектр, и профиль имплантации позитронов от источников различной толщины практически идентичен [66]. Выбор оптимального источника зависит от методики позитронной аннигиляционной спектроскопии и исследуемого материала. Например, для анализа полупроводников обычно используют радиоизотопные источники в металлических капсулах, тогда как для исследований металлических материалов предпочтительны источники с полимерной оболочкой. Независимо от типа источников, для поверхностных слоев толщиной порядка нескольких микрометров можно получить существенный вклад в импульсное и временное распределение аннигиляции позитронов при использовании источников позитронов с максимальной энергией менее 0,5 МэВ, что является определяющим условием для механической обработки поверхности, поскольку область пластической деформации в этом случае может также достигать нескольких микрометров, даже при использовании алмазной пасты [78]. Поэтому при анализе материалов методами ПАС с использованием источников позитронов с низкой или средней энергией (<0,5 МэВ), рекомендуется дополнительно проводить электрополировку.

Развитие линейных электронных ускорителей открывает новые возможности для создания высокоинтенсивных генераторов позитронов [79–81]. В таких ускорителях электроны ускоряются до энергии в несколько сотен МэВ, а затем сталкиваются с мишенью из вольфрама, что приводит к образованию интенсивного

потока высокоэнергетического тормозного излучения. Использование вольфрама обусловлено его высокой температурой плавления, плотностью и атомными характеристиками, способствующими данному процессу. Когда энергия фотонов превышает 1,022 МэВ, становится возможным образование электрон-позитронных пар в результате взаимодействия фотонов с кулоновским полем ядер. В этом процессе высокоэнергетические фотоны, двигаясь в поле атомных ядер, поглощаются, что приводит к формированию пар элементарных частиц — позитронов и электронов. Позитроны замедляются вследствие множественного рассеяния на атомных ядрах и электронах, и диффундируют к поверхности мишени. Затем, с помощью электрических и магнитных полей, они могут быть извлечены и направлены в вакуумную транспортировочную систему, обеспечивая интенсивный поток позитронов, $\sim 10^6$ в секунду, с практически отсутствующим фоном γ -излучения. Временная структура электронного пучка в ускорителе позволяет формировать позитронный пучок в импульсном режиме с высокой частотой повторения. Это открывает возможности для проведения измерений, существенно выходящих за рамки традиционных методов позитронной аннигиляционной спектроскопии с использованием радиоизотопных источников. В настоящее время такой генератор работает в Центре им. Гельмгольца Дрезден-Россендорф (Германия) и разрабатывается в Национальном институте промышленных технологий (AIST) в Цукубе (Япония). Следует отметить, что сам электронный ускоритель генерирует очень высокую дозу излучения (до 30 кГр/ч), что требует массивного экранирования и учета радиационных повреждений.

Однако высокоэнергетические фотоны также могут быть получены в ядерном реакторе, где они могут преобразовываться в позитроны в процессе образования электрон-позитронных пар [82–84]. Создание пучков позитронов путем конверсии нейтронного излучения ядерного реактора на кадмиевых мишенях — это сложный процесс, включающий облучение кадмиевой мишени нейтронами, испускаемыми ядерным реактором. При поглощении нейтрона ядра кадмия переходят в возбужденное состояние и испускают γ -кванты, с энергией

превышающей 1,022 МэВ, которые в дальнейшем взаимодействуют с другими атомами вольфрамовой мишени, формируя электрон-позитронные пары. Этот процесс позволяет получить интенсивный поток позитронов $\sim 10^9$ позитронов в секунду, как было показано в Центре Хайнца Майера-Лейбница (Германия) и в Делфтском технологическом университете (Нидерланды).

Проникая в материал, позитрон теряет кинетическую энергию за счет ионизации, возбуждения электронов [85, 86] и рассеяния на фононах [87, 88], пока его энергия не снизится до уровня, близкого к значению $\frac{3}{2}kT$, где k – постоянная Больцмана, а T – температура, что при нормальных условиях составляет примерно 0,04 эВ [18]. Данный процесс, известный как термализация, в металлах и полупроводниках длится несколько пикосекунд, а профиль имплантации высокоэнергетических позитронов $L(x)$ имеет экспоненциальный характер [89]:

$$L(x) = \alpha e^{-\alpha x}; \quad (1)$$

$$\alpha \approx 16 \frac{\rho \left[\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]}{E_{max}^{1.4} [\text{МэВ}]} \text{ см}^{-1}, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала, а E_{max} – максимальная энергия позитронов. Из этого следует, что средняя глубина проникновения позитронов в металлических материалах от стандартных радиоизотопных источников (Таблица 1) находится в диапазоне от 50 до 250 микрометров. Хотя процессы взаимодействия электронов и позитронов с твердым телом практически идентичны, при анализе полупроводников не учитываются повреждения, вызванные имплантацией позитронов. Это связано с тем, что типичный флюенс составляет не более 10^{12} см^{-2} , что на несколько порядков меньше, чем в экспериментах по электронному облучению.

Для моноэнергетических позитронов с энергией менее 35 кэВ, профиль имплантации имеет вид [90]:

$$P(x) = - \frac{d}{dx} \exp[-(x/x_0)^2], \quad (3)$$

где x_0 – вершина профиля, в то время как средняя глубина имплантации составляет $\bar{x} = 0,886x_0$ из-за асимметрии профиля. Средняя глубина имплантации $\bar{x} = AE^n$, где $A \approx 4 \cdot 10^{-6}/\rho$, $n \approx 1,6$. Данное выражение хорошо согласуется с результатами моделирования методом Монте-Карло профилей имплантации низкоэнергетических позитронов. Средняя глубина имплантации варьируется от нескольких нанометров до нескольких микрометров, поэтому низкоэнергетические позитроны используются для изучения приповерхностных слоев и тонких пленок. Форма и ширина профиля имплантации моноэнергетических позитронов характеризуются следующей функцией плотности вероятности, где $x_0 = \frac{\bar{x}}{\sqrt{\pi}}$, а параметр формы $m = 2$:

$$P(x, E) = \frac{mx^{m-1}}{x_0^m} e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^2}. \quad (4)$$

Хотя данный профиль относительно узкий для низких энергий позитронов (<10 кэВ), он значительно расширяется при энергиях выше 15 кэВ. Это расширение необходимо учитывать при интерпретации данных, полученных с применением медленных позитронных пучков, особенно при анализе многослойных покрытий или после ионной имплантации. Например, один сигма-интервал, соответствующий профилю имплантации позитрона с энергией 15 кэВ, составляет 200 нм при средней глубине имплантации 440 нм [66].

После термализации позитроны свободно перемещаются в решетке, главным образом рассеиваясь на фонах. Доминирует квазиупругое рассеяние, при котором среднее значение импульса термализованных позитронов практически не изменяется. Дальнейшее движение позитронов в решетке приблизительно равномерно во всех направлениях и хорошо соответствует теории случайного блуждания [13]. В металлических материалах средняя длина диффузии составляет ~ 150 нм, поскольку она ограничена временем жизни позитронов в данном материале [13]:

$$L_+ = \sqrt{\tau_b \cdot D_+}, \quad (5)$$

где коэффициент диффузии $D_+ \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$, τ_b – время жизни делокализованного позитрона, T – температура [91]. Перед аннигиляцией позитрон находится в блоховском состоянии в идеальной периодической кристаллической решетке. Основное состояние термализованного позитрона хорошо описывается одночастичным уравнением Шредингера:

$$-\frac{1}{2m^*} \nabla^2 \psi_+(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_+(\mathbf{r}) = E_+ \psi_+(\mathbf{r}), \quad (6)$$

где позитронный потенциал включает в себя электростатический кулоновский потенциал и корреляционные электрон-позитронные взаимодействия. Из-за кулоновского отталкивания от ядер, волновая функция позитрона локализуется в межатомном пространстве в кристаллической решетке. Энергетический спектр позитронов имеет параболическую форму и близок к спектру свободной частицы [91]. Эффективная масса позитрона составляет $m^* \approx 1,5m_0$ из-за фононого взаимодействия и электронного экранирования [92].

Время жизни позитронов и доплеровское уширение аннигиляционного излучения также могут быть определены, если известна электронная структура твердого тела. Скорость аннигиляции позитрона λ , обратна времени жизни τ , и прямо пропорциональна вероятности перекрытию плотностей позитронов и электронов [17]:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \pi r_e^2 c \int |\psi_+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (7)$$

где $n_-(\mathbf{r})$ – электронная плотность, c – скорость света, r_e – классический радиус электрона, c – скорость света. Импульсное распределение аннигиляционного излучения $\rho(\mathbf{p})$ нелокально и требует определения волновых функций всех электронов ψ_i , перекрывающихся с позитронами. В простейшем приближении оно имеет вид:

$$\rho(\mathbf{p}) = \pi r_e^2 c \sum_i \left| \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi_+(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \right|^2, \quad (8)$$

где суммирование идет по всем занятым электронным состояниям. Следует отметить, что импульсное распределение $\rho(\mathbf{p})$ аннигиляционного излучения

аннигиляционного излучения является в основном распределением импульса аннигилирующих электронов, поскольку импульс термализованного позитрона пренебрежимо мал [93].

В присутствии дефектов в кристаллической структуре позитрон с высокой вероятностью локализуется в их окрестности. Вакансионные дефекты создают притягивающий потенциал для позитронов, так как отталкивание от ионного остова в этих зонах ослабевает. Это приводит к тому, что позитроны эффективно локализуются в дефектах, обладающих избыточным свободным объемом, что делает их ценным инструментом для исследования материалов. Энергия основного состояния позитронов, локализованных в моновакансиях, превышает 1 эВ [92]. В этом случае электронная плотность в области дефектов локально снижается, что приводит к увеличению времени жизни позитронов, которое обычно в $\sim 1,6$ раз больше времени жизни нелокализованных позитронов [94]. Таким образом, анализ временного распределения аннигиляции позитронов является эффективным методом для выявления структуры, свойств и концентрации дефектов вакансионного типа.

Аннигиляция позитронов, захваченных дефектами вакансионного типа, также вызывает изменения в импульсном распределении. Импульсное распределение, возникающее при аннигиляции позитронов с валентными (свободными) электронами, становится немного более узким из-за меньшей локальной электронной плотности. Кроме того, для позитронов, локализованных в вакансиях, снижается вероятность столкновения с высокоимпульсными электронами глубоких оболочек. Отрицательно заряженный примесный атом или собственный точечный дефект могут связывать позитроны в неглубоких состояниях, даже если они не имеют свободного объема. Будучи положительной частицей, позитрон локализуется в ридберговском состоянии кулоновского поля в окрестности отрицательно заряженного центра. Энергия связи позитрона с отрицательным ионом определяется на основе простой теории эффективных масс и обычно составляет от 10 до 100 мэВ [93].

Методы позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) показали свою эффективность в качестве лабораторных методов контроля и анализа дефектной структуры конструкционных и функциональных материалов. Они включают в себя ряд экспериментальных методик, каждая из которых позволяет изучить различные структурные особенности [95]:

1. Спектроскопия углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) позволяет исследовать электронную структуру материалов.
2. Спектроскопия временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) позволяет обнаруживать дефекты вакансионного типа и определять их концентрацию.
3. Спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), особенно спектроскопия совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ), позволяет получить информацию о локальном химическом окружении дефектов в местах аннигиляции позитронов.
4. Спектроскопия аннигиляции медленных позитронов переменной энергии (АМППЭ) позволяет анализировать профиль распределения дефектов по глубине и длине диффузии позитронов.
5. Спектроскопия время-импульсной корреляции аннигиляционного излучения (ВИК) позволяет изучать электронную структуру, а также химические реакции с участием позитронов и позитрония.

Данные возможности ПАС имеют определяющее значение при анализе материалов, важными характеристиками которых являются проницаемость или общая пористость [96–98]. Применение позитронов переменной энергии позволяет проводить послойный анализ, а применение позиционно-чувствительных регистрирующих систем открывает возможность анализа и контроля топологии и распределения свободного объема [99].

Методы ПАС также эффективно используются для *ex situ* анализа дефектов водородного происхождения, что позволяет разрабатывать эффективные методики их контроля и прогнозирования. Комплексный анализ методами ДУАЛ и ВРАП,

способен выявлять особенности эволюции дефектов в зависимости от концентрации водорода. На примере высокотемпературного гидрирования технически чистого титана VT1-0 показано, что при содержании водорода менее 0,028 мас.% только расширение кристаллической решетки оказывает влияние на изменение аннигиляционных характеристик. Формирование вакансионных комплексов nV , где n – количество вакансий, преимущественно за счет коалесценции дефектов вакансионного типа, наблюдается при увеличении концентрации водорода от 0,028 до 0,049 мас.% [100]. Дальнейший рост концентрации водорода (от 0,049 до 0,093 мас.%) интенсифицирует его взаимодействие с дефектами, что приводит к формированию водород-вакансионных комплексов $V-mH$, где m – количество атомов водорода. Водород-вакансионные комплексы с более сложной структурой $nV-mH$ (n и m обозначают число вакансий и атомов водорода в комплексе, соответственно) наблюдаются при содержании водорода 0,113–0,290 мас.%. При этом эволюция данных дефектов имеет последовательный и стадийный характер ($nV \rightarrow V-mH \rightarrow nV-mH$). Установлено, что изменение типа дефектов в основном наблюдаются вблизи границ фазовых переходов ($\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ или $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$), которые определяются условиями наводороживания (давление, температура, концентрация). При содержании водорода более 0,502 мас.% на изменение аннигиляционных характеристик также оказывает влияние накопление гидридов и дислокаций [101]. Результаты первопринципного моделирования подтверждают и дополняют данные ПАС, обнаруженные в наводороженном титане водород-вакансионные комплексы стабильны, их энергия связи составляет порядка 3-20 эВ. Результаты рентгеноструктурного анализа, выполненного с применением полнопрофильного уточнения методом Ритвельда, подтверждают информацию о концентрации и возможной структуре простых и сложных комплексов (nV , $V-mH$, $nV-mH$), что позволяет уточнить распределение вакансий и атомов водорода в пространстве [102].

Эффективный мониторинг систем металл-водород возможен при сравнительном анализе результатов позитронного и рентгеновского контроля, а также дополнительных измерений электрического сопротивления и термоэдс [103–108]. В наводороженном титане VT1-0 обнаруживаются достоверные корреляционные изменения параметров аннигиляционного и рентгеновского излучений, а также электрического сопротивления и термоэдс в зависимости от содержания водорода. Комплексный анализ концентрационных зависимостей позволяет определить концентрацию водорода, при которой возникают необратимые структурные превращения (для титана VT1-0 примерно 0,5 мас.%). Формирование гидридов различной стехиометрии ($TiH_{0,5} \rightarrow TiH \rightarrow TiH_2$) оказывает значительное влияние на зависимость термоэдс от содержания водорода, что может быть использовано для экспресс-контроля фазового состояния титана при наводороживании [109]. При этом распределение дефектов и водорода по глубине имеет существенный градиент, определяемый условиями наводороживания, и это необходимо учитывать при анализе результатов ПАС. Для этого разработана методика создания эталонных образцов с различным содержанием водорода на примере сплавов циркония [110]. Данная методика предназначена для калибровки позитронных и оптических эмиссионных спектрометров плазмы тлеющего разряда и включает в себя четыре основных этапа: наводороживание, выдержку в атмосфере инертного газа при высоких температурах, измерение концентрации водорода, а также определение равномерности его распределения методом анализа выхода ядерных реакций (мгновеннорadiационный анализ). Это позволяет создавать калибровочные образцы с концентрацией водорода 0,069-0,510 мас.%, и осуществлять калибровку анализаторов водорода с погрешностью, не превышающей 10 % [111]. Наводороживание сплавов циркония до различных концентраций оказывает существенное влияние на параметры позитронной аннигиляции, наблюдается увеличение свободного объема за счет индуцированных водородом дефектов. Простые водород-вакансионные комплексы (с атомом водорода в тетраэдрической позиции) являются преобладающим типом дефектов

при концентрациях водорода до 0,015 мас.%. Увеличение содержания водорода приводит к интенсивному формированию дефектов дислокационного типа за счет активного роста частиц гидридной фазы (δ -ZrH). Дальнейшее повышение концентрации водорода до 0,063 мас.% приводит к накоплению и увеличению концентрации водород-вакансионных комплексов, что вызывает увеличение параметров кристаллической решетки [112].

Полученные результаты показывают, что позитроны практически не чувствительны к локальным изменениям кристаллической решетки, как в случае рентгеновской дифракции, которые могут вносить искажения при анализе радиационно- или водород-индуцированных изменений. Эффективно зондируются именно дефекты, а фазовые превращения оказывают значительно меньшее влияние. Все это делает ПАС уникальными методиками для мониторинга процессов образования и эволюции дефектов низкой размерности, что позволяет выявлять начальные стадии дефектообразования, а затем отслеживать наиболее значимые изменения. Кроме того, за счет одновременного измерения импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов осуществляется мониторинг сегрегации примесей вблизи дефектов, и эффективно зондируются включения наименьших размеров. В совокупности, методы ПАС предоставляют уникальный набор данных об электронной плотности, структуре, характере и химической идентичности дефектов.

1.1. Разработка источника позитронов и методики для *in situ* контроля и анализа методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях

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. Таким образом, актуальной научной задачей является разработка и развитие методов ПАС для исследования дефектов непосредственно в процессе воздействия (термическая обработка, наводороживание и т.д.) в режиме *in situ* [77]. Для этого необходимо расположить источник позитронов непосредственно в исследовательской камере при экстремальных условиях. В этом случае, на источник позитронов также будет оказываться негативное воздействие, что приведет к его разрушению и радиационному загрязнению системы. Один из возможных вариантов – использование пучков позитронов, которые направляются на образец, расположенный в камере в процессе воздействия. В этом случае основная техническая сложность заключается в получении пучков достаточной интенсивности и разработке системы их инжекции. Альтернативным способом является применение радиоизотопных источников с высокой активностью, не подверженных разрушению при высоком давлении, температуре, в том числе в водородной среде. В качестве подобного источника может использоваться изотоп меди-64 (^{64}Cu). Схема распада представлена на рисунке 2.

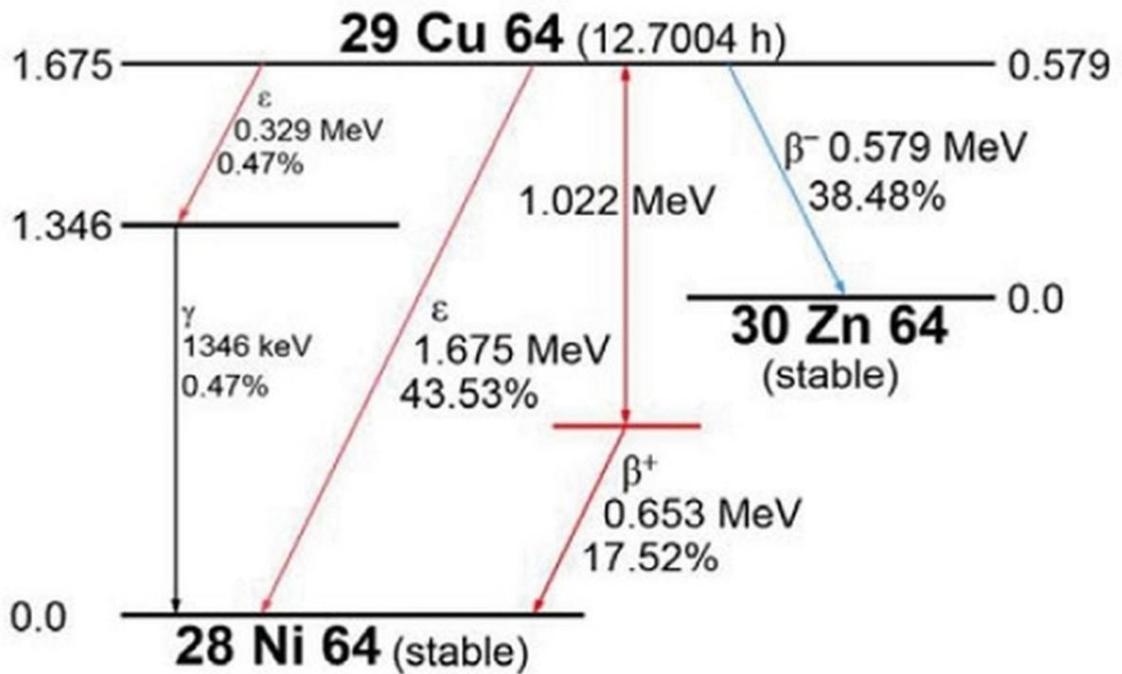


Рисунок 2 – Схема распада изотопа ^{64}Cu [113]

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 через 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 $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$. Технологическая схема получения и использования источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu приведена на рисунке 3.

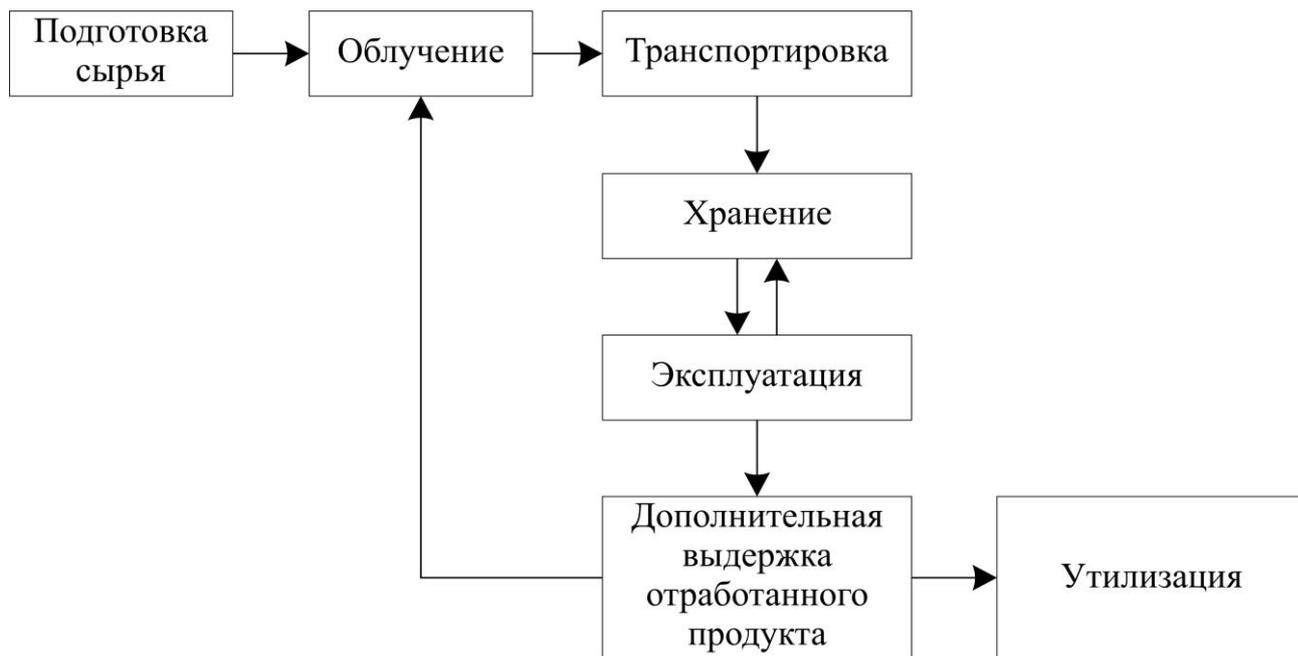
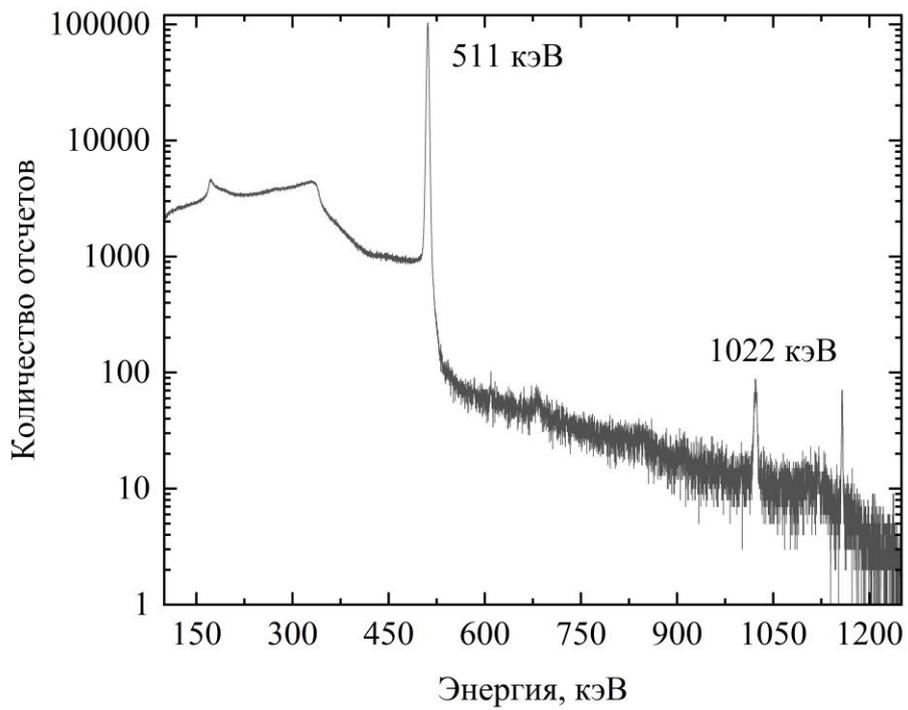
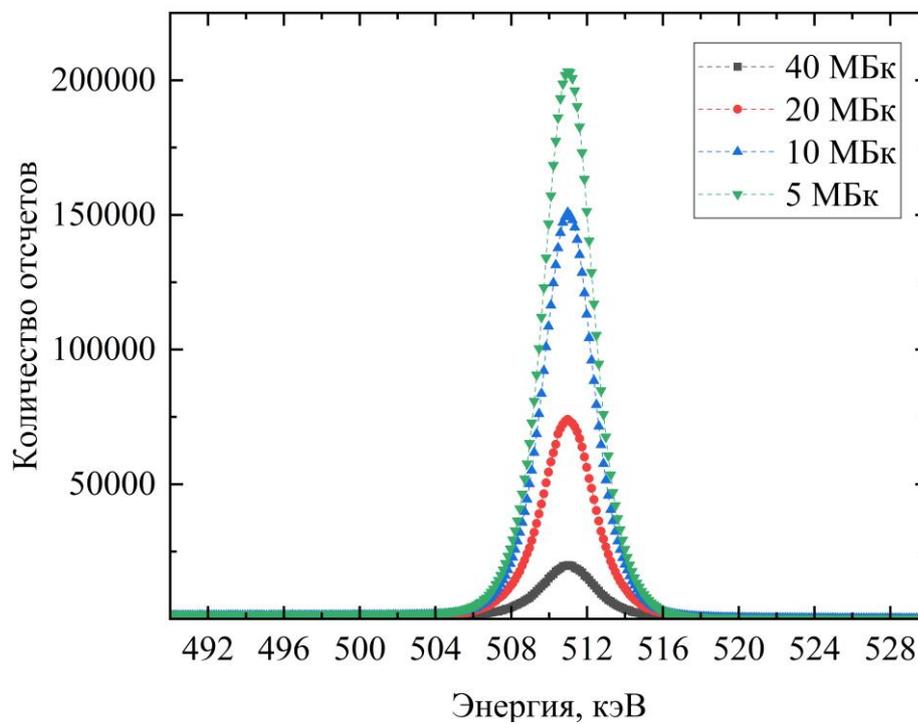


Рисунок 3 – Технологическая схема получения и использования источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu

Источник изготавливается путем облучения чистой (99,99 %), тонкой (толщина (10 ± 1) мкм) медной фольги в потоке тепловых нейтронов 10^{13} нейтрон/см 2 ·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 $(6,0 \pm 0,5)$ мг, после травления 50-процентным водным раствором азотной кислоты и вакуумного отжига в течение 3 часов при температуре 820 °С, облучают в течение (25 ± 5) минут с последующей выдержкой вне нейтронного поля (20 ± 1) ч. Энергетический спектр γ -излучения полученного изотопа ^{64}Cu представлен на рисунке 4.



(a)

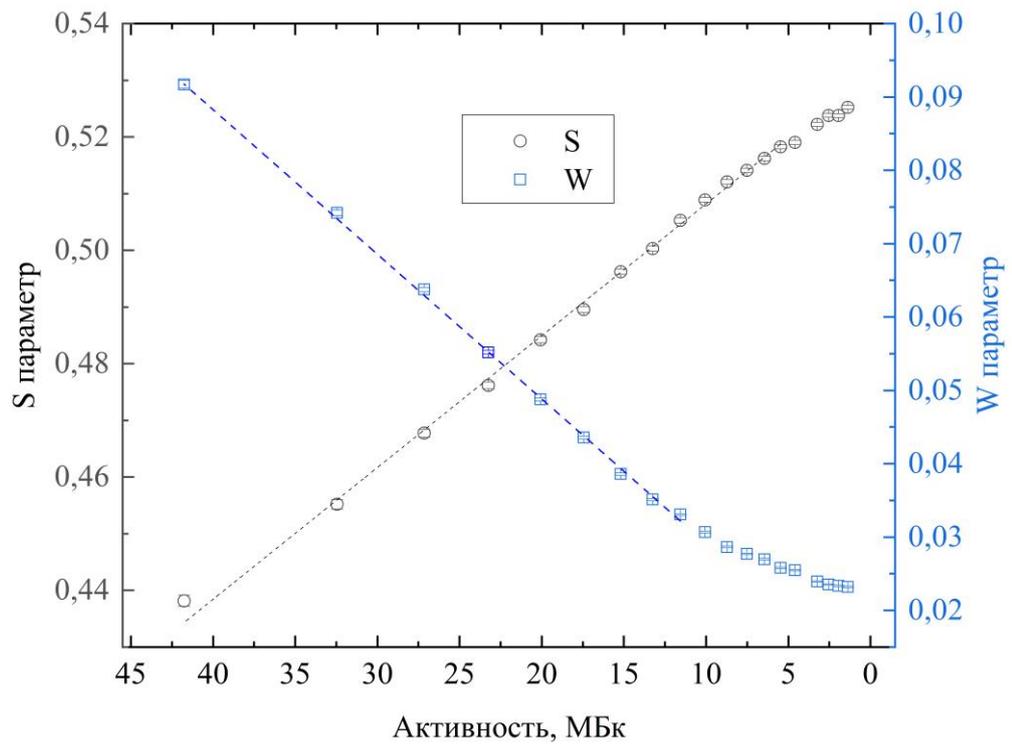


(б)

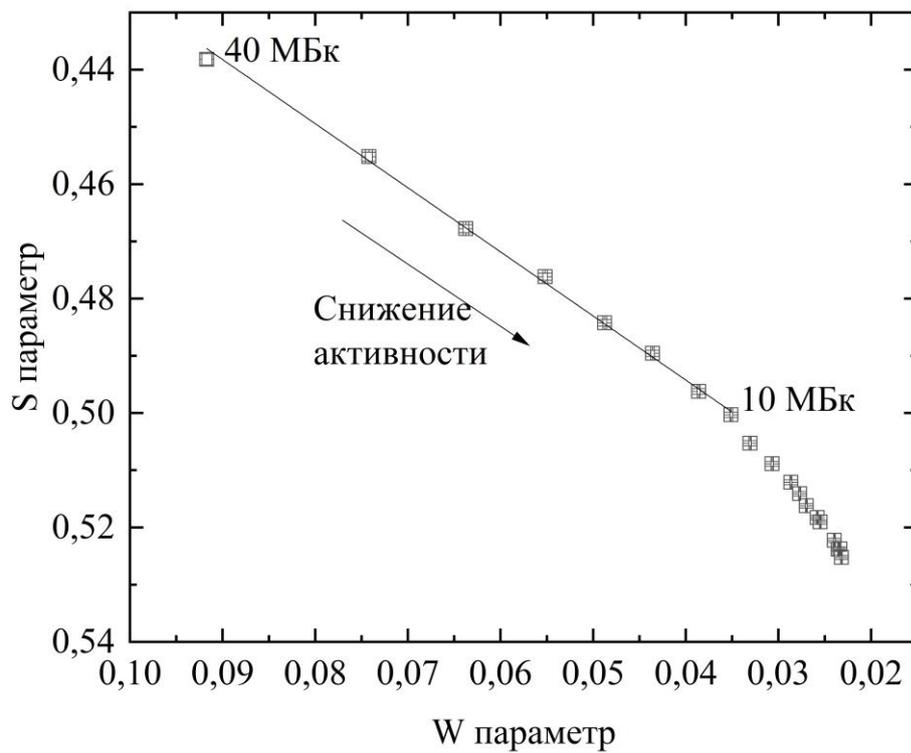
Рисунок 4 – Энергетический спектр излучения источника на основе изотопа ^{64}Cu (а) и аннигиляционная линия при различной активности (б)

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 5а 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 (рисунок 5), при этом дефектная структура материала остается практически неизменной. В диапазоне (40±5) МБк данные изменения линейны и могут быть учтены при дальнейшем анализе. Коэффициенты линейной аппроксимации параметров ДУАЛ от активности источника составляют: для S параметра: $k = -0,00241 \text{ МБк}^{-1}$, $b = 0,53$; для W параметра: $k = 0,00229 \text{ МБк}^{-1}$, $b = 0,00594$. Полученный источник использован для проведения анализа ДУАЛ технически чистого титана ВТ1-0 при различной степени деформации.



(a)



(б)

Рисунок 5 – 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

На рисунке 6 представлена зависимость S параметра ДУАЛ от активности источника ^{64}Cu до и после холодной пластической деформации технически чистого титана VT1-0.

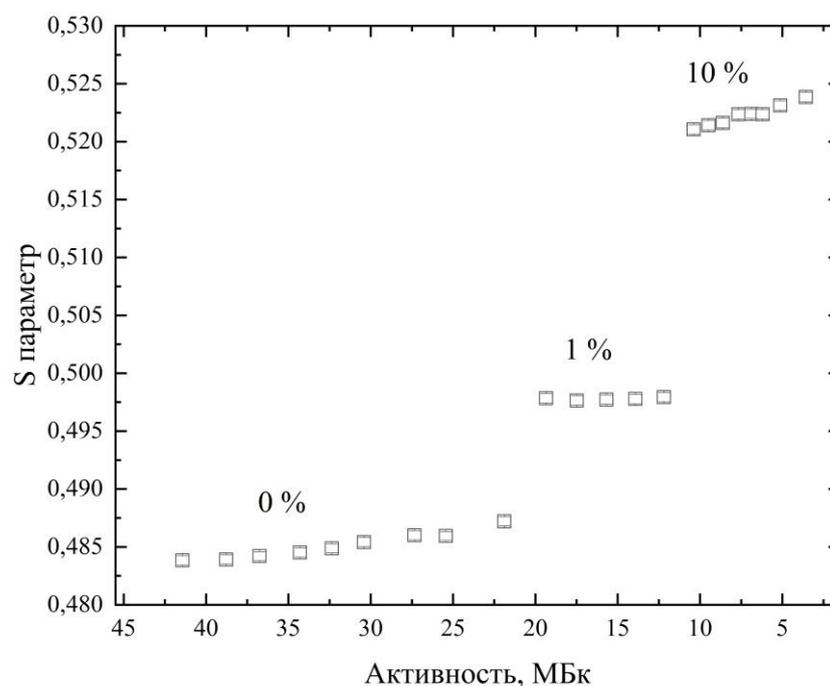


Рисунок 6 – Зависимость S параметра ДУАЛ от активности источника ^{64}Cu до и после холодной пластической деформации технически чистого титана VT1-0

С увеличением степени деформации наблюдается рост S параметра, что указывает на интенсивное образование дислокаций и вакансионных комплексов (рисунок 6). Для образцов, подвергнутых деформации на 10 %, наблюдается насыщенный захват позитронов, превалирующим центром захвата позитронов являются дислокации. Несмотря на изменение S параметра из-за снижения активности источника позитронов, накопление дефектов оказывает более существенное влияние на параметры ДУАЛ, что свидетельствует о применимости источника на основе изотопа ^{64}Cu для исследования дефектной структуры твердых тел.

Для обеспечения более точных и воспроизводимых *in situ* исследований была проведена оптимизация, включающая разработку программного обеспечения для

автоматизированной обработки экспериментальных спектров ДУАЛ. Также была улучшена скорость счета *in situ* эксперимента для точных исследований внутренних процессов. Обработка и нормировка большого объема экспериментальных данных является трудоемкой задачей, требующей значительных временных ресурсов и подверженной влиянию человеческого фактора. С целью оптимизации процесса обработки данных, был разработан программный комплекс, включающий инструменты SNW и CSF. Эти инструменты предназначены для быстрой обработки, нормализации данных и поиска эталонного спектра в серии нормированных энергетических распределений *in situ* ДУАЛ. Алгоритмы, лежащие в основе данных инструментов, обеспечивают их универсальность и применимость ко всем спектрам подобного типа. Преимущество указанных инструментов заключается в их высокой точности и представлении исходных данных в формате, удобном для последующего анализа. Для обработки данных необходимы экспериментальные данные *in situ* ДУАЛ, временной профиль изменяемого параметра, а также частота записи экспериментальных спектров. Используются следующие входные параметры:

1. Диапазон энергии (Range): диапазон каналов, соответствующих аннигиляционному пику в спектрах ДУАЛ.
2. Частота записи файлов спектрометром (Frequency spectra).
3. Количество профилей (Count Profile Events).
4. Длительность каждого профиля (Profile Events).

После загрузки всех необходимых данных программное обеспечение осуществляет дальнейшую обработку информации. В зависимости от выбора пользователя, предобработка и нормирование спектров могут быть выполнены двумя методами: автоматически, когда временные интервалы выбираются программой, или с использованием временных интервалов, заданных пользователем. После указания требуемых параметров производится обработка и нормирование спектров. По окончании процесса формируется отчет, содержащий сведения о каждом временном профиле. Программное обеспечение SNW сохраняет

данные с двух каналов спектрометра ДУАЛ и их суммарное значение. На рисунке 7 представлена краткая блок-схема, описывающая принцип и алгоритм работы.

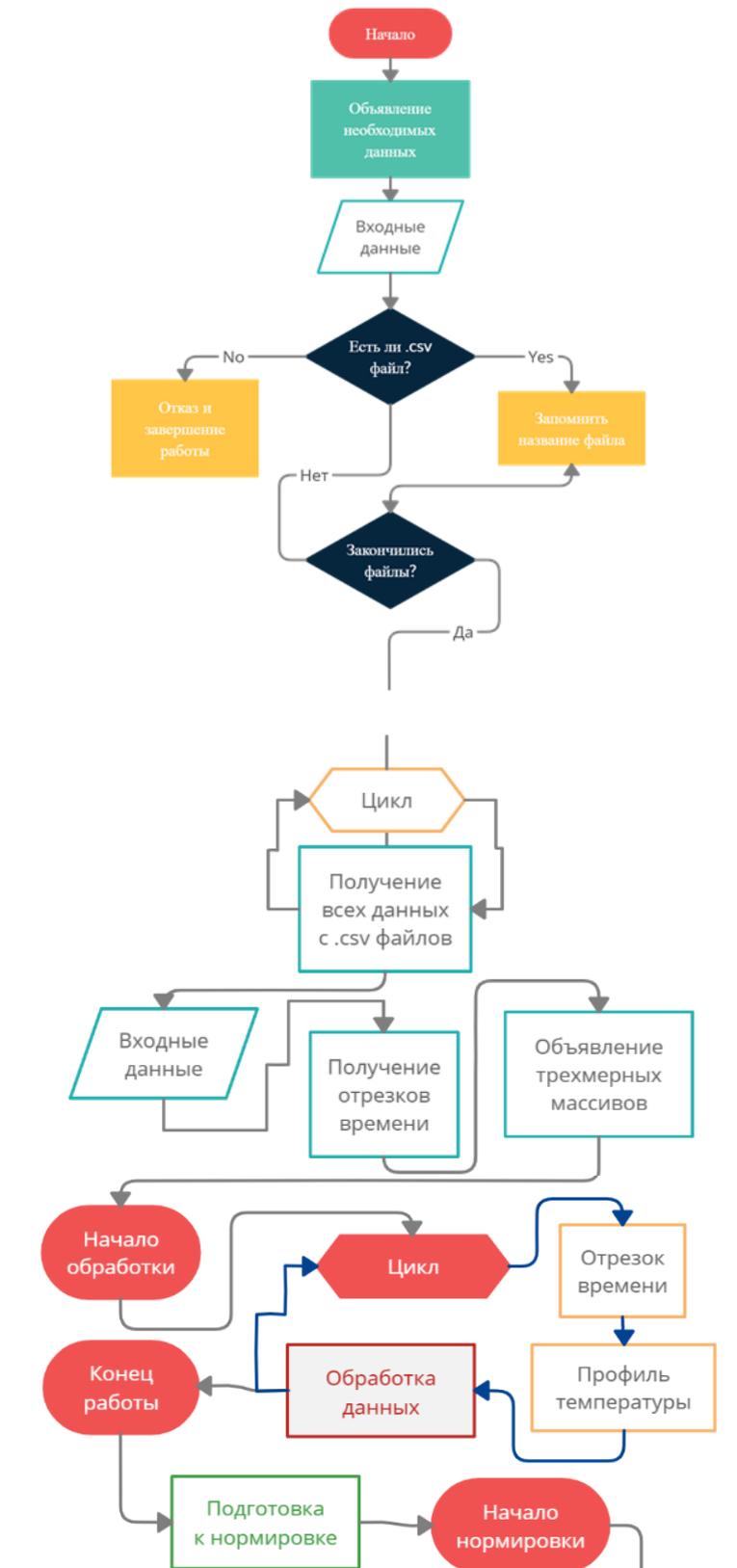




Рисунок 7 – Блок-схема программного обеспечения «SNW»

Для обеспечения высокой воспроизводимости и точности параметров формы спектров ДУАЛ необходимо настроить оптимальные диапазоны расчета таким образом, чтобы S параметр и W параметр находились в области значений 0,5 и 0,03, соответственно. Один из способов реализовать этот подход – настроить диапазоны определения параметров формы для референтного спектра ДУАЛ так, чтобы достичь указанных значений S и W параметров. Программное обеспечение «CSF» использует данные нормированных спектров и определяет референтный спектр.

Кроме того, программное обеспечение формирует массив данных, пригодных для построения и обработки спектров с использованием стандартных программных средств для анализа ДУАЛ. Сбор данных осуществляется как в одиночном, так и в серийном режиме работы программы SP-SE [114]. Алгоритм «CSF» для поиска референтного спектра основан на нахождении ближайших значений в аннигиляционном пике среди всех спектров, расположенных между начальным и конечным спектрами. Краткая блок-схема данного алгоритма представлена на рисунке 8.

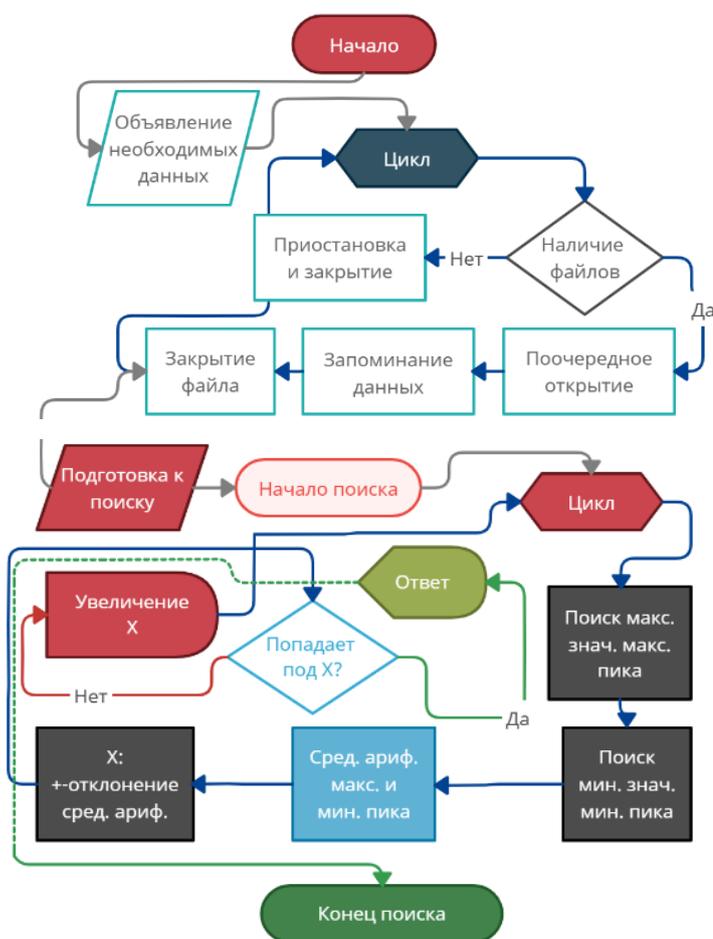


Рисунок 8 – Блок-схема работы программы «CSF»

Для проверки работоспособности разработанного программного обеспечения был проведен эксперимент, направленный на изучение термических и водород-индуцированных дефектов в технически чистом титане марки BT1-0. 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. Давление поддерживалось на уровне 1,3 Па. Давление и температура наводороживания задавались и контролировались на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LP (ОЭФ ТПУ) [115, 116]. 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 0,18 МПа и не поддерживалось на постоянном уровне во время измерений. Абсолютная концентрация водорода в образцах и медном источнике измерялась путем плавления в среде инертного газа на анализаторе RHEN602. Спектры ДУАЛ сохранялись каждые 30 минут с использованием цифрового спектрометрического модуля. Зависимости параметров S от активности ^{64}Si при нагреве технически чистого титана VT1-0 в вакууме и в атмосфере водорода представлены на рисунке 9.

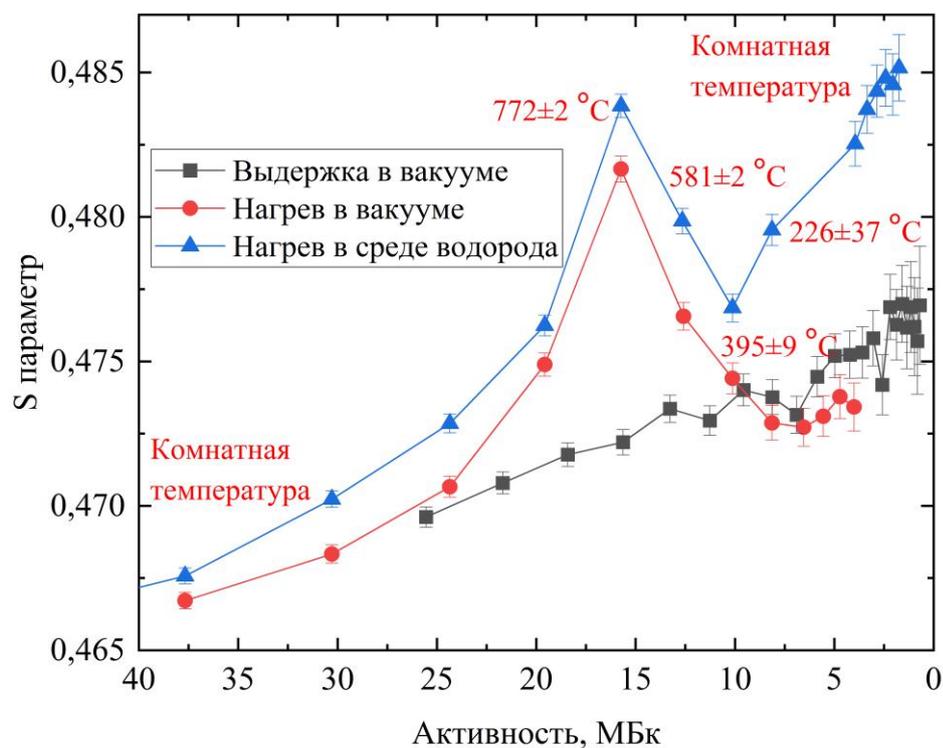
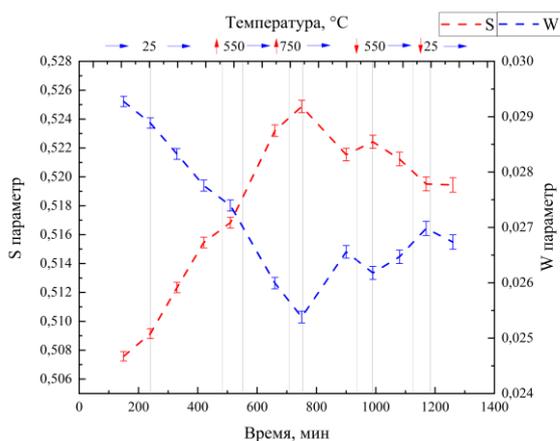


Рисунок 9 – Зависимости S параметров от активности ^{64}Si при выдержке и нагреве технически чистого титана VT1-0 в вакууме и в среде водорода

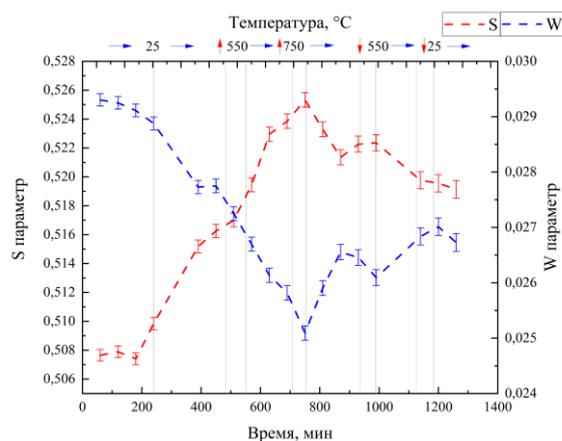
Выдержка в вакууме при комнатной температуре титана ВТ1-0 приводит к плавному росту S параметра. Повышение S параметра говорит об увеличении свободного объема, связанного с образованием дефектов вакансионного типа, поскольку возрастает вероятность аннигиляции позитронов с низкоимпульсными электронами. 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 5). 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 наблюдаются при нагреве в среде водорода выше ~ 100 °С. Наиболее значимые изменения происходят при охлаждении в среде водорода до температуры ниже 395 °С, 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. Охлаждение титана с концентрацией водорода порядка 0,020 мас.% ниже 300 °С соответствует началу формирования гидридной фазы, что приводит к повышению плотности дислокаций и микронапряжений, а также концентрации

водород-вакансионных комплексов. Полученные результаты доказывают высокую эффективность разработанной методики создания и использования источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu для *in situ* спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционной линии гомогенных и гетерогенных материалов при термических и водородных воздействиях.

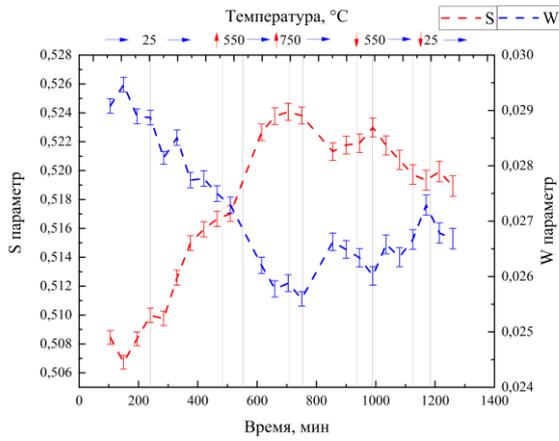
Проведение *in situ* исследований структурных изменений в новых функциональных материалах под воздействием температуры и водорода ставит перед собой задачи выявления механизмов и наблюдения динамики изменения указанных свойств. Для этого необходимо увеличить частоту сбора спектров ДУАЛ с необходимой статистикой. Важной целью оптимизации является сокращение времени набора спектров до минимума при сохранении точности и воспроизводимости. Для достижения этой цели был проведен эксперимент по ступенчатому нагреву и охлаждению технически чистого титана в вакууме с разным временем экспозиции для сбора единичных спектров (от 90 до 2 минут) с использованием разработанного программного обеспечения. Зависимости параметров ДУАЛ от времени для разной экспозиции представлены на рисунке 10.



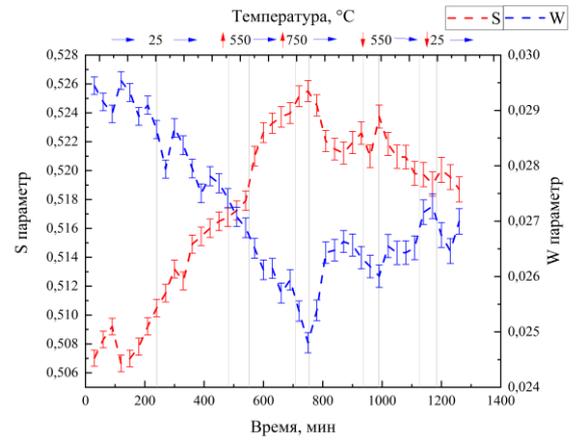
(a)



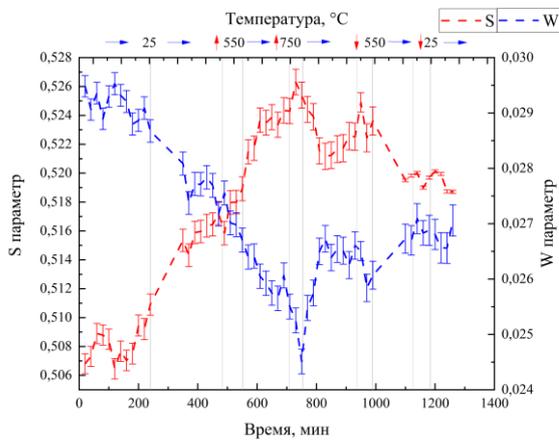
(б)



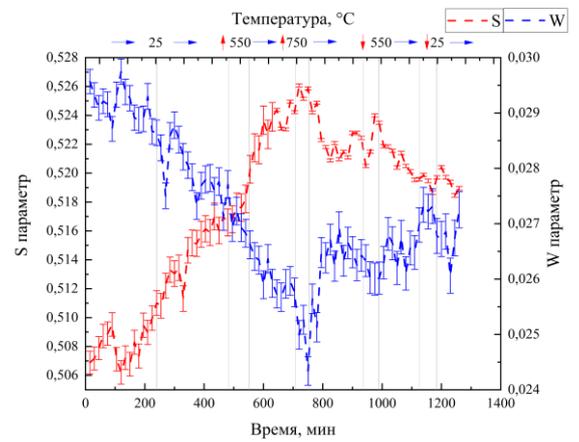
(В)



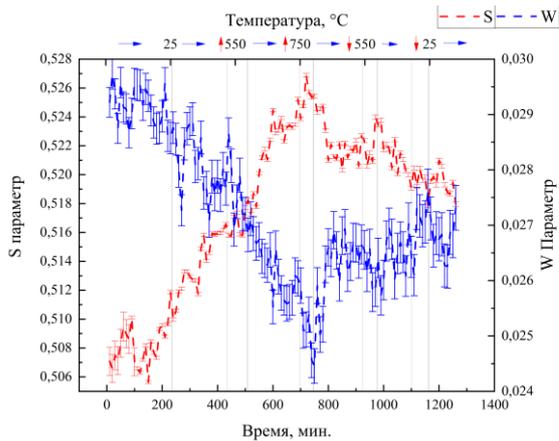
(Г)



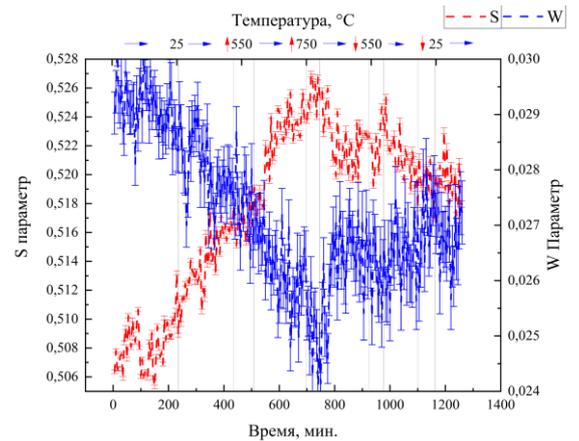
(Д)



(е)



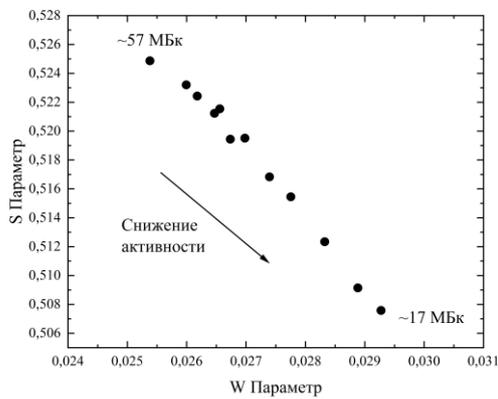
(Ж)



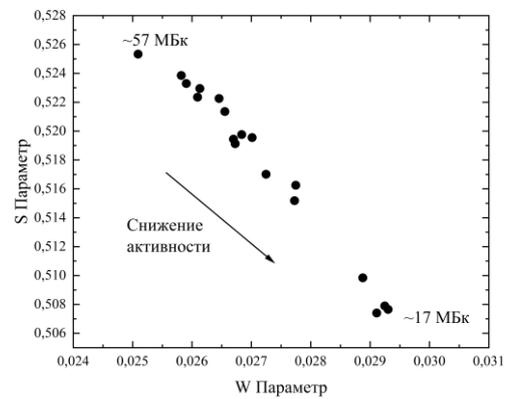
(з)

Рисунок 10 – Зависимости S и W параметров формы ДУАЛ от активности источника при разном времени экспозиции: а) 90 мин.; б) 60 мин.; в) 45 мин.; г) 30 мин.; д) 20 мин.; е) 15 мин.; ж) 10 мин.; з) 2 мин.

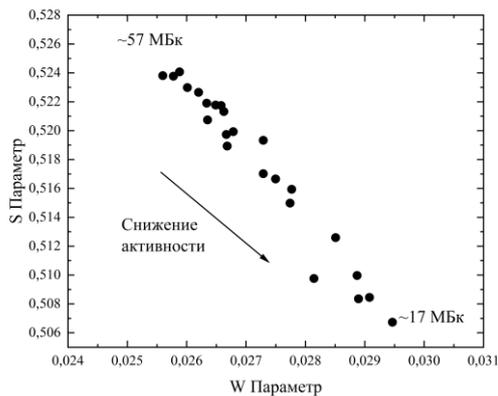
Анализ данных показывает, что сокращение времени экспозиции при сборе спектров увеличивает ошибку в определении параметров S и W . Тем не менее, изменения, вызванные развитием дефектной структуры, значительно превосходят эту погрешность. За счет увеличения объема экспериментальных данных, кривые с минимальной экспозицией могут быть дополнительно обработаны математически с использованием методов аппроксимации, при этом сохраняется вся физическая информация. На рисунке 11 представлены зависимости $S=f(W)$ при разном времени экспозиции.



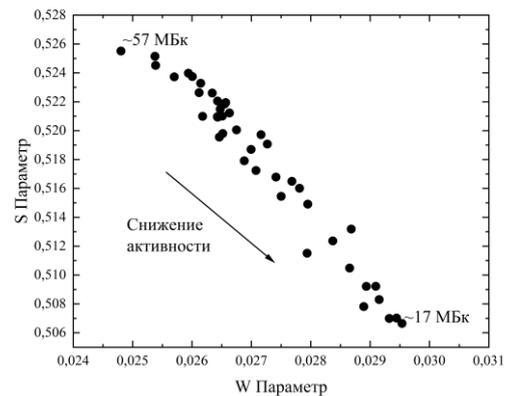
(а)



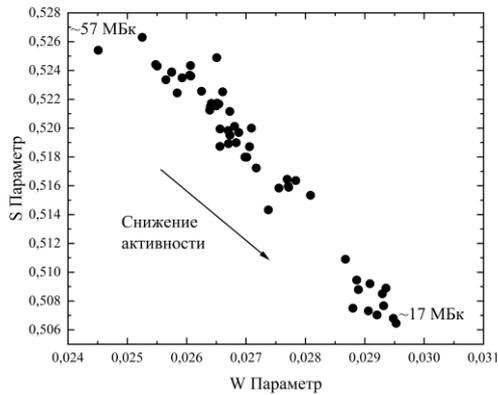
(б)



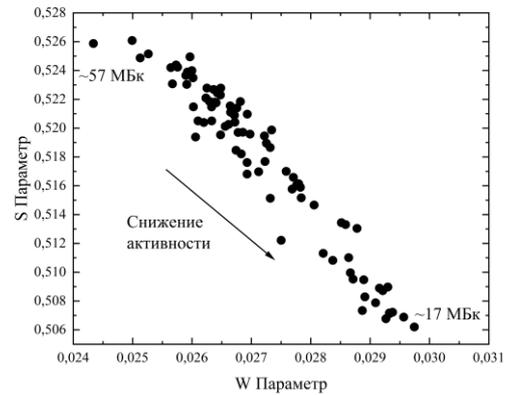
(в)



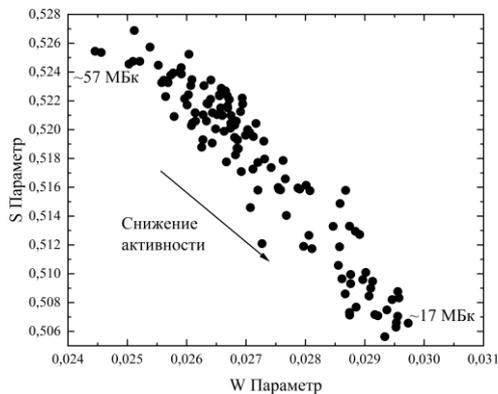
(г)



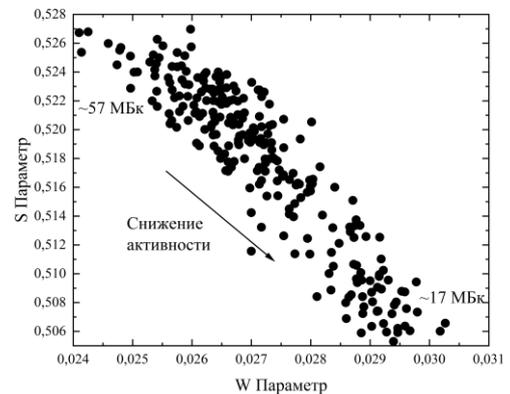
(д)



(е)



(ж)



(з)

Рисунок 11 – Зависимости $S=f(W)$ при разном времени экспозиции: а) 90 мин.; б) 60 мин.; в) 45 мин.; г) 30 мин.; д) 20 мин.; е) 15 мин.; ж) 10 мин.; з) 2 мин.

Анализ зависимости $S=f(W)$ позволяет оценить преобладающий тип дефектов, захватывающих позитроны. Смена угла наклона данной зависимости соответствует смене значения R параметра спектров ДУАЛ и, соответственно, смене преобладающего типа дефектов. Из представленных на рисунке 11 данных видно, что независимо от времени экспозиции, зависимость S параметра от W параметра аппроксимируется одной прямой линией, что говорит о неизменности типа дефектов, захватывающих позитроны (вакансии). Изменяется только их концентрация с изменением температуры.

1.2. Выводы по главе 1

Контроль и анализ дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов при термическом, водородном или радиационном воздействиях является актуальной научно-технической задачей. В настоящее время контроль дефектов в таких материалах рассматривается как важный аспект при разработке материалов, способных выдерживать экстремальные условия, так как именно они обеспечивают повышенную устойчивость, но в то же время могут быть ограничивающим фактором. Перспективными методами анализа дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов при облучении и накоплении водорода являются методы позитронной аннигиляционной спектроскопии. Они позволяют исследовать механизмы возникновения, превращения и эволюции дефектов различной размерности в широком концентрационном диапазоне. Однако эффективное использование данных методик ограничено из-за сложностей обработки экспериментальных данных и отсутствия методик *ex situ* и *in situ* анализа дефектов, а также необходимости учета особенностей аннигиляции позитронов в структурно неоднородных материалах.

Для проведения *in situ* анализа разработана и успешно апробирована методика создания источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu с предварительно заданными характеристиками:

- данный источник позволяет исследовать параметры позитронной аннигиляции в условиях повышенной температуры и в атмосфере водорода;
- основные характеристики полученного источника включают время подготовки - 6 часов, активность - от 40 до 70 МБк, срок использования - 3 дня, и метод исследования - спектроскопия доплеровского уширения аннигиляционной линии;
- полученный источник успешно апробирован для проведения *in situ* позитронной спектроскопии на материалах с контролируемой дефектной

структурой, и результаты апробации подтвердили применимость данного изотопа для анализа и контроля дефектов.

2. Разработка 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

2.1. Разработка аппаратного обеспечения 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

Для проведения *ex situ* и *in situ* исследований при термических и водородных воздействиях разработан комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии, который включает в себя автоматизированный газовый реактор, спектрометрические модули и специализированную вакуумную камеру. [117]. Структурная схема данного комплекса представлена на рисунке 12.

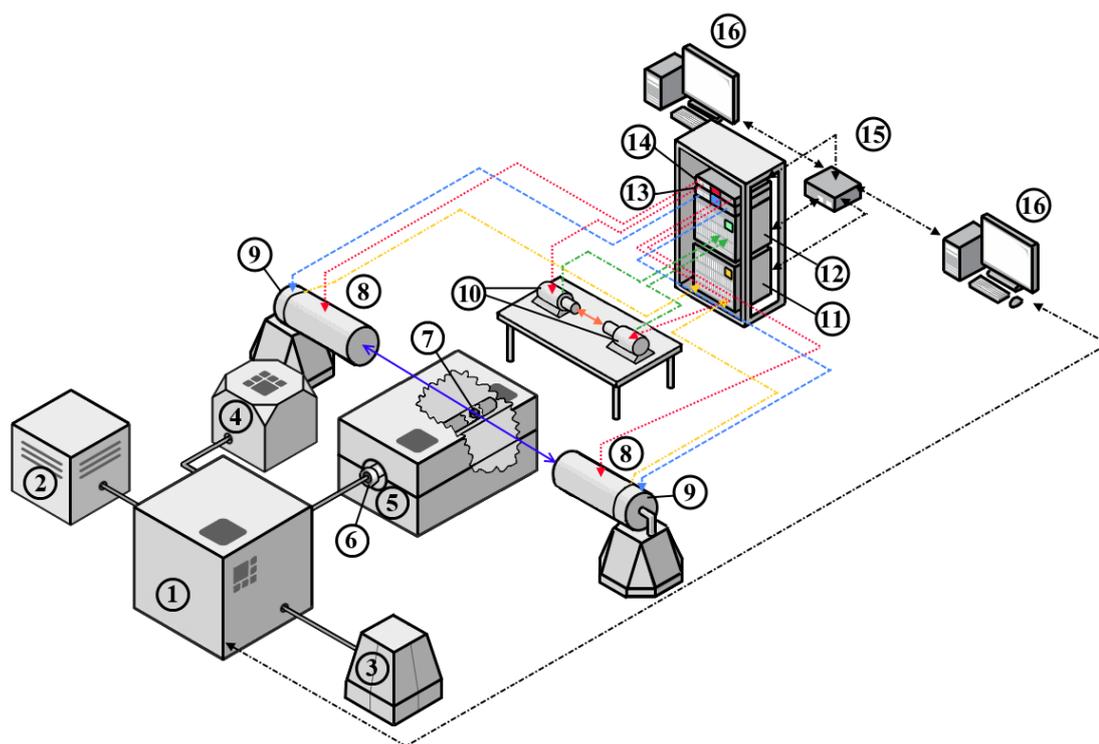
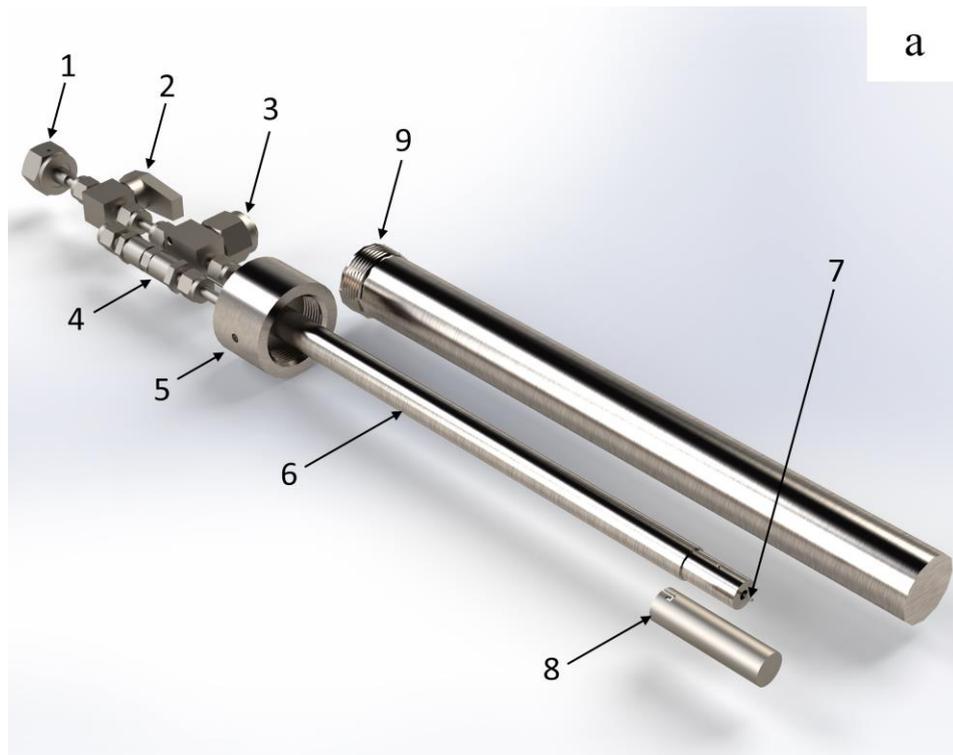


Рисунок 12 – Структурная схема комплекса *ex situ* и *in situ* контроля и анализа методами ПАС при термических и водородных воздействиях: 1 – управляемый газовый реактор, 2 – генератор водорода, 3 – компрессор, 4 – вакуумный насос, 5 – высокотемпературная печь, 6 – камера, 7 – образец, 8 – полупроводниковые 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 [117]

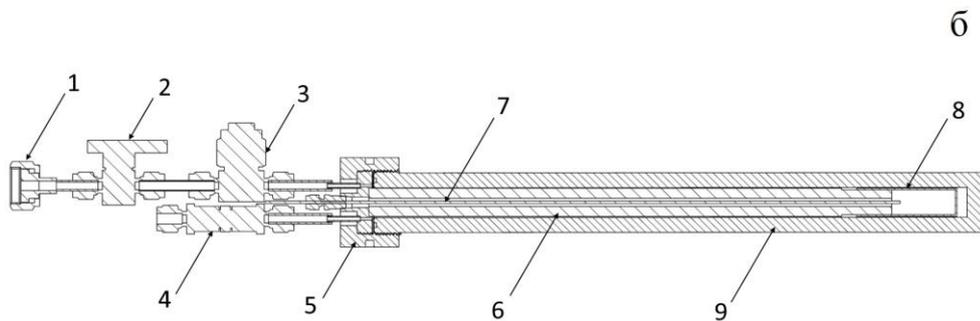
Управляемый газовый реактор (УГР) — это устройство, предназначенное для высокоточных исследований сорбционных и десорбционных свойств различных материалов по отношению к водороду. Высокая точность измерений достигается благодаря использованию современных программных и аппаратных средств, позволяющих 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 м³/ч. В вакуумной камере можно проводить исследования процессов сорбции и десорбции образцов размером до 18×20×2 мм и объемом до 10 см³ при максимальном давлении 5 МПа. Трубчатая печь позволяет осуществлять нагрев до 900 °С в автоматическом или ручном режимах, скорость нагрева варьируется от 0,1 до 10 °С/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 [117]. На рисунке 13 представлены схема и внешний вид вакуумной камеры.

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.



(a)



(б)

Рисунок 13 – Внешний вид (а) и схема (б) разработанной вакуумной камеры:
 1 – соединительный штуцер; 2 – ручной клапан; 3 – фильтр; 4 – клапан сброса
 избыточного давления; 5 – соединительный резьбовой фланец; 6 – вытеснитель;
 7 – термопара; 8 – капсула; 9 – внешняя оболочка

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 на 30 сентября 2020 года (паспорт представлен в приложении 1). 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) [17]. Схема модуля представлена на рисунке 14.

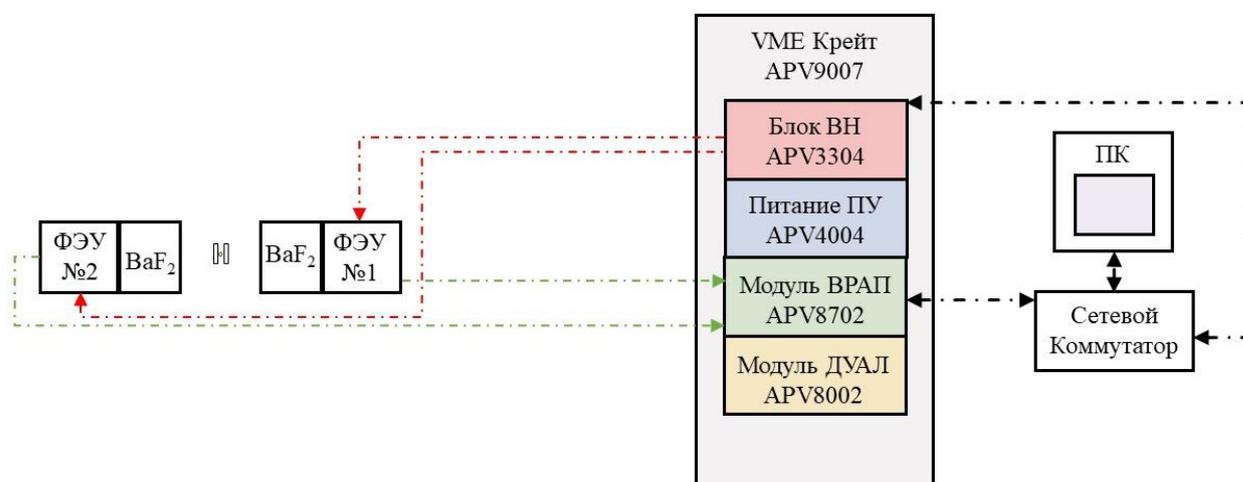


Рисунок 14 – Схема модуля анализа временного распределения аннигиляции позитронов аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектрометрии

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.

Метод ДУАЛ позволяет получить больше информации при анализе ВРАП за счет того, что можно оценить вклады от аннигиляции позитронов с остовными и валентными электронами [17]. Импульсное распределение аннигиляции позитронов в материале определяют через измерение энергетического сдвига относительно номинальной величины 0,511 МэВ [13]. Детальный анализ высокоимпульсной составляющей спектров ДУАЛ становится возможным благодаря применению схемы совпадений. Это, в свою очередь, дает возможность исследовать химическое окружение в местах аннигиляции. Спектрометрия совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ) широко применяется для выявления дефектов в различных конструкционных и функциональных материалах, а также для характеристики очень малых включений в них [13]. Схема модуля анализа импульсного распределения аннигиляции позитронов на основе ДУАЛ и СДУАЛ представлена на рисунке 15.

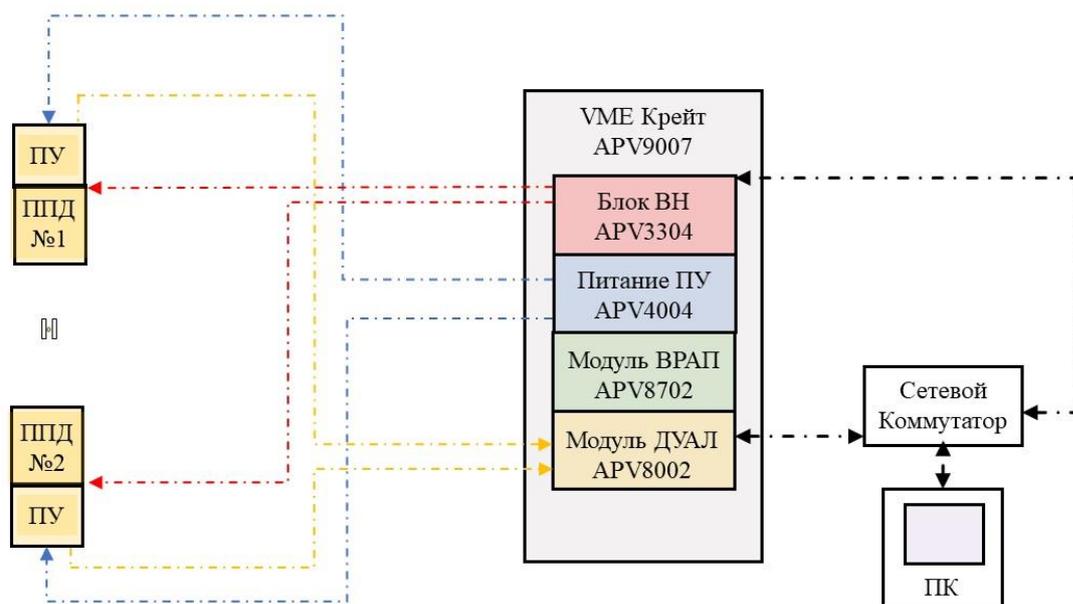


Рисунок 15 – Схема модуля анализа импульсного распределения аннигиляции позитронов аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии

Аннигиляционные фотоны регистрируются двумя полупроводниковыми детекторами (ППД), модели GC3018 от компании 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 $\sim 30\%$, 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.

Методы ВРАП и ДУАЛ реализованы в едином комплексе, что позволяет изучать время-импульсную корреляцию аннигиляционного излучения (ВИК) [118,119]. Схема включения режима измерения ВИК представлена на рисунке 16.

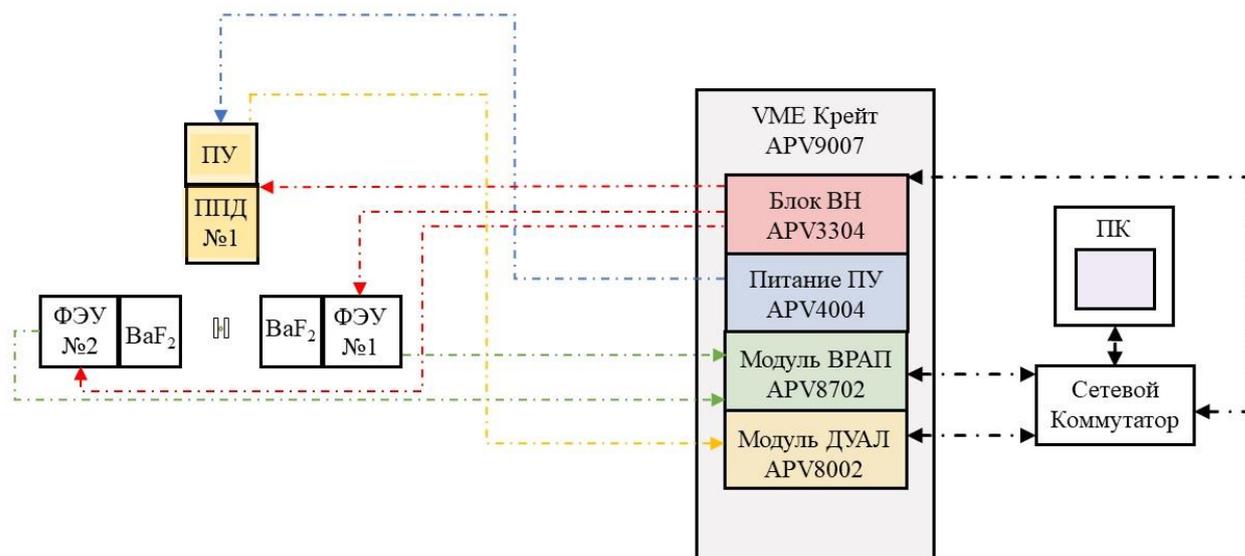


Рисунок 16 – Схема модуля анализа импульсного распределения аннигиляции позитронов аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии

Корреляционные измерения временного и импульсного распределения позитронов представляют собой перспективный инструмент для исследования реакций с участием позитронов. Они позволяют отслеживать изменения в распределении импульсов электрон-позитронных пар во временной области, что дает возможность изучать переходы между различными позитронными состояниями в газовых и жидких средах, такие как термализация, захват позитронов, химические реакции позитронов и позитрония, а также самолокализация позитрония из метастабильного состояния. Применение этой

методики значительно расширяет область использования разработанного спектрометрического комплекса.

Для калибровки и настройки спектрометра временного распределения аннигиляции позитронов необходимо подобрать параметры дигитайзера для работы с определенными сцинтилляционными детекторами. Для этого используется осциллографический модуль, который входит в состав цифрового комплекса позитронной аннигиляционной спектрометрии на базе дигитайзера APV8702. Управляющие параметры модуля представлены на рисунке 17.

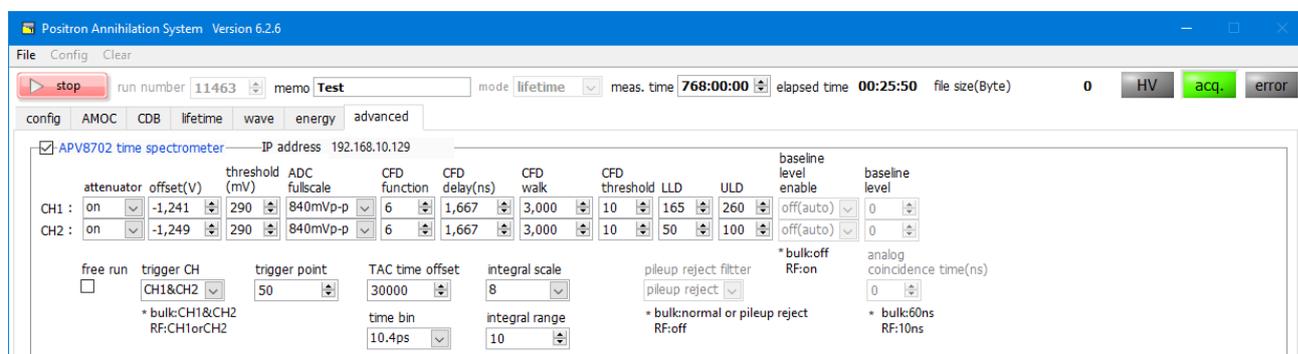
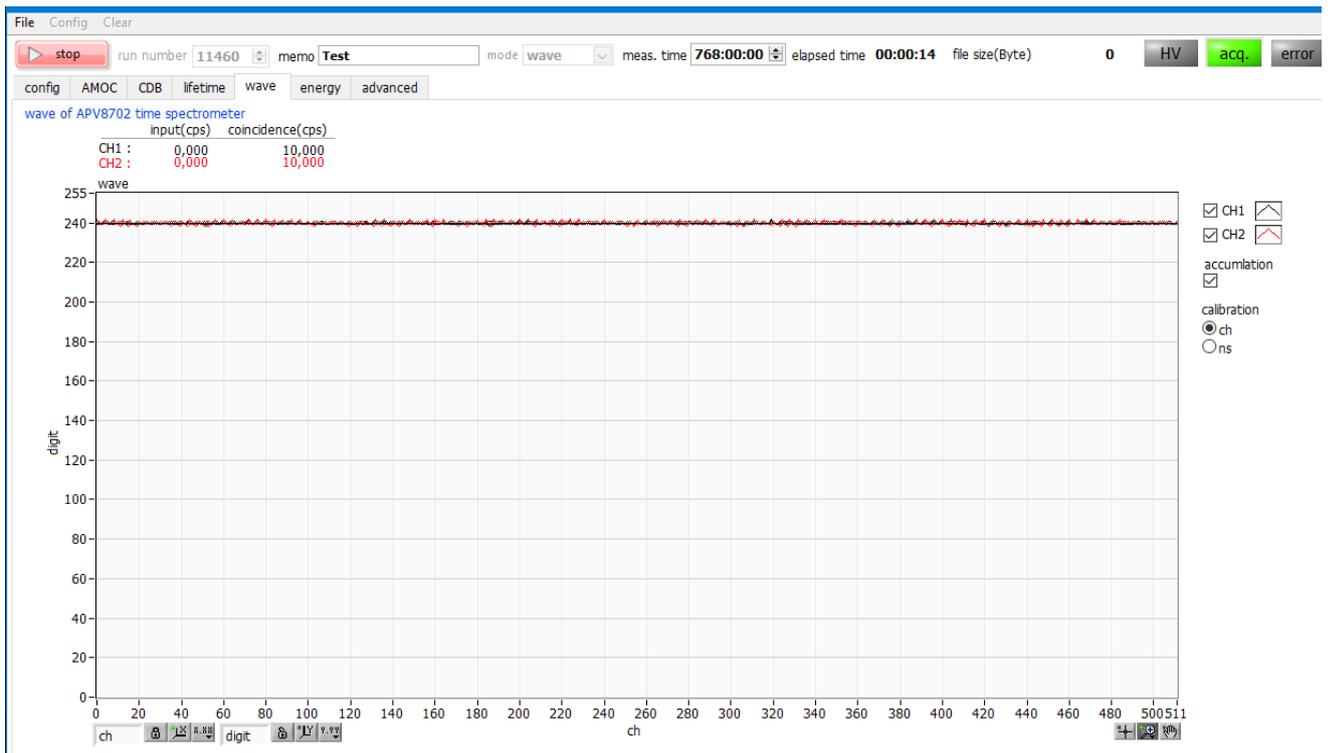
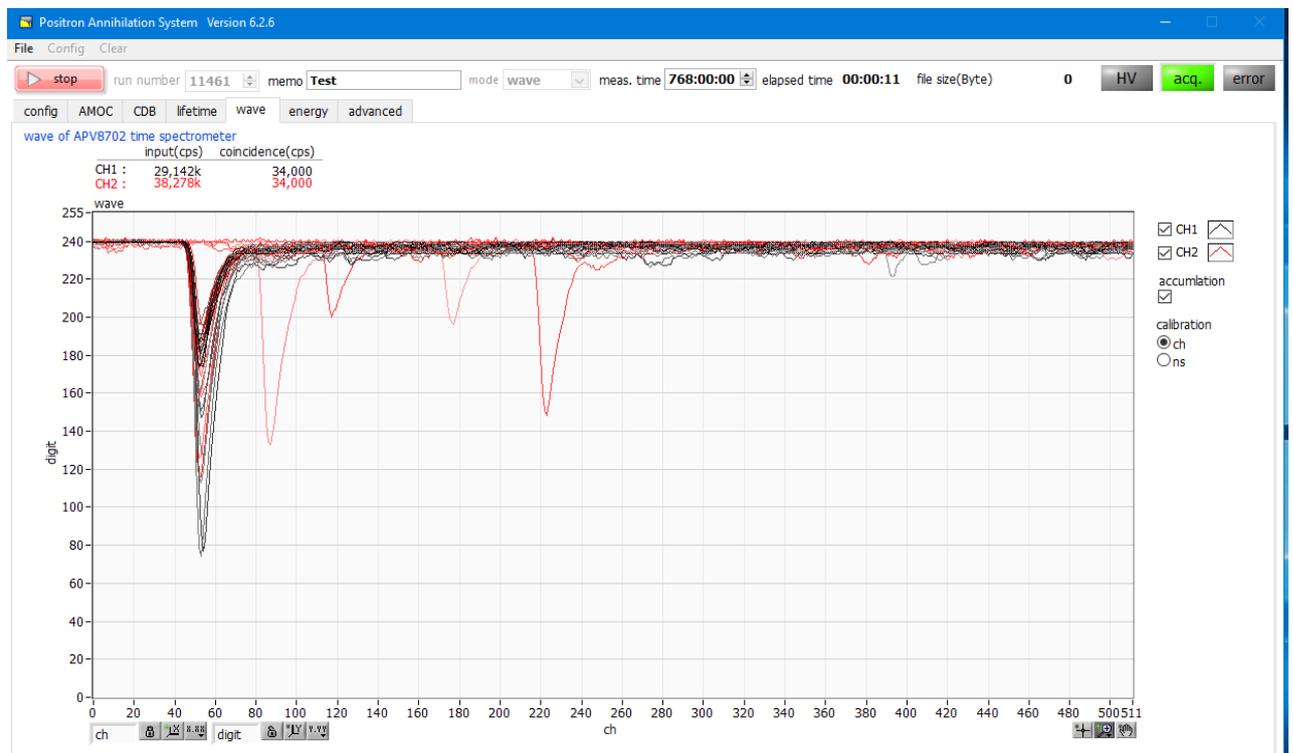


Рисунок 17 – Настройка управляющих параметров дигитайзера для обработки сигналов со сцинтилляционных детекторов

Параметры настраиваются таким образом, чтобы базовые линии для обоих сцинтилляционных детекторов были как можно ближе и находились в диапазоне, соответствующем рабочему (рисунок 18). Это позволяет обеспечить точность и согласованность измерений.



(a)



(б)

Рисунок 18 – Настройка управляющих параметров для нормализации базовой линии сигналов (а) и оптимизации амплитуды входных сигналов (б) со сцинтилляционных детекторов

После этого необходимо настроить пороги дискриминации входного сигнала, чтобы снизить уровень шумов и оптимизировать амплитуду входных сигналов так, чтобы она находилась в диапазоне от 0 до 255. Затем проводится настройка амплитудных окон дискриминации для создания запаздывающих совпадений. Сигналы с детектора №1 направляются на входной канал (CH1) дигитайзера модуля ВРАП и будут являться «Старт» сигналами для определения времени жизни позитронов. Сигналами «Стоп» будут являться сигналы, поступающие на другой вход дигитайзера (CH2) [15]. Чтобы обеспечить определение времени жизни позитронов, необходимо настроить пороги дискриминации таким образом, чтобы исключить попадание некорректных сигналов в спектрометрические линии «Старт» и «Стоп». Примеры энергетических γ -спектров от источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti , зарегистрированных сцинтилляционными детекторами «Старт» и «Стоп», представлены на рисунке 19.

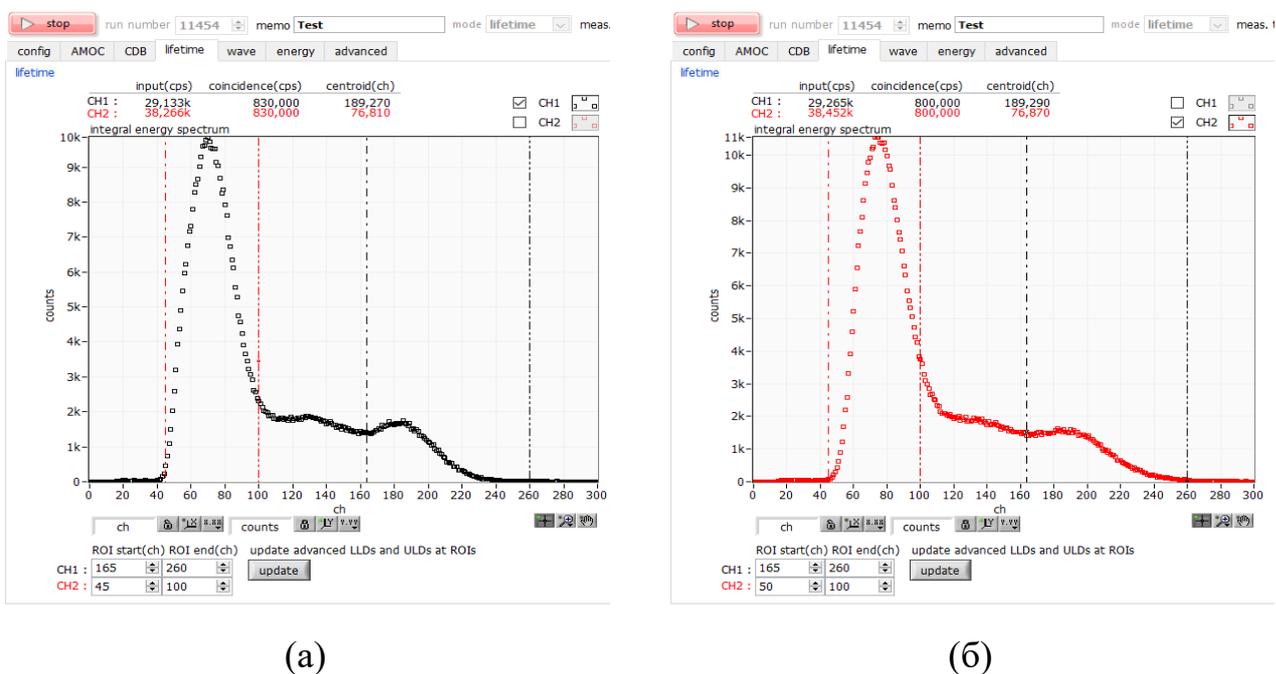
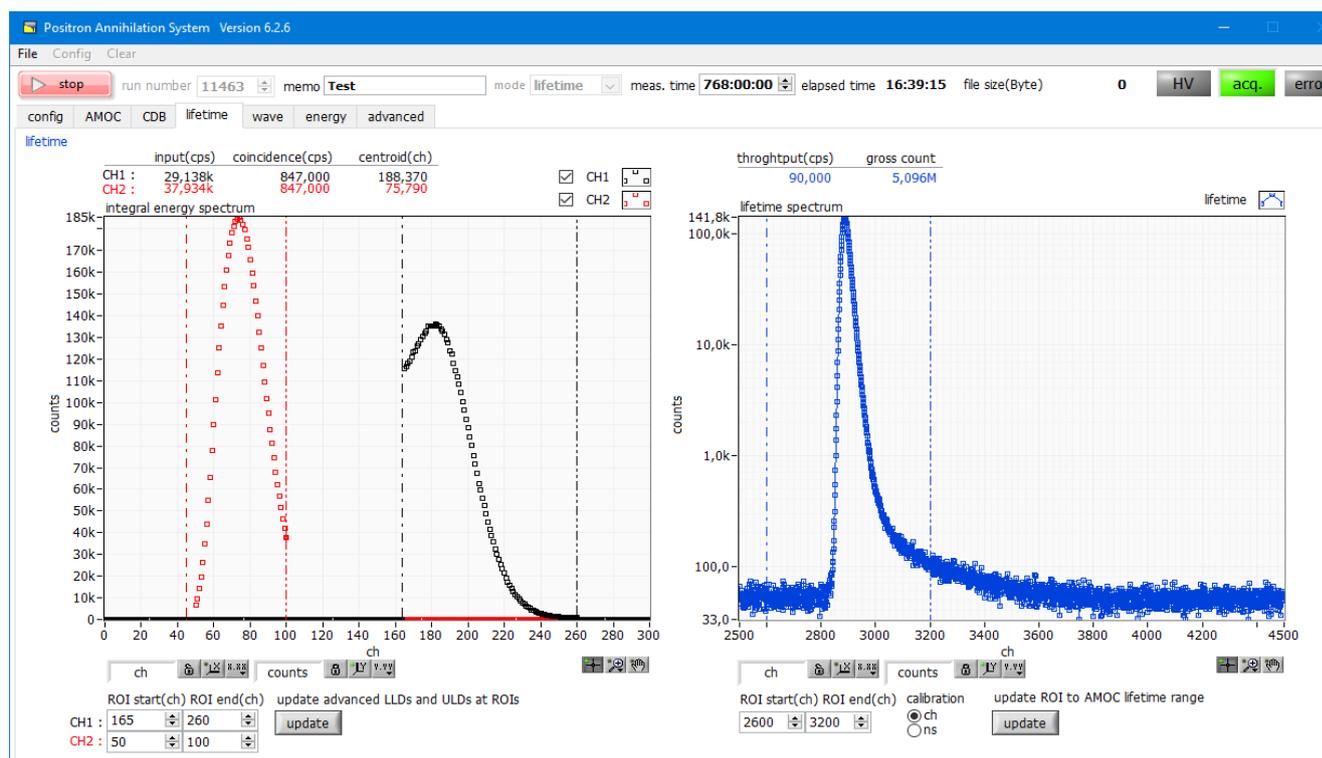


Рисунок 19 – Настройка порогов дискриминации для сцинтилляционного детектора «Старт» (CH1) (а) и сцинтилляционного детектора «Стоп» (б).

Вертикальные линии обозначают пороги дискриминации: черные для детектора «Старт», красные для детектора «Стоп»

На рисунке 20 представлен пример корректно установленных порогов дискриминации для сцинтилляционных детекторов «Старт» и «Стоп», а также временной спектр аннигиляции позитронов в исходном образце технически чистого титана после высокотемпературного вакуумного отжига. Оптимальные параметры дигитайзера для получения временного распределения аннигиляции позитронов представлены на рисунке 17.



(a)

(б)

Рисунок 20 – Оптимальная настройка порогов дискриминации и полученные спектральные части для сцинтилляционного детектора «Старт» (CH1) (черный цвет) и сцинтилляционного детектора «Стоп» (красный цвет) (а), а также спектр временного распределения аннигиляции позитронов в технически чистом титане после высокотемпературного вакуумного отжига (б)

Для проверки точности измерений и определения технических характеристик модуля ВРАП были использованы калибровочные образцы (алюминий, титан, медь, цирконий, олово, свинец), которые предварительно подверглись процессу рекристаллизационного отжига с целью устранения внутренних напряжений и

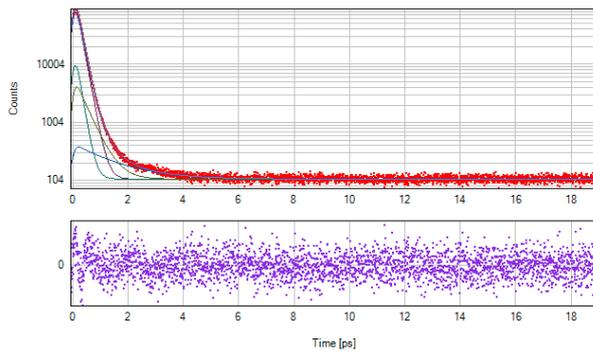
дефектов [17]. Для каждого материала были получены три временных спектра со статистикой не менее $3 \cdot 10^6$ [13]. Обработка этих спектров проводилась с использованием специализированного программного обеспечения LT10 и мультиэкспоненциальной модели, которая учитывала четыре временные компоненты $\tau_{1и}, \tau_{2и}, \tau_{3и}, \tau_4$ и соответствующие им интенсивности $I_{1и}, I_{2и}, I_{3и}, I_4$. Временной спектр представляет собой результат свертки функции разрешения спектрометра и суммы экспоненциальных составляющих. Поэтому рабочее временное разрешение установки определялось по ширине на половине высоты (ПШПВ) временного распределения [13]. На рисунке 21 показаны спектры временного распределения аннигиляции позитронов, полученные для калибровочных образцов.

Результаты обработки временных распределений аннигиляции позитронов в калибровочных образцах представлены в таблице 2.

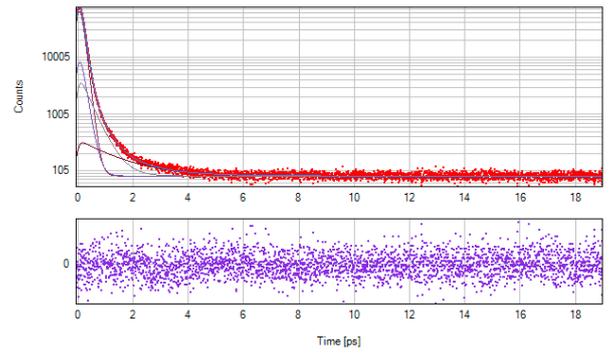
Функция разрешения, представленная одной гауссианой (ПШПВ), определяет временное разрешение спектрометра в различных режимах работы. Временные компоненты соответствуют теоретическим и экспериментальным данным. При этом с увеличением зарядового числа Z (от ^{13}Al до ^{82}Pb) возрастает вклад источника с 21,1 до 29,9 %. Также были точно определены компоненты аннигиляции позитронов в источнике: $\tau_{1и} = (146 \pm 1)$ пс (73,0 %); $\tau_{2и} = (340 \pm 9)$ пс (22,5 %); $\tau_{3и} = (2090 \pm 50)$ пс (4,5%). Вклад источника позитронов в зависимости от зарядового числа можно приближенно описать следующим выражением [17]:

$$I_{и} = A \cdot Z^b + C \cdot \ln(Z) + D \cdot Z + E, \quad (9)$$

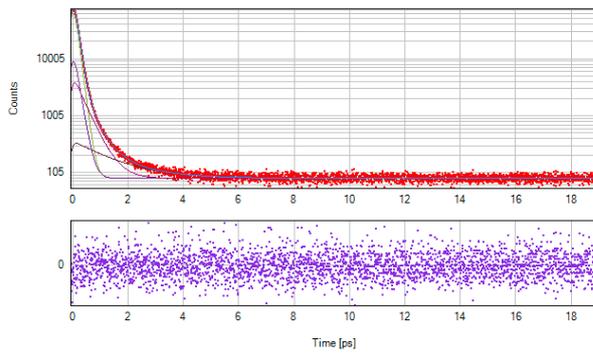
где A, B, C, D, E являются коэффициентами, зависящими от источника, $I_{и}$ обозначает вклад источника, а Z – атомный номер исследуемого материала. Результаты аппроксимации представлены на рисунке 22.



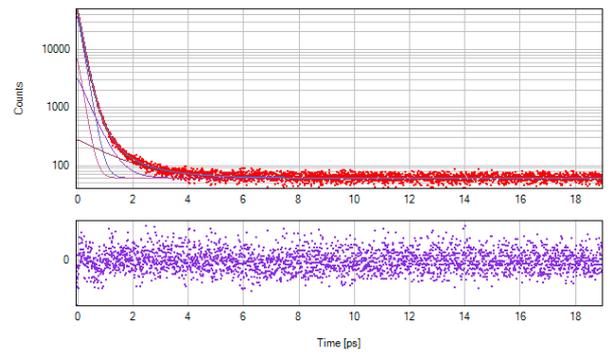
(a)



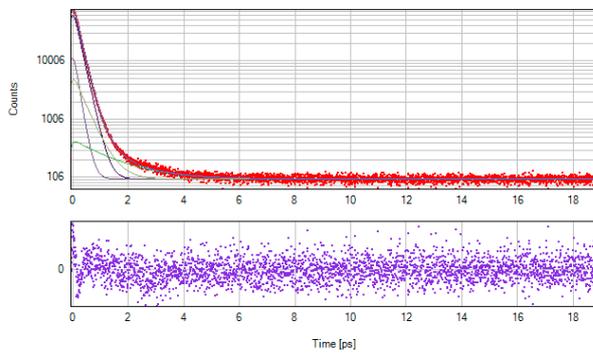
(б)



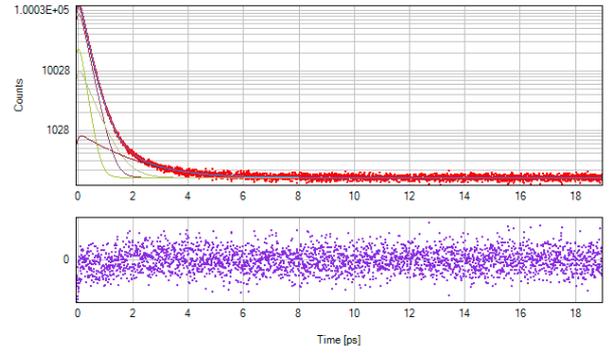
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 21 – Временное распределение аннигиляции позитронов в калибровочных образцах: Al (a), Ti (б), Cu (в), Zr (г), Sn (д), Pb (е)

Таблица 2 – Результаты обработки временного распределения аннигиляции позитронов в калибровочных образцах (Al, Ti, Cu, Zr, Sn, Pb), полученных с использованием модуля анализа ВРАП аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии

Материал	Ti	Al	Cu	Zr	Sn	Pb
Индекс корреляции	1,02 ±	1,01 ±	1,02 ±	1,05 ±	1,07 ±	1,04 ±
	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
Скорость счета, соб.\с	190	198	185	183	178	175
ПШПВ, пс	217	219	216	212	209	213
Вклад источника, %	10,9	21,1	25,7	26,5	26,5	29,9
$\tau_{1и}$, пс	-	146 ± 1				
$I_{1и}$, %	-	73,0				
$\tau_{2и}$, пс	340 ± 9					
$I_{2и}$, %	95,5	22,5				
$\tau_{3и}$, пс	2090 ± 50					
$I_{3и}$, %	4,5					
Время жизни, пс	146 ± 2	162 ± 3	115 ± 2	163 ± 3	196 ± 4	208 ± 4

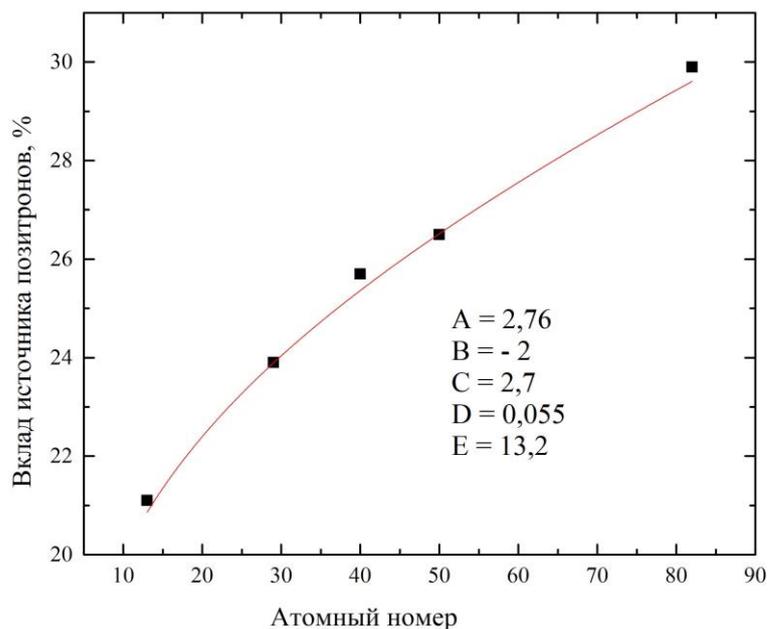


Рисунок 22 – Зависимость вклада источника ^{44}Ti (1,38 МБк) от Z для модуля анализа ВРАП аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии

Постоянная часть аннигиляции позитронов в источнике составляет примерно 13,2 %. Таким образом, были достигнуты необходимые технические характеристики модуля ВРАП для исследования водородных и радиационных повреждений с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 1,38 МБк. Временное разрешение цифрового модуля для анализа временного распределения аннигиляции позитронов составляет (214 ± 3) пс, а средняя скорость счета равна (185 ± 8) событий в секунду.

Одновременно с настройкой модуля ВРАП проводилась калибровка и настройка модуля ДУАЛ. При этом использовались те же калибровочные образцы (Al, Ti, Cu, Zr, Sn, Pb). Первым этапом настройки является выбор оптимальных параметров дигитайзера для сбора и обработки сигналов полупроводниковых детекторов. Управляющие параметры модуля ДУАЛ представлены на рисунке 23.

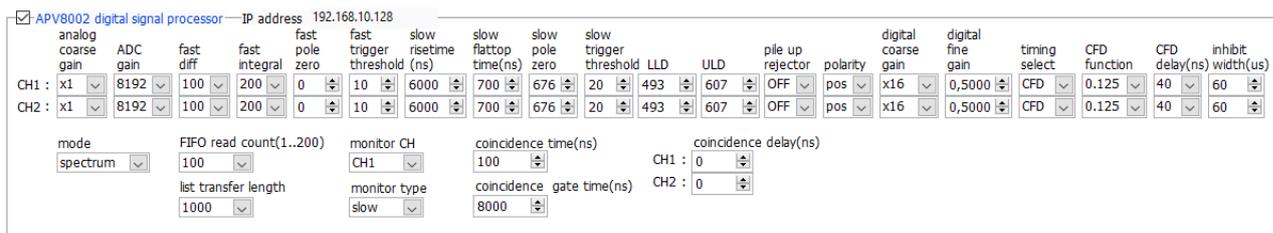


Рисунок 23 – Управляющие параметры дигитайзера для обработки сигналов с полупроводниковых детекторов модуля анализа ДУАЛ аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии

Для прецизионных измерений необходима энергетическая калибровка полупроводниковых детекторов, для этого используется источник позитронов на основе изотопа ^{44}Ti [120]. Схема распада этого изотопа представлена на рисунке 24.

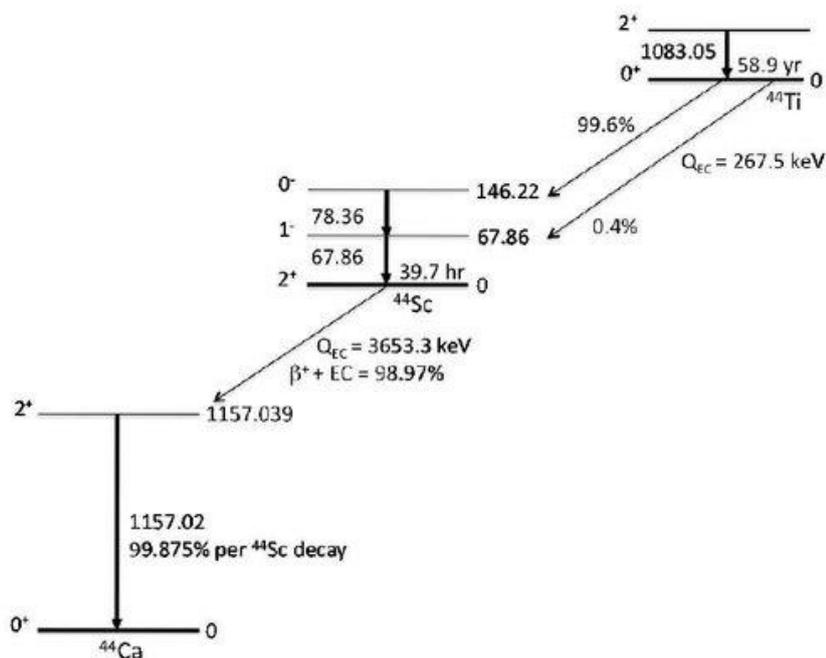


Рисунок 24 – Схема распада радиоактивного изотопа ^{44}Ti [121]

Как видно из рисунка 24, в спектре распада присутствуют интенсивные γ -линии 68 кэВ, 78 кэВ, 1157 кэВ, а также линия аннигиляционного излучения 0,511 кэВ. Таким образом, энергетическую калибровку каналов анализатора можно провести на самом источнике позитронов. При этом при проведении анализа методами ДУАЛ и СДУАЛ низкоэнергетические γ -линии 68 и 78 кэВ приводят к

снижению эффективности обработки из-за большого количества нагроможденных импульсов, поэтому в дальнейшем их количество в спектрах подавляется с использованием циркониевого фильтра толщиной не менее 4 мм [17].

Далее было проведено измерение импульсного распределения аннигиляции позитронов в калибровочных образцах Al, Ti, Cu, Zr, Sn, Pb в режиме ДУАЛ и СДУАЛ. Спектры ДУАЛ представлены на рисунке 25. Поскольку доплеровское уширение оказывает влияние на ширину на полувысоте пика аннигиляционной γ – линии, он не используется для определения разрешения модуля. Разрешение модуля ДУАЛ определялось как ширина на полувысоте γ – линии 1,157 кэВ.

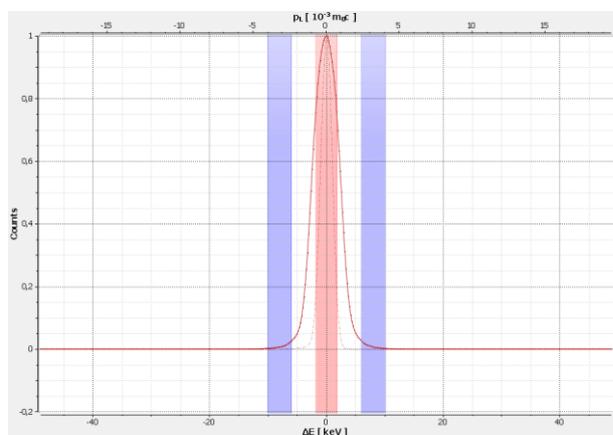
Для анализа спектров ДУАЛ использовалось программное обеспечение «CDBTools» [122]. С его помощью оценивались параметры формы S и W. Результаты обработки, а также скорость набора спектров и разрешение спектрометра приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры ДУАЛ калибровочных образцов Al, Ti, Cu, Zr, Sn, Pb

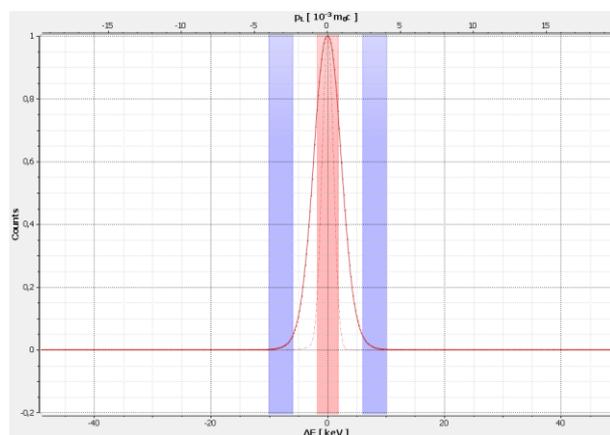
Образец	$S_{\pm 2} \cdot 10^{-4}$	$W_{\pm 5} \cdot 10^{-5}$	Скорость счета, соб.\с	Разрешение, кэВ
Al	0,5759	0,02296	535	1,70±0,04
Ti	0,5270	0,03193	568	1,71±0,04
Cu	0,4708	0,08758	564	1,73±0,07
Zr	0,5427	0,02330	501	1,74±0,08
Sn	0,5726	0,03351	396	1,81±0,08
Pb	0,5598	0,03286	383	1,87±0,09

Из таблицы 3 видно, что, скорость счета и энергетическое разрешение зависят от исследуемого материала. Более тяжелый материал сильнее рассеивает излучение, что ухудшает технические параметры. Для режима ДУАЛ среднее

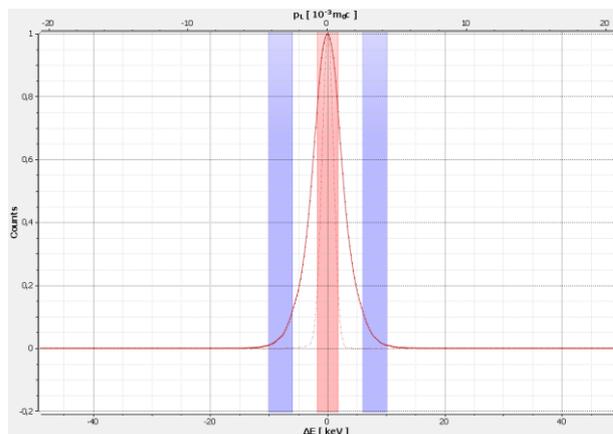
значение разрешения составило $(1,76 \pm 0,06)$ кэВ, а средняя скорость счета — (491 ± 75) соб./с.



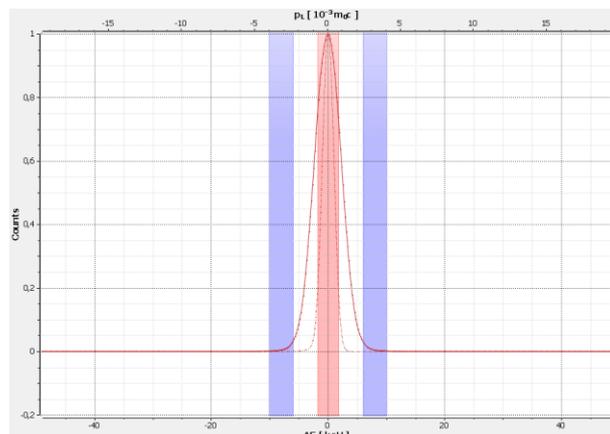
(а)



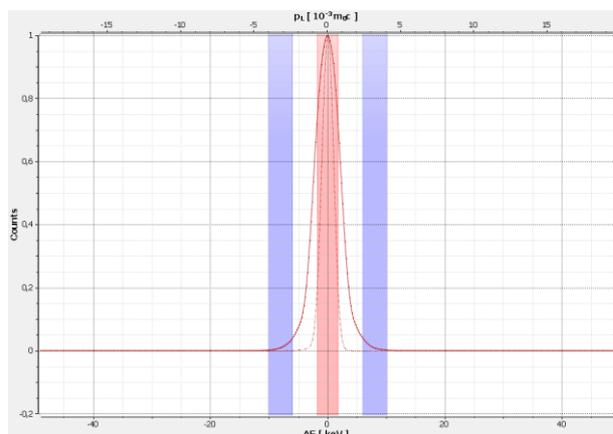
(б)



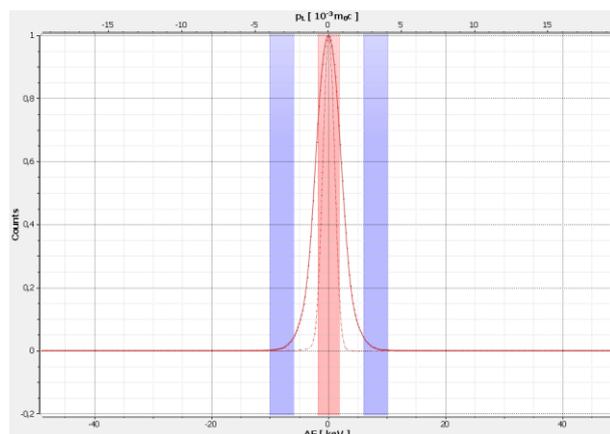
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 25 – Спектры ДУАЛ в калибровочных образцах: Al (а), Ti (б), Cu (в), Zr (г), Sn (д), Pb (е)

В режиме совпадений изменяются технические параметры модуля анализа импульсного распределения. Для режима СДУАЛ характерно значительное уменьшение скорости счета и повышение соотношения сигнал-шум за счет снижения количества фоновых событий. На рисунке 26 представлены двумерные спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов со статистикой примерно $5 \cdot 10^7$ для калибровочных образцов, обработанные с использованием программного обеспечения CDBTools.

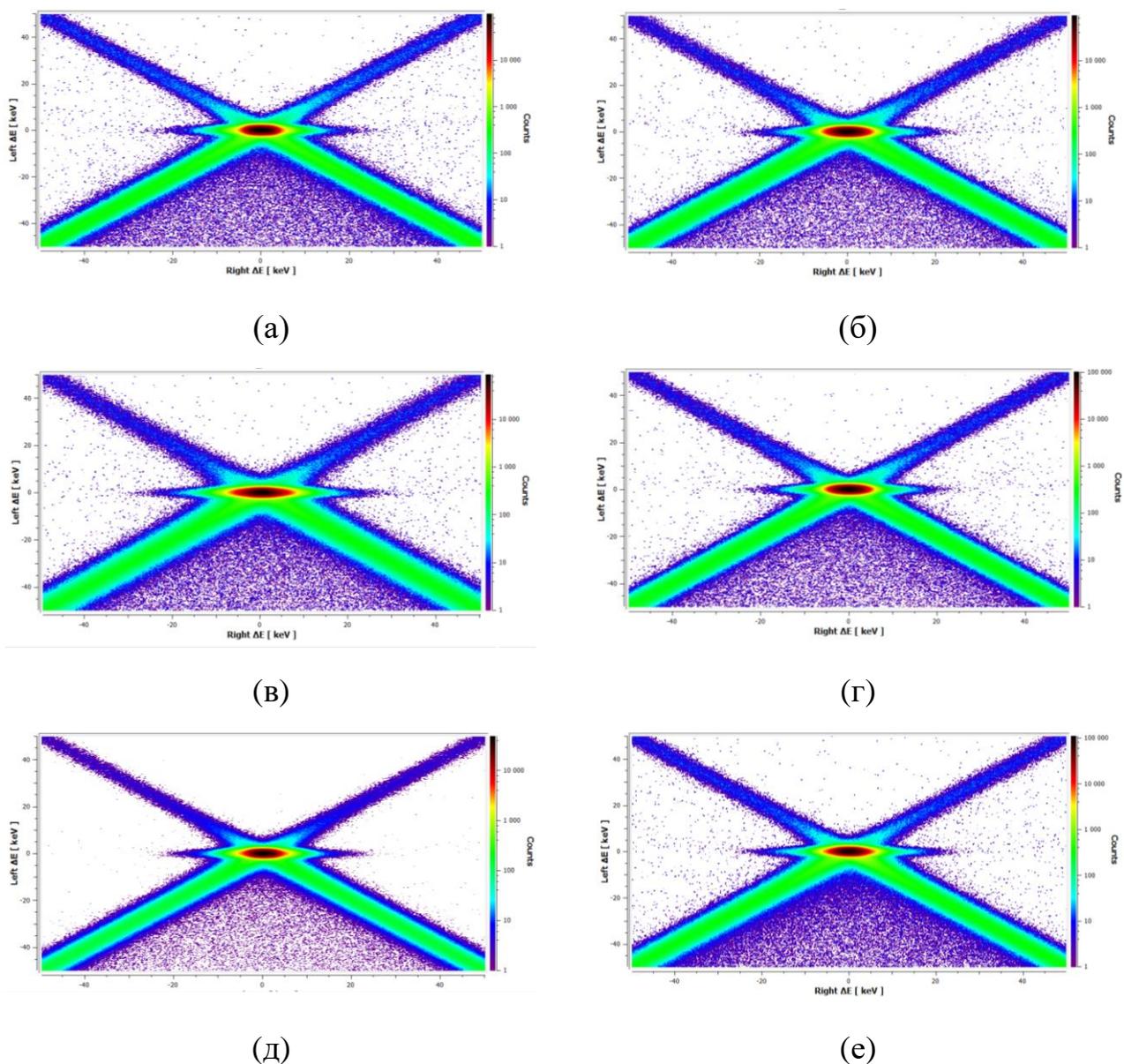


Рисунок 26 – Спектры СДУАЛ в калибровочных образцах: Al (а), Ti (б), Cu (в), Zr (г), Sn (д), Pb (е)

Для дальнейшего анализа применяются сечения по осям ОХ, которые характеризуют доплеровское уширение, и ОУ, которые характеризуют разрешающую способность спектрометра. Оценка разрешения спектрометров СДУАЛ W_{CDB} проводилась по методике описанной в работе [13], с использованием следующих формул:

$$W_{CDB} = \frac{1}{2} W_{RF}, \quad (10)$$

$$W_{CDB} = \frac{\sqrt{(W_{1_511}^2 + W_{2_511}^2)}}{2}, \quad (11)$$

где W_{RF} – полная ширина на полувысоте разрешающей функции (сечение ОУ), а $W_{1_511}^2$ и $W_{2_511}^2$ полная ширина на полувысоте аннигиляционной линии для детектора № 1 и № 2, соответственно. Результаты расчетов представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Средние значения разрешения модуля СДУАЛ для калибровочных образцов Al, Ti, Cu, Zr, Sn, Pb

СДУАЛ	
W_{CDB} , кэВ по формуле 10	W_{CDB} , кэВ по формуле 11
1,18±0,01	1,19±0,02

Значения энергетического разрешения модуля СДУАЛ, полученные по формулам (10) и (11), совпадают в пределах погрешности. Средняя скорость счета и разрешение модуля СДУАЛ составляют (155±27) событий в секунду и (1,19±0,2) кэВ, соответственно. При этом данный спектрометрический комплекс уступает гибриднему комплексу [17] по временному и энергетическому разрешению модулей ВРАП и ДУАЛ\СДУАЛ, однако превосходит его по скорости

сбора данных. Благодаря высокой скорости сбора данных в режиме ДУАЛ, этот комплекс может использоваться для проведения позитронной аннигиляционной спектроскопии *in situ*.

Особенности используемого спектрометрического оборудования комплекса:

1. Регистрация сигналов осуществляется с помощью высокоскоростных цифровых систем сбора данных. Частота дискретизации цифровых модулей ВРАП и ДУАЛ составляет 3 ГГц и 100 МГц, соответственно.

2. Производится одновременный или отдельный набор спектров ВРАП, а также ДУАЛ в одноканальном режиме или в режиме совпадений (СДУАЛ). Есть возможность набора спектров время-импульсной корреляции аннигиляционных фотонов (ВИК).

3. Возможна ручная и автоматическая настройка, а также управление комплексом осуществляется через графический интерфейс пользователя.

Технические характеристики спектрометрических модулей при *ex situ* анализе с источником позитронов на основе изотопа ^{44}Tl 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.

2.2. Разработка программного обеспечения 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

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 [123]. 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. Алгоритм работы ПО включает в себя несколько ключевых этапов, направленных на обработку спектров, полученных от управляемого газового реактора и спектрометра доплеровского уширения аннигиляционной линии. Эти этапы обеспечивают точность и надежность результатов анализа.

1. Получение спектров: данные импортируются из файлов формата .csv, содержащих информацию о работе управляемого газового реактора и результатах измерений спектрометра. Этот этап обеспечивает доступ к исходным данным, необходимым для дальнейшей обработки.

2. Определение временной экспозиции: на этом этапе происходит идентификация временных интервалов экспозиции и предварительная обработка спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с учетом этих интервалов. Это позволяет учесть особенности работы оборудования и улучшить качество последующих этапов обработки.

3. Нормировка серии спектров: выполняется нормировка спектров, что позволяет привести их к единому масштабу и сделать сопоставимыми между

собой. Также на этом этапе определяются параметры референтного спектра, который служит основой для сравнения и анализа остальных спектров.

4. Выделение фона: анализируются спектры ДУАЛ для определения функции фона и его последующего вычитания из спектров. Это позволяет очистить спектры от помех и шумов, повышая тем самым точность анализа.

5. Автоматическое определение конфигурации параметров: определяются границы расчета параметров ДУАЛ для референтного ненормированного спектра. Это позволяет настроить алгоритм обработки под конкретные условия эксперимента и требования к точности результатов.

6. Оценка ошибок: определяются погрешности для каждого параметра спектров ДУАЛ. Это дает возможность оценить точность и надежность полученных результатов, а также выявить возможные источники ошибок.

Каждый из этих этапов играет важную роль в процессе обработки спектров, обеспечивая высокую точность и достоверность результатов анализа. Этапы реализации алгоритма включают следующее:

1. В ходе эксперимента система управления спектрометром ДУАЛ генерирует последовательность файлов в формате .csv, содержащих энергетический γ -спектр в диапазоне от 0,1 до 1800 кэВ. Каждый файл .csv содержит информацию о распределении интенсивности по каналам за определенный временной интервал, соответствующий установленной продолжительности экспозиции (не превышающей 5 минут). Поскольку в результате аннигиляции электрона и позитрона образуются два высокоэнергетических кванта с энергией 511 кэВ, диапазон для последующей обработки может быть ограничен (460-560) кэВ, что эквивалентно примерно 420 каналам. Блок-схема данного этапа представлена на рисунке 27.

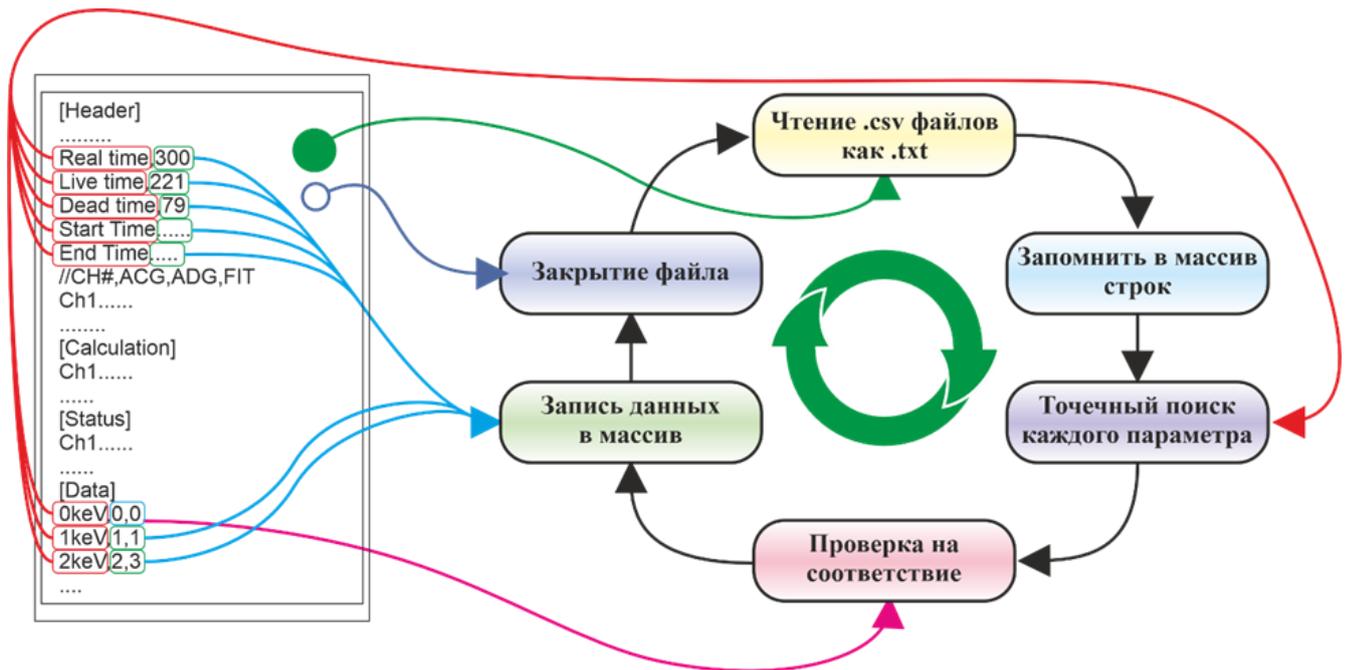


Рисунок 27 – Алгоритм обработки серии спектров ДУАЛ, полученных в *in situ* экспериментах

2. Временная экспозиция определяется как интервал времени, в течение которого собираются данные. Если эксперимент длился 30 часов с временной экспозицией 5 минут, то формируется порядка 360 файлов .csv. Каждый файл содержит распределение интенсивности γ -излучения различной энергии за 5 минут, что дает 360 экспериментальных значений для построения графиков зависимости параметров S и W от времени.

3. Суть нормировки данных заключается в определении референтного значения, которое выступает в роли стандартного среди всех спектров в серии. Перед проведением нормировки необходимо вычесть интенсивность каждого предыдущего спектра из интенсивности текущего:

$$\begin{aligned} Data[1,j] &= Data[1,j] \\ Data[i,j] &= Data[i,j] - Data[i-1,j] \end{aligned} \quad (12)$$

Последующая нормировка заключается в достижении одинаковой суммы интенсивностей для всех серий спектров, принимая сумму интенсивностей первого спектра в качестве начальной. По результатам нормировки строится график

зависимости интенсивностей относительно каналов, и референтный спектр определяется как срединный спектр на графике (рисунок 28).

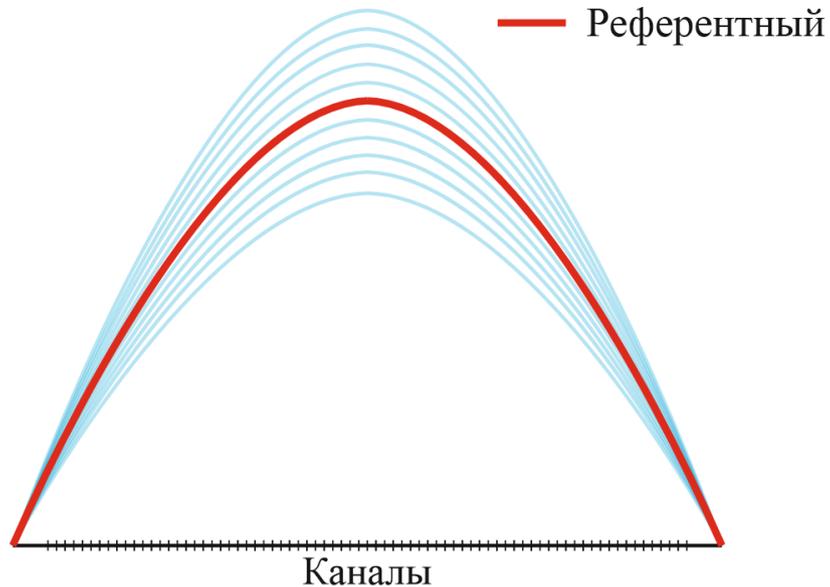


Рисунок 28 – Определение референтного спектра в серии

Параметры референтного нормированного спектра используются при дальнейшей обработке спектров в серии.

4. Существенное накопление фоновых сигналов в процессе проведения экспериментов представляет собой одну из ключевых проблем исследования. Это связано с тем, что детекторы, помимо аннигиляционного γ -излучения, регистрируют также естественный фон и фон от исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т. Точное определение фона является важным аспектом в получении качественных данных. Для этого в каждом спектре из серии выделяются участки b1, b2 и dA, как показано на рисунке 29.

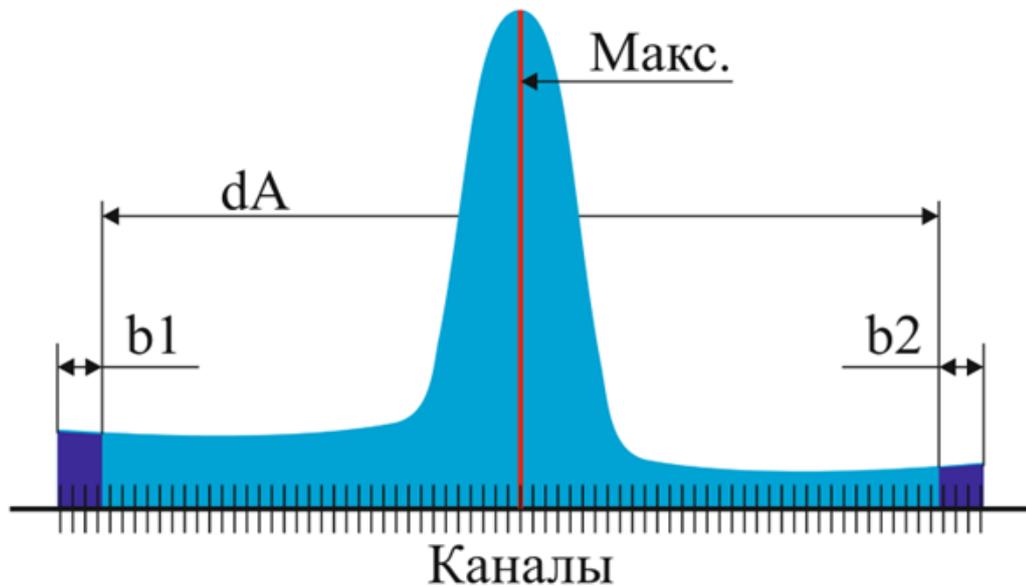


Рисунок 29 – Определение вспомогательных участков для оценки фона

Сумма интенсивностей на указанных участках позволяет определить фон с использованием следующей формулы:

$$Background[i, j] = b1 + (b2 - b1) \cdot \frac{A}{dA}, \quad (13)$$

где A – интенсивность в канале i .

Интенсивность фона каждого канала спектра определяется по отдельности. Полученный фон вычитается из основного спектра. Последующая обработка осуществляется для соответствующих фон-скорректированных спектров (рисунок 30).

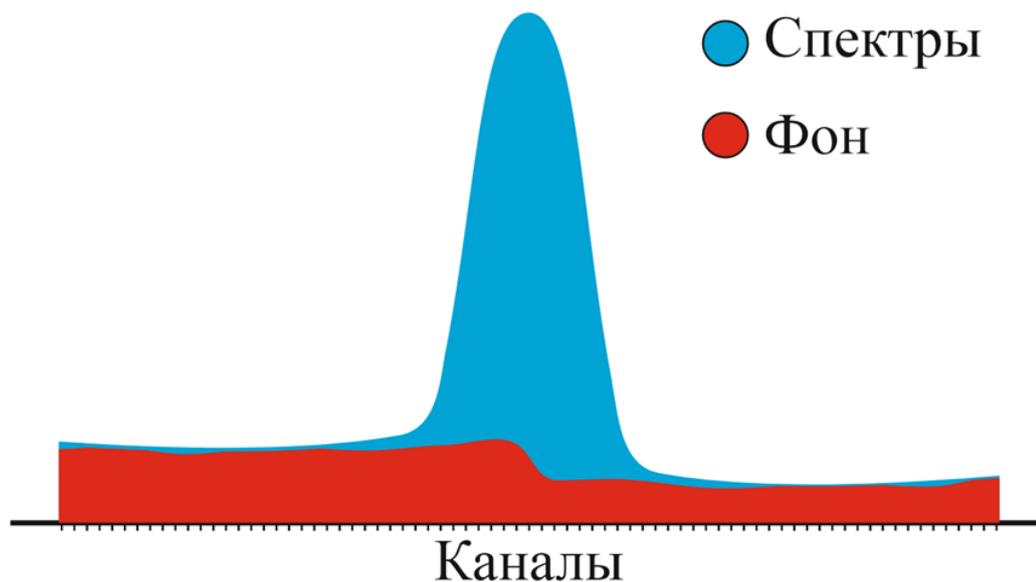


Рисунок 30 – Определение фона и коррекция основного спектра

Формула для вычитания фона из основного спектра имеет следующий вид:

$$Data[i, j] = Data[i, j] - Background[i, j]. \quad (14)$$

5. Определение конфигурации включает поиск оптимальных параметров ширины каналов для S и W параметров (рисунок 31).

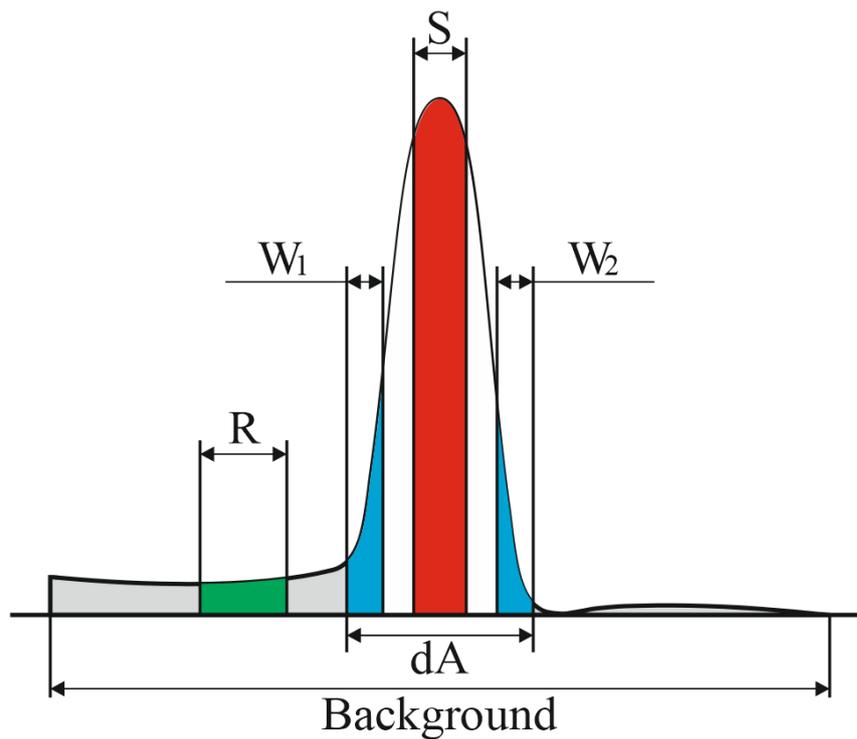


Рисунок 31 – Определение ширины каналов для определения параметров ДУАЛ

Формулы для определения параметров формы ДУАЛ:

$$S = S_{Area} / dA, \quad (15)$$

$$W = (W_{1(Area)} + W_{2(Area)}) / dA. \quad (16)$$

Определение и физический смысл параметров S , W , dA и R следующие:

- параметр S определяется как отношение площади под центральной частью линии 511 кэВ к общей площади данного пика. Этот параметр характеризует аннигиляцию позитрон-электронных пар с малым импульсом, происходящую главным образом в открытых объемных дефектах в кристаллической структуре. Более высокое значение данного параметра отражает увеличение свободного объема за счет увеличения размеров дефектов либо их концентрации;
- параметр W определяется как отношение площади под крыльями аннигиляционного пика к общей площади и характеризует вероятность аннигиляции позитронов с полуостовными и остовными электронами, что в свою очередь определяет химическое окружение в месте аннигиляции;

- dA представляет собой сумму интенсивностей, начиная от границы определения W параметра слева и заканчивая правой границей определения W параметра справа. Данный параметр необходим для корректного расчета погрешностей в серии спектров;

- параметр R характеризует вероятность трехфотонной аннигиляции орто-позитрония и рассчитывается как отношение общего количества отсчетов в области между краем комптоновского рассеяния и аннигиляционным пиком к общей площади аннигиляционного пика.

Границы определения параметров ДУАЛ настраиваются так, чтобы получить значение параметра $S \sim 0,5$ и $W \sim 0,03$ для референтного спектра. Затем эти параметры применяются ко всем спектрам в серии в процессе их обработки.

6. Определение погрешности параметров S и W необходимо для оценки степени неопределенности или вариабельности этих параметров в рамках проводимого *in situ* эксперимента. Погрешность предоставляет информацию о том, насколько измеренные значения S и W могут отклоняться от их истинных значений в процессе *in situ* анализа. Для определения фона применяется гауссовский фильтр к фон-скорректированным спектрам серии:

$$Gauss_{dist}[i, j] = \frac{1}{\sigma_{Data} \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{Data[i, j] - \mu_{Data}}{\sigma_{Data}} \right)^2} \quad (17)$$

Применение гауссовского фильтра контролируется критерием согласия Пирсона (χ -квадрат), который определяется следующим образом:

$$\chi^2 = \frac{(Gauss_{dist}[i, j] - [i, j])^2}{[i, j] \cdot [i, max - 3]} \quad (18)$$

Погрешности для параметров S и W вычисляются с использованием формул:

$$S_{Error} = \frac{\chi^2_{S(Area)}}{X^2_{dA(Area)}} \quad (19)$$

$$W_{Error} = \frac{\chi^2_{W(Areas)}}{\chi^2_{dA(Area)}} \quad (20)$$

В ходе эксперимента *in situ* в память программного обеспечения непрерывно загружаются все необходимые файлы. По окончании эксперимента осуществляется коррекция энергетического диапазона анализа аннигиляционной линии (в пределах от 400 до 600 кэВ) и временных интервалов (рисунок 32). Прецизионные алгоритмы позволяют добиться точной и оперативной обработки данных.

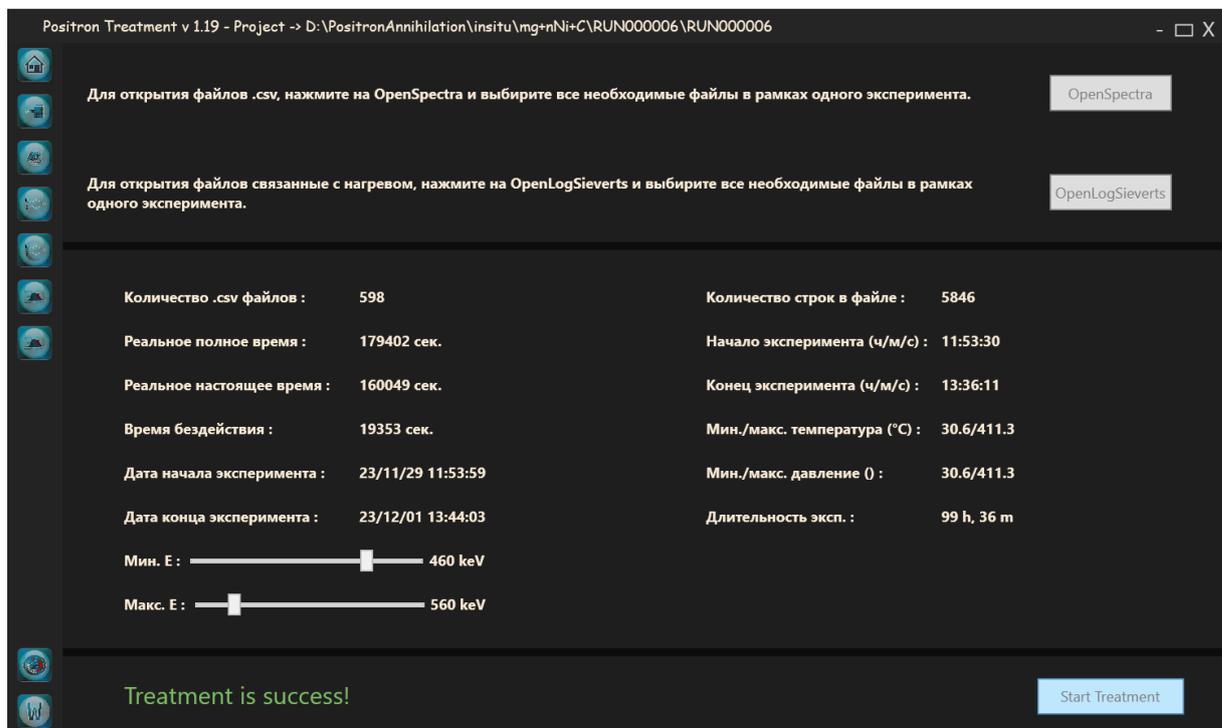


Рисунок 32 – Управляющие параметры программного обеспечения «РТ» для обработки данных *in situ* ДУАЛ

После этого проводится предварительное построение спектров *in situ* ДУАЛ в зависимости от времени эксперимента. Более того, имеется возможность сопоставить изменения параметров с результатами нормировок, температурой и давлением в экспериментальной камере, как показано на рисунке 33.

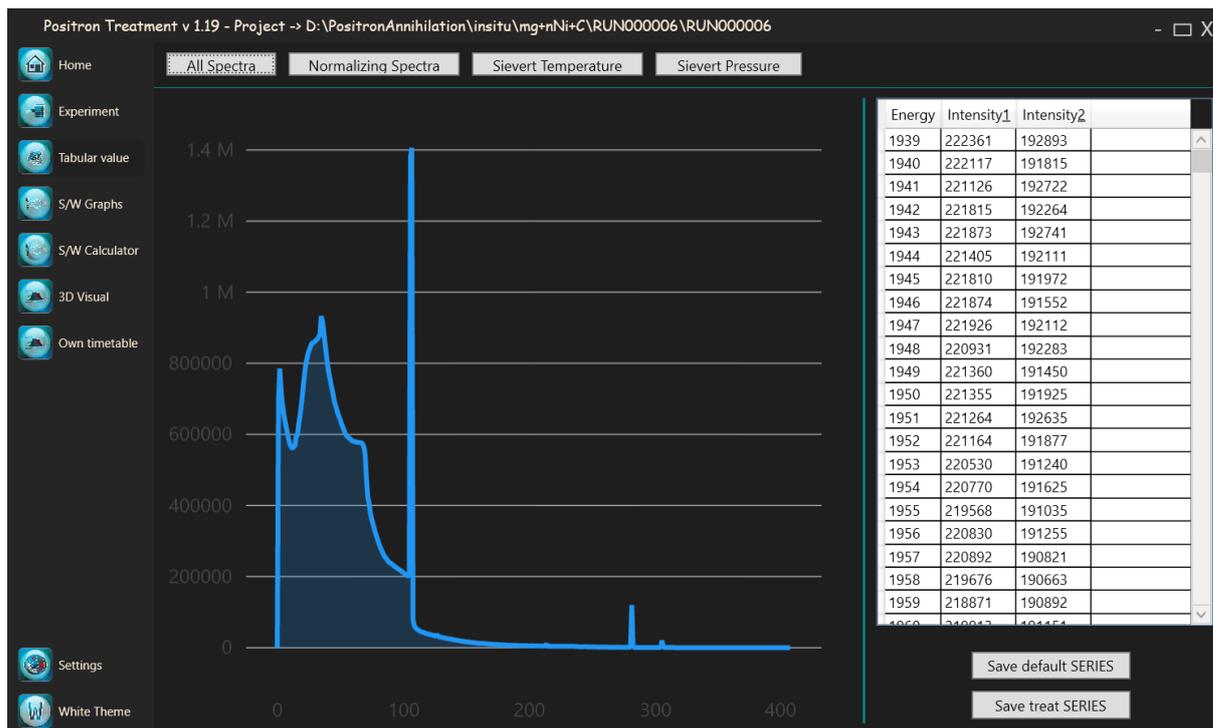


Рисунок 33 – Исходные данные программного обеспечения «РТ» для обработки in situ ДУАЛ

Раздел с табличными данными позволяет провести проверку и корректировку промежуточных результатов, а также построить и сохранить все необходимые данные (рисунок 34). После этого выполняется окончательная обработка и построение спектров in situ ДУАЛ в зависимости от времени эксперимента, а также временных зависимостей параметров $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$.

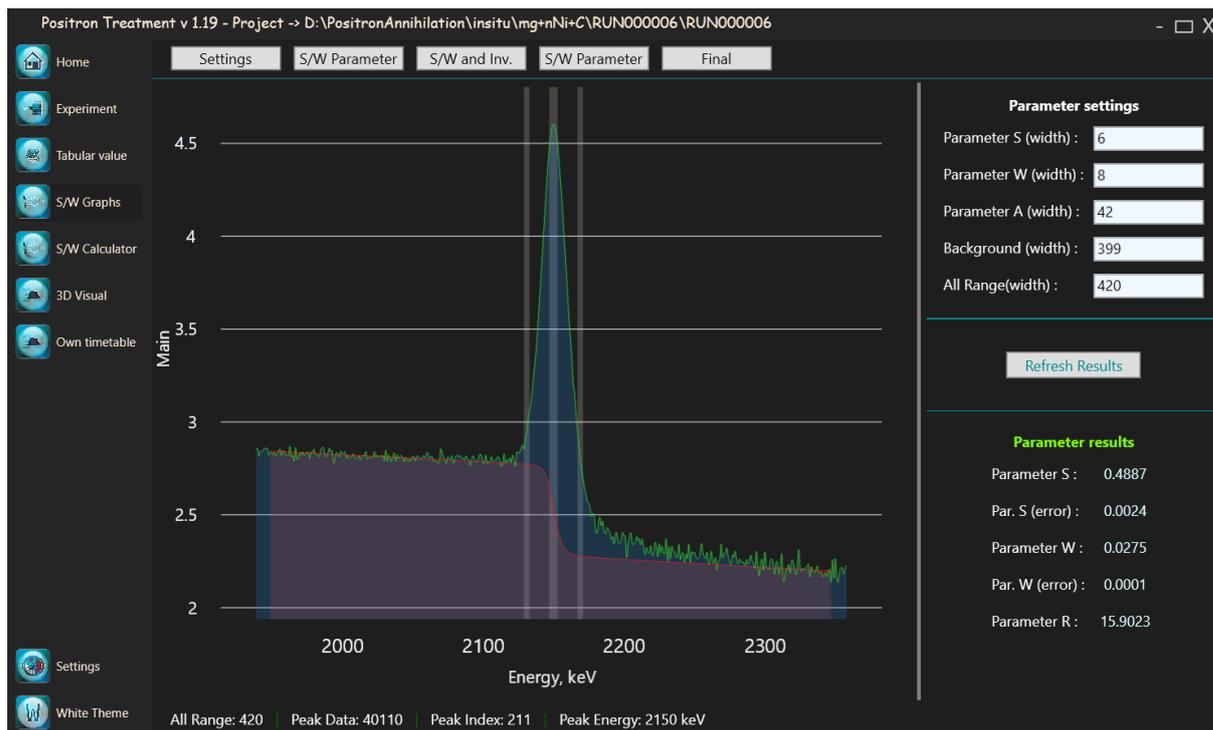


Рисунок 34 – Определение условий расчета S и W параметров в программном обеспечении «РТ» для обработки *in situ* ДУАЛ

В разделе «S/W Graphs» имеются несколько вкладок: «Настройка», «Параметры S/W», «S/W и среда», «Настройка S/W параметров с учетом параметров среды» и «Итоговые результаты». В «Настройке» (Settings) можно вручную задать конфигурацию для определения параметров S и W, если автоматическая обработка некорректна. В «Параметрах S/W» представлен график зависимости параметров S и W от времени, полученный при установленной конфигурации. В «S/W и среда» показаны итоговые зависимости параметров S, W, R и T от времени (рисунок 35).

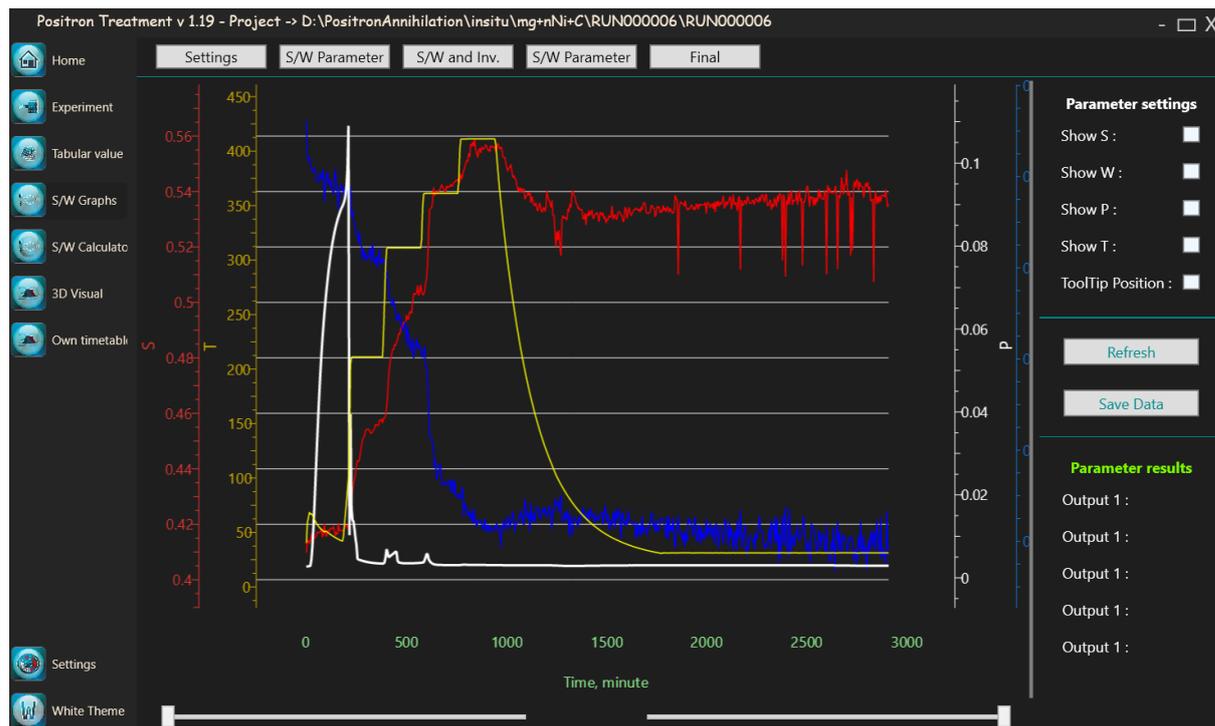


Рисунок 35 – Результирующие данные в программном обеспечении «РТ» для обработки *in situ* ДУАЛ

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 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 структурные особенности.

2.3. Апробация комплекса для *in situ* и *ex situ* контроля и анализа дефектов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях

Для апробации возможностей *ex situ* и *in situ* анализа разработанного комплекса проведено экспериментальное исследование дефектной структуры порошка магния МПФ-4 при термическом и водородном воздействии [117]. Результаты *ex situ* анализа временного и импульсного распределений аннигиляции позитронов в порошке магния в зависимости от температуры изохронного вакуумного отжига представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты анализа временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в порошке магния в зависимости от температуры вакуумного отжига

T, °C	$\tau_A, \pm 1$ пс	$\tau_B, \pm 1$ пс	$\tau_C, \pm 0,02$ нс	$\tau_F, \pm 1$ пс	$k_A, \pm 0,01$ нс ⁻¹	$k_B, \pm 0,01$ нс ⁻¹	$k_C, \pm 0,01$ нс ⁻¹	$I_A, \%$	$I_B, \%$	$I_C, \%$	$\tau_{avg}, \pm 1$ пс	S, $\pm 0,0002$	W, $\pm 0,00005$
25	232	392	2,4	226	9,26	0,92	0,94	82,5	7,1	6,2	371	0,4451	0,02354
50					8,74	0,66	0,82	84,7	5,4	5,7	359	0,4307	0,02433
100					8,19	0,70	0,79	83,6	6,1	5,8	360	0,4461	0,02601
150					6,86	0,45	0,66	84,9	4,6	5,5	352	0,4351	0,02662
200					6,72	0,55	0,70	83,2	5,6	5,9	360	0,4548	0,02611
250					6,08	0,28	0,59	86,1	3,2	5,4	346	0,4277	0,02708
300					6,89	0,38	0,73	85,0	3,9	6,1	362	0,4648	0,02597
350					3,4	0,53	0,61	73,2	8,3	7,1	386	0,4746	0,02436
400					3,04	0,22	0,43	70,0	3,9	5,6	349	0,4042	0,02489

Из таблицы 5 видно, что все спектры времени жизни хорошо разлагаются на четыре экспоненциальные компоненты, связанные с аннигиляцией позитронов в различных состояниях в магниевом порошке. Компонента с наименьшим временем жизни $\tau_F = (226 \pm 1)$ пс соответствует аннигиляции позитронов в бездефектной

решетке магния [124–127]. Вторая компонента со временем жизни $\tau_A = (232 \pm 1)$ пс значительно ниже значений, характерных для моновакансий (253 пс [125,128]) и дислокаций $((244 \pm 4)$ пс [129,130]). Данная компонента связана с деформационными дефектами (дислокации, связанные с двойниковыми границами [130]), которые характерны для измельченных порошков. Кроме того, во всех спектрах выделяются две долгоживущие компоненты: $\tau_B = (392 \pm 2)$ пс и $\tau_C = (2,4 \pm 0,02)$ нс. Первая, связана с аннигиляцией позитронов, захваченных поверхностью порошкового материала. Позитроны термализуются в порошке и диффундируют к поверхности отдельной частицы порошка. В этом случае время жизни обычно значительно увеличивается по сравнению с аннигиляцией позитронов в бездефектной решетке исследуемого материала [23]. Компонента со временем жизни $\tau_C = (2,4 \pm 0,02)$ нс связана с аннигиляцией ортопозитрония, локализованного в нанопорах или в пространстве между частицами. Отжиг до 300°C не приводит к заметным изменениям параметров ВРАП. Дальнейшее повышение температуры выше 300°C приводит в основном к отжигу дефектов дислокационного типа, что хорошо согласуется с результатами изменения параметров ДУАЛ (S, W) и относительных кривых СДУАЛ (рисунок 36).

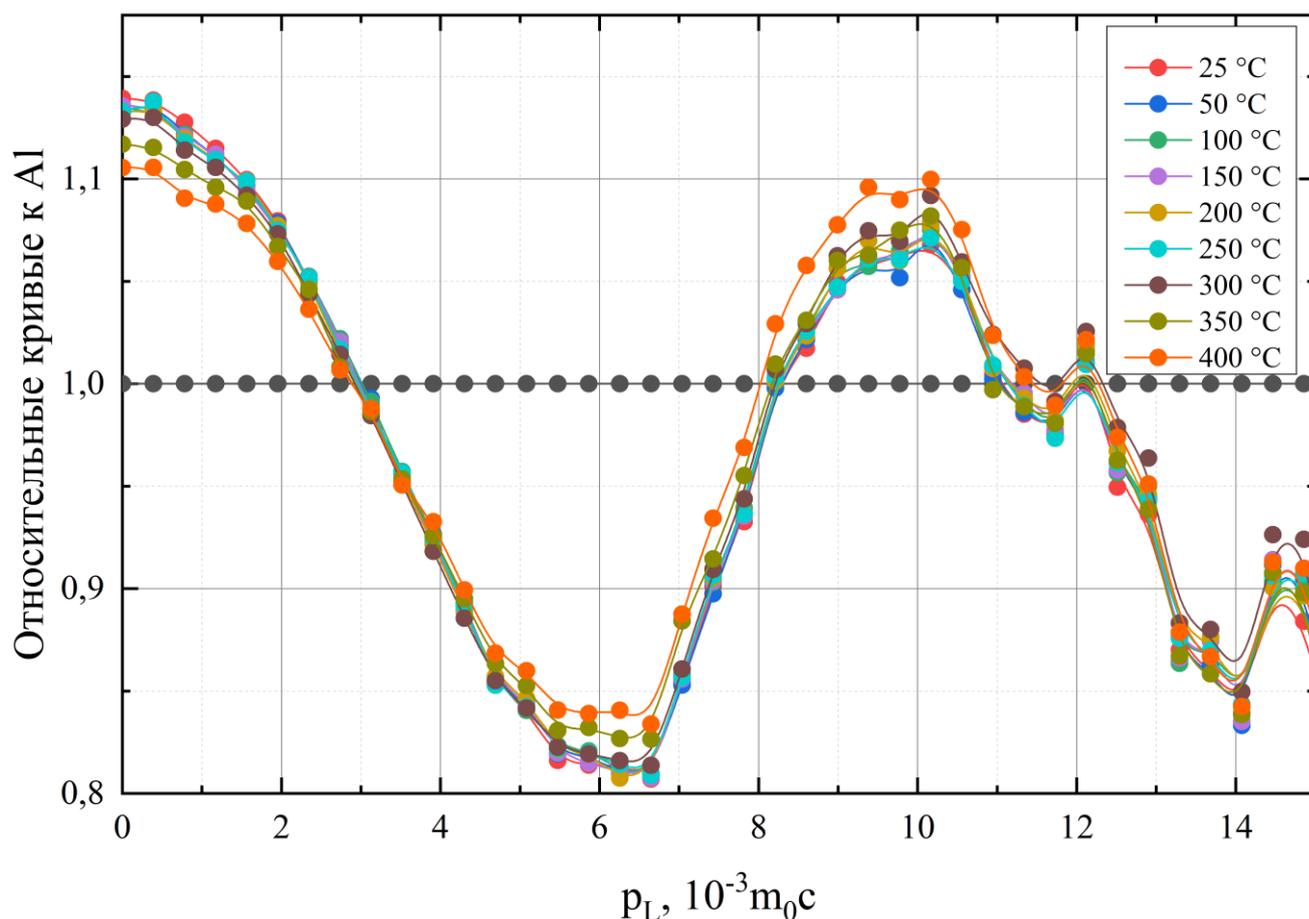
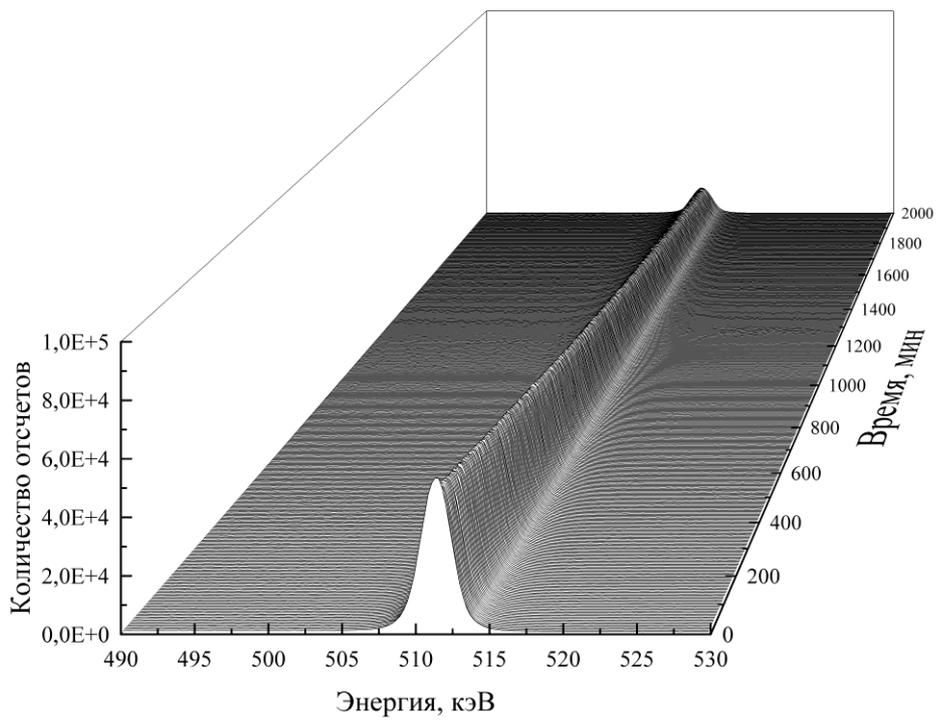
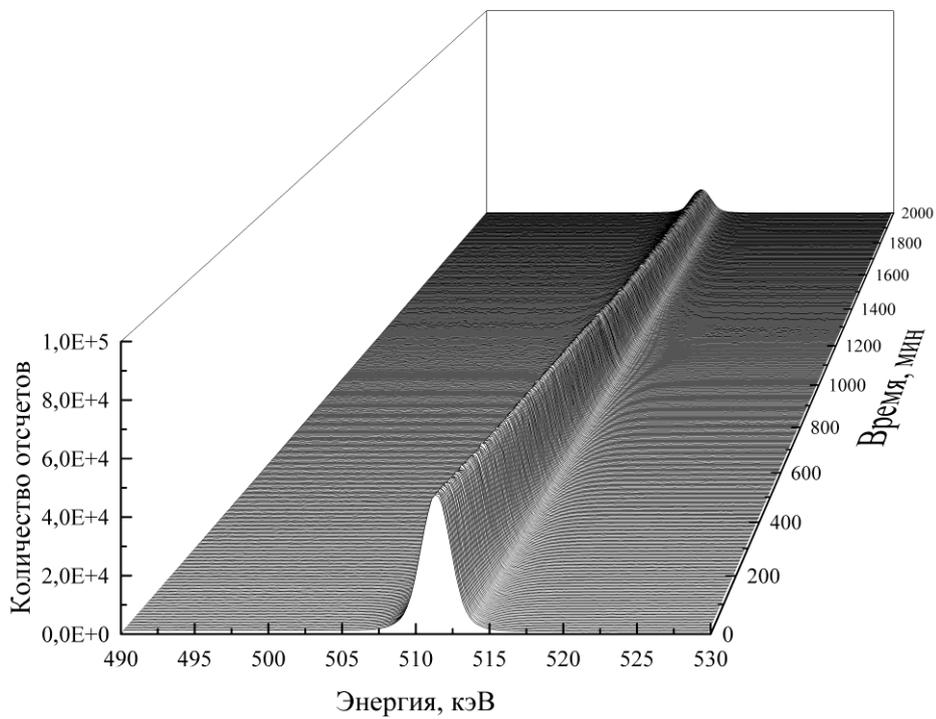


Рисунок 36 – Относительные кривые СДУАЛ к Al для порошка магния после вакуумного отжига при различных температурах

Результаты анализа *ex situ* показывают, что при нагреве порошка магния до 400 °C происходит лишь частичное устранение дислокационных и вакансионных дефектов из-за низкой скорости диффузионных процессов в данном материале. Дальнейший анализ *in situ* проводился при ступенчатом нагреве с выдержкой при каждой температуре в течение 180 минут. Таким образом, суммарное время выдержки при температуре выше 300 °C составляло около 1100 минут. Спектры *in situ* ДУАЛ для порошка Mg после изохронного отжига при выдержке в вакууме при комнатной температуре и при нагреве представлены на рисунке 37.



(а)

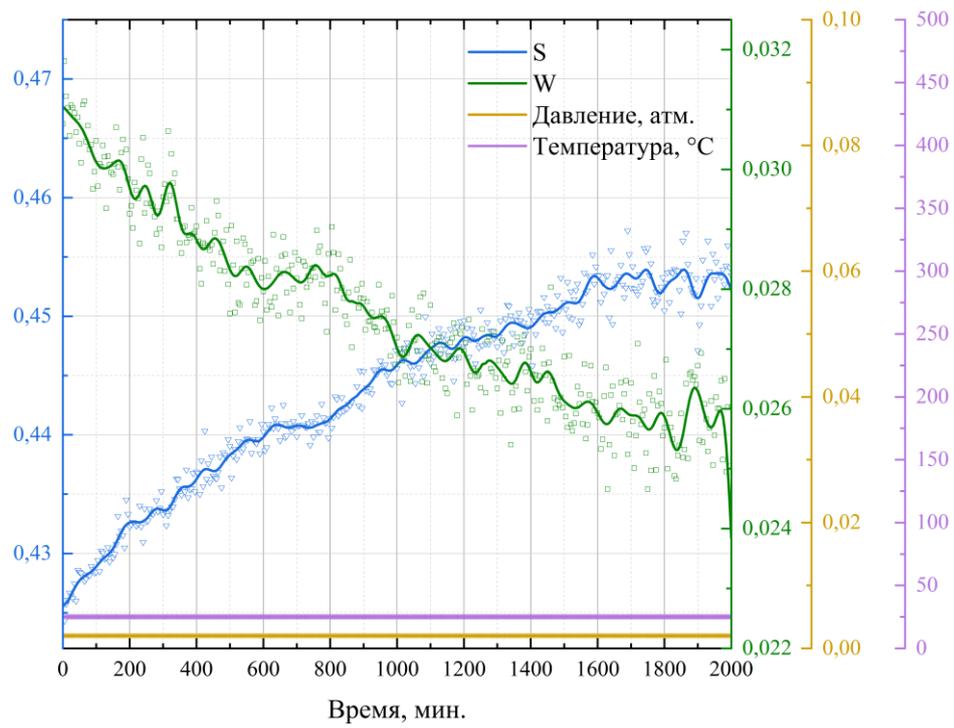


(б)

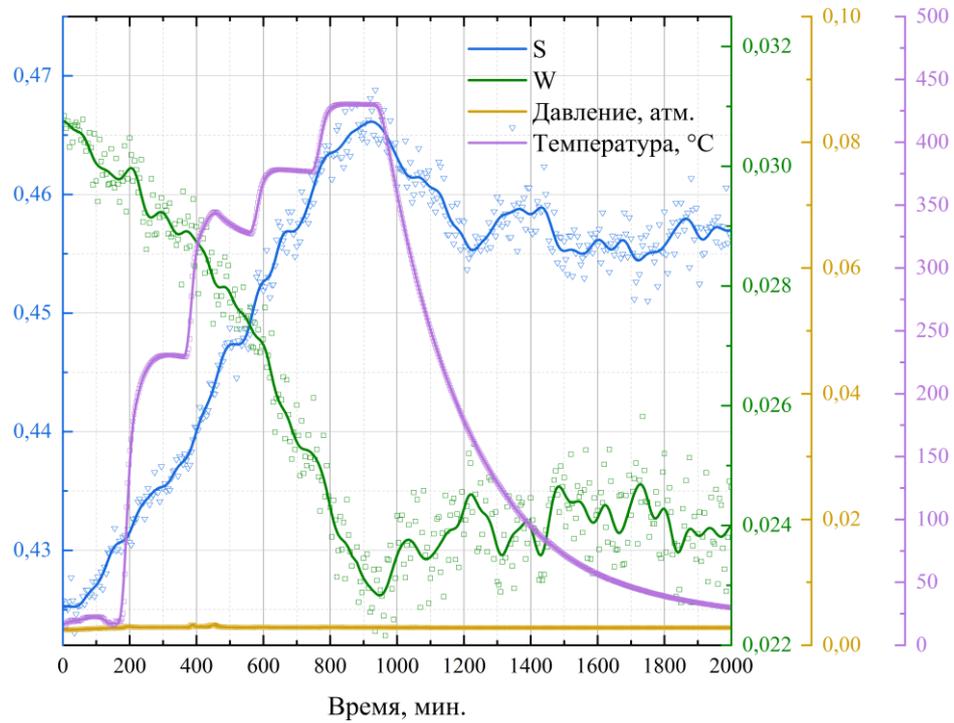
Рисунок 37 – Спектры in situ ДУАЛ для Mg при выдержке в вакууме при комнатной температуре (а) и при нагреве (б)

Уменьшение количества отсчетов в спектрах со временем при выдержке в вакууме связано с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu . Активность данного изотопа значительно уменьшается в течение эксперимента из-за его короткого периода полураспада. В результате эффективность регистрации аннигиляционного излучения изменяется в процессе эксперимента из-за стабилизации загрузки детектора. Нагрев порошка магния в вакууме, сопровождается уширением линий ДУАЛ в процессе нагрева и незначительным уменьшением их полуширины на полувысоте при охлаждении. Данные изменения связаны с генерацией термических вакансий и отжигом дефектов на фоне изменения активности источника. Зависимости аннигиляционных и термодинамических характеристик порошка магния в процессе выдержки и нагреве в вакууме от времени представлены на рисунке 38.

Из зависимостей $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$, видно, что выдержка в вакууме при комнатной температуре для порошков Mg вызывает постепенный рост параметра S и уменьшение параметра W , причем обратно пропорциональным образом. Обычно подобные изменения ($S \uparrow W \downarrow$) связаны с увеличением свободного объема (например, за счет увеличения размеров или концентрации дефектов вакансионного типа), что увеличивает вероятность аннигиляции позитронов с свободными электронами. Однако при *in situ* анализе с использованием изотопа ^{64}Cu необходимо учитывать также изменение формы аннигиляционной линии при снижении активности источника. Когда загрузка детектора стабилизируется, аннигиляционная линия сужается, что приводит к увеличению параметра S и уменьшению параметра W . При этом снижение активности источника также приводит к уменьшению числа зарегистрированных событий в единичном спектре ДУАЛ, что также влияет на изменения формы. Исходя из зависимостей $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$, процесс нагрева порошка магния в вакууме охватывает три стадии: (0-400), (400-920) и (920-2000) минут. На первых двух стадиях наблюдается рост значений параметра S с течением времени (при этом параметр W уменьшается), в то время как на третьей стадии происходят обратные изменения.



(а)



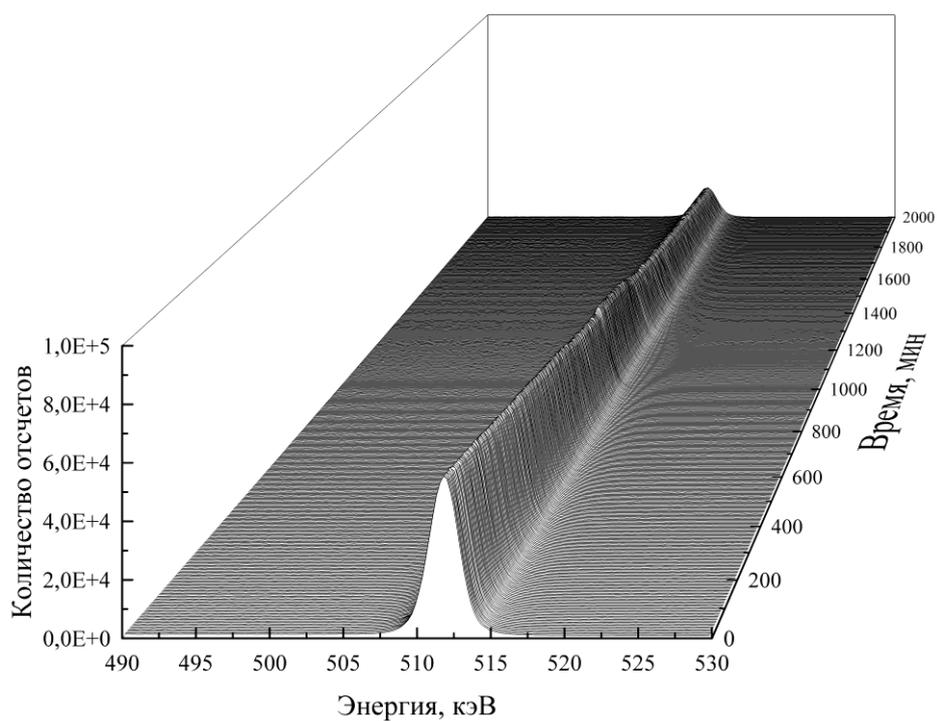
(б)

Рисунок 38 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ для Mg при выдержке в вакууме при комнатной температуре (а) и при нагреве (б)

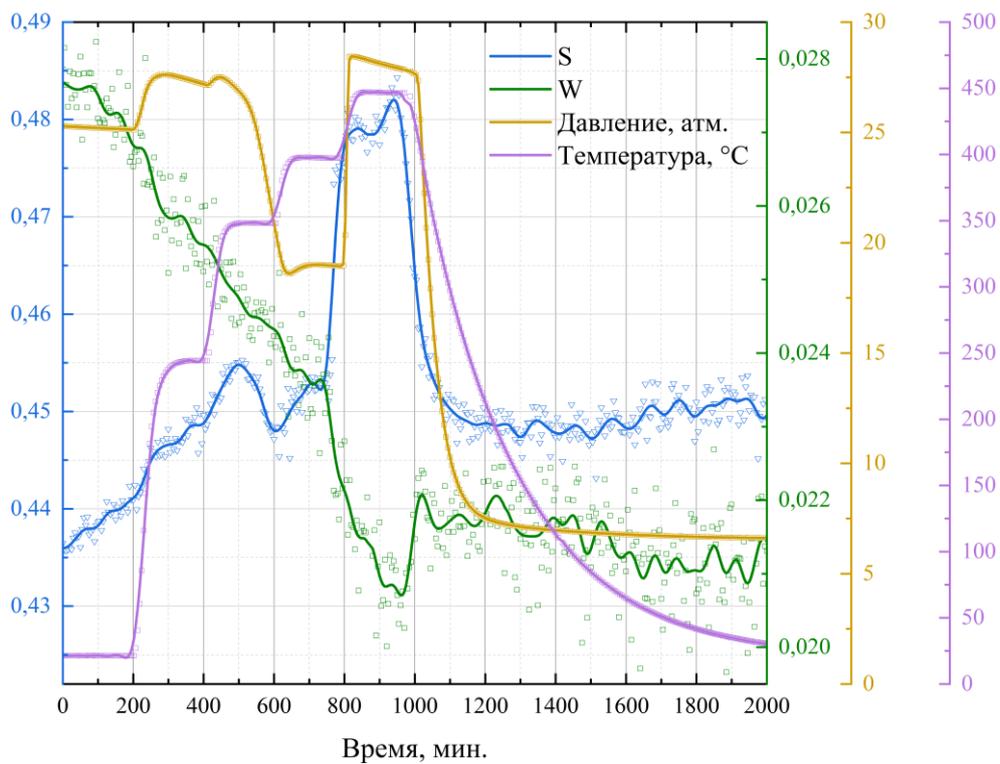
Изменения параметров ДУАЛ на первой стадии (0-400) минут в основном связаны с изменением активности источника позитронов, в то время как на второй стадии (400-920) минут происходит формирование термических вакансий. На третьей стадии (920-2000) минут происходит отжиг дислокационных и вакансионных дефектов, а материал охлаждается до комнатной температуры в вакууме. В процессе ступенчатого нагрева порошка магния в вакууме в диапазоне от 180 до 320 °С появляются три низкотемпературных пика на кривой изменения давления. Низкотемпературные пики связаны с высвобождением остаточной атмосферы, с которой порошок магния контактировал в течение короткого времени при загрузке в экспериментальную камеру.

Анализ *ex situ* показал, что после *in situ* анализа при ступенчатом нагреве в вакууме в спектрах ВРАП четко выделяются четыре временные компоненты: $\tau_F = (223 \pm 1)$ пс, $\tau_A = (239 \pm 2)$ пс, $\tau_B = (381 \pm 3)$ пс и $\tau_C = (2,1 \pm 0,02)$ нс. Эти значения в целом хорошо совпадают с полученными при изохронном отжиге. Наблюдается незначительное уменьшение временных компонент τ_F , τ_B и τ_C , и увеличение τ_A , что сопровождается существенным перераспределением интенсивностей этих компонент. Интенсивности I_B и I_C несколько снижаются до 2,9 % и 3,5 %, соответственно, что в основном обусловлено началом спекания порошка. Наиболее значительные изменения касаются интенсивности I_A , которая уменьшается с 70,0 % до 24,5 %, а также параметров S (до $0,3387 \pm 0,0002$) и W (до $0,02327 \pm 0,00005$), что связано с отжигом деформационных дефектов. Ступенчатый нагрев до 400 С отожженного порошка магния после изохронного отжига приводит к восстановлению структуры и частичному спеканию порошка. Это увеличивает вероятность аннигиляции позитронов из делокализованного состояния в кристаллической решетке Mg.

Далее проведен ступенчатый нагрев порошка магния в среде водорода при начальном давлении в камере 25 атмосфер по аналогичному профилю. Спектры *in situ* ДУАЛ, а также зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ представлены на рисунке 39.



(а)



(б)

Рисунок 39 – Спектры *in situ* ДУАЛ (а), и зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ для Mg при нагреве в среде водорода (б)

Спектры *in situ* ДУАЛ для порошка магния при нагреве в среде водорода демонстрируют значительные различия в паттернах изменения формы аннигиляционной линии по сравнению с нагревом в вакууме. Из рисунка 39 видно, что нагрев порошка магния в среде водорода вызывает значительные и взаимосвязанные изменения термодинамических характеристик и параметров ДУАЛ. Введение 25 атмосфер водорода в камеру при комнатной температуре не влияет на параметры ДУАЛ, чье поведение в основном обусловлено уменьшением активности источника позитронов. Нагрев до 340 °С, повышает давление в камере до 27 атмосфер, но не вызывает интенсивного поглощения водорода порошком магния; наблюдается рост параметра S и снижение параметра W. Это указывает на то, что позитроны в основном аннигилируют в дефектах вакансионного типа в порошке магния. При нагреве выше 350 °С начинается процесс сорбции водорода и скорость сорбции в разных временных интервалах (450-520 и 520-630 минут) различается. Параметр S растет в первом временном интервале при уменьшении параметра W, а во втором временном интервале он снижается. От 450 до 520 минут происходит накопление водород-индуцированных дефектов, а затем образование гидридов. При постоянной температуре около 400 °С давление стабилизируется, но параметр S все равно увеличивается, что связано с интенсивной диффузией водорода в материале и накоплением водород-индуцированных дефектов. Нагрев до 450 °С сопровождается значительным повышением давления в камере и параметр S скачкообразно увеличивается на 4 %. Выдержка при этой температуре практически не влияет на остальные параметры. Давление водорода в камере снижается до 6,5 атмосфер при охлаждении, происходит основной этап фазового превращения $Mg \rightarrow MgH_2$. Согласно данным, полученным методом плавления в атмосфере аргона, содержание водорода в полученном гидриде магния составляет $(6,3 \pm 0,4)$ мас.%. Учитывая, что теоретическое содержание водорода в гидриде магния составляет 7,67 мас.%, можно сделать вывод, что в результате насыщения существенная часть магния перешла в фазу β - MgH_2 .

Исходя из данных *ex situ* анализа импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов, для порошка наводороженного магния характерен практически насыщенный захват. Компоненты времени жизни распределены следующим образом: $\tau_A = (230 \pm 1)$ пс (95,6 %), $\tau_B = (515 \pm 20)$ пс (2,8 %), $\tau_C = (2,1 \pm 0,1)$ нс (0,7 %), $\tau_F = (219 \pm 1)$ пс. Короткоживущая компонента $\tau_A = (230 \pm 1)$ пс несколько выше значений, рассчитанных непосредственно для гидрида магния $\tau_{MgH_2} = (220 \pm 1)$ пс [124,131], но значительно ниже значений, характерных для дефектов вакансионного типа в этом материале $\tau_{V(MgH_2)} = (245 \pm 6)$ пс [124], что обусловлено смешанным состоянием. Долгоживущие компоненты $\tau_B = (515 \pm 20)$ пс и $\tau_C = (2,1 \pm 0,1)$ нс также связаны с аннигиляцией позитронов на поверхности порошка и в нанопорах, соответственно. В наводороженном порошке интенсивность данных компонент значительно снижена по сравнению с порошком магния. Заметные изменения в порошке магния до и после гидрирования наблюдаются на относительных кривых СДУАЛ (рисунок 40) и параметрах ДУАЛ, которые после нагрева в среде водорода составляли $S = (0,3239 \pm 0,0002)$ и $W = (0,02964 \pm 0,00005)$.

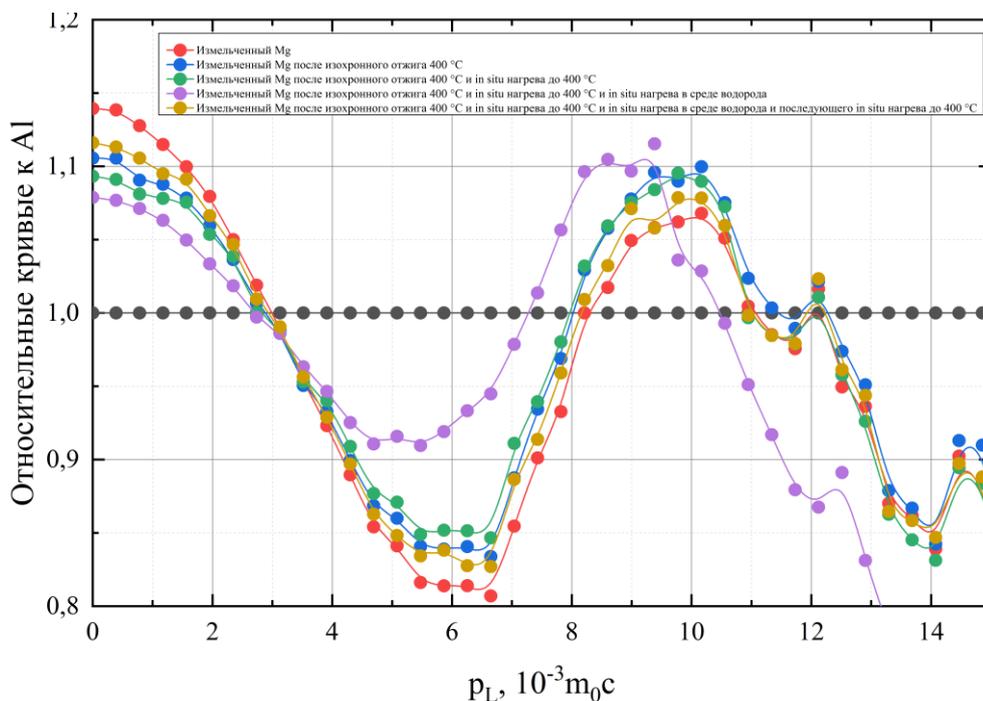


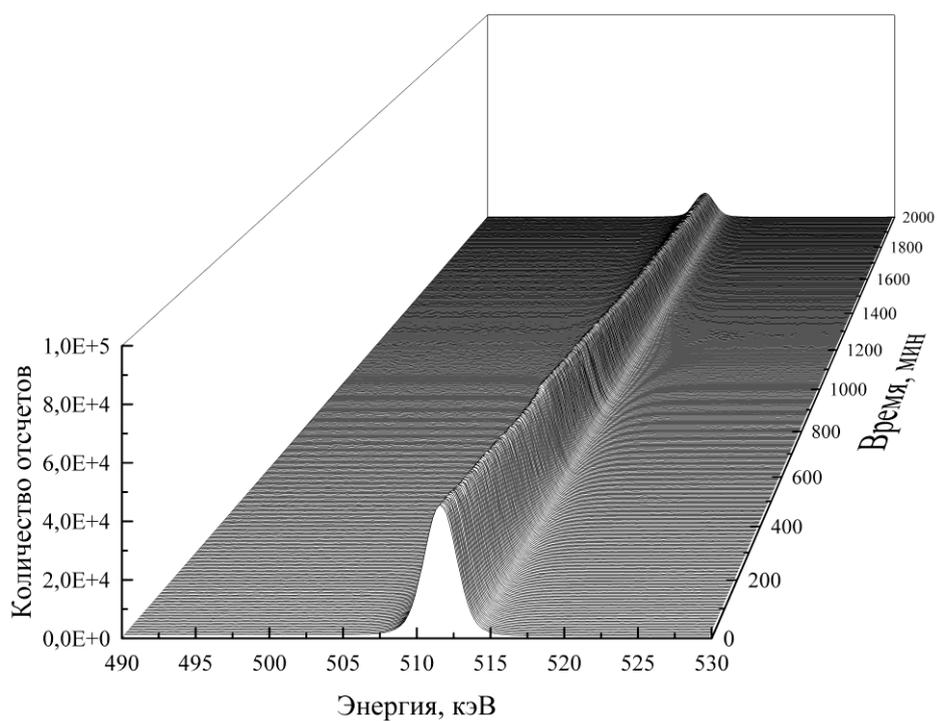
Рисунок 40 – Относительные кривые СДУАЛ к Al для порошка магния до и после отжига, а также после наводороживания и последующего отжига

Исходный порошок магния показывает начальное значение около 1,13, после чего кривая постепенно снижается до 0,8 при $r_L = 6 \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$. Затем кривая начинает возрастать и достигает максимума около 1,06 при $r_L \approx 10 \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$, после чего снова снижается. Данная кривая демонстрирует типичное поведение позитронов в измельченном порошке магния. Линия магния после изохронного отжига при 400°C также начинается со значения около 1,10. Профиль данной кривой схож с кривой измельченного магния, но с более выраженными изменениями в низко- и высокоимпульсной области. Наблюдается спад $r_L = (0,1 - 4) \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$, затем подъем до 1,1 при $r_L = (4 - 11) \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$. Это указывает на микроструктурные изменения в порошке магния после термической обработки, связанные с частичным отжигом деформационных дефектов. После последующего *in situ* анализа данного порошка при выдержке в вакууме при комнатной температуре и при ступенчатом нагреве в вакууме за счет длительной выдержки при температуре выше 300°C наблюдается дальнейший отжиг деформационных дефектов, что отражается в уменьшении вероятности аннигиляции позитронов со свободными электронами и повышении вероятности аннигиляции с полуостовными и остовными. Кривая для порошка после *in situ* нагрева в среде водорода значительно отличается от кривых магния до и после отжигов. Изначально имеется сдвиг по вертикальной оси от значений порядка 1,08 до 0,9 при $r_L \approx 5,5 \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$, затем резкое возрастание до 1,11 при $r_L \approx (8 - 10) \times 10^3 \text{ м}_0\text{с}$, после чего кривая вновь снижается. Данные изменения указывают на существенное изменение в электронной структуре магния (проводника) и гидрида магния (изолятора) в результате фазового превращения. Кроме того, при гидрировании накапливаются водород-индуцированные дефекты, которые также влияют на изменения относительных кривых.

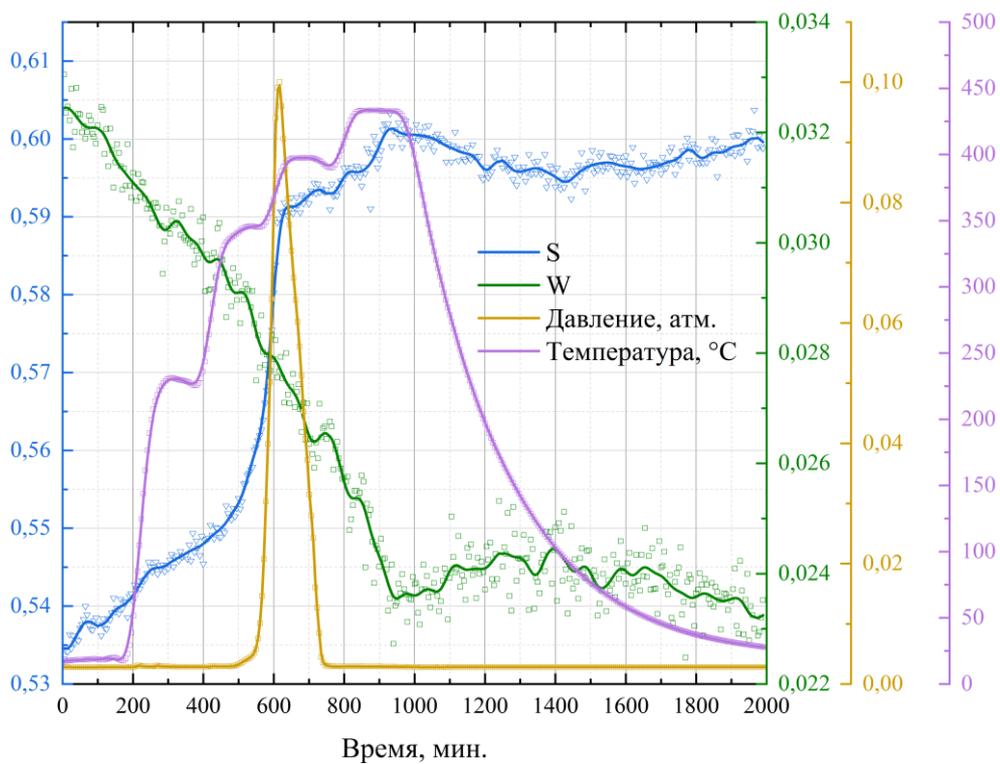
Далее проведен ступенчатый нагрев порошка магния после гидрирования в вакууме по аналогичному профилю. Спектры *in situ* ДУАЛ, а также зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ представлены на рисунке 41. Видно, что для гидрида магния в зависимостях $S(t)$, $W(t)$ и $P(t)$ характерно появление одного широкого и интенсивного асимметричного пика, связанного с выделением водорода в

интервале (555-750) минут, когда температура достигает (340-400) °С. Это сопровождается резким увеличением параметра S и постепенным снижением параметра W . Однако следует отметить, что значительные изменения параметров S и W наблюдаются намного раньше: рост параметра S и снижение параметра W начинается с первых минут эксперимента и продолжается в течение следующих 430 минут. При этом скорость изменения параметров ДУАЛ значительно возрастает после (430-555) минут, что соответствует температурному диапазону (305-340) °С. Обычно такие зависимости ($S \uparrow W \downarrow$) связаны с увеличением свободного объема (образование дефектов вакансионного типа), так как вероятность аннигиляции позитронов со свободными электронами увеличивается.

Следовательно, нагрев порошка гидрида магния в вакууме до 310 °С не вызывает значительных микроструктурных изменений. Параметр S увеличивается более заметно при повышении температуры в диапазоне (310-340) °С. Это может быть связано с образованием дефектов вакансионного типа или диссоциацией дефектов, связанных с водородом (дислокационно-водородные или вакансионно-водородные комплексы). Диссоциация дислокационно-водородных дефектов наиболее вероятна, так как энергия связи водорода для них значительно ниже, чем с вакансиями или другими дефектами. Однако десорбция водорода не происходит во время этих преобразований. В интервале времени от 550 до 675 минут, что соответствует температурному диапазону (342-397) °С, происходит резкий рост параметра S и падение параметра W . Эти изменения сопровождаются интенсивной десорбцией водорода. В этот интервал времени продолжается диссоциация дефектов, связанных с водородом, а также интенсивное разложение гидрида магния. В интервале времени от 670 до 750 минут десорбция водорода продолжается, температура остается постоянной (~400 °С), параметр S продолжает расти, а параметр W падать.



(а)



(б)

Рисунок 41 – Спектры *in situ* ДУАЛ (а), и зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ для гидрированного порошка Mg при нагреве в вакууме (б)

Преобладающий центр захвата позитронов различается в начале и в конце десорбции водорода. В целом, фазовое преобразование $MgH_2 \rightarrow Mg$ имеет определяющее значение, последующие изменения полностью происходят в решетке Mg и в основном обусловлены тепловым воздействием. Дальнейшее повышение температуры до 430 °С и выдержка не сопровождаются значительными изменениями экспериментальных значений. Охлаждение с 430 °С до комнатной температуры сначала сопровождается незначительным снижением параметра S с 1010 до 1400 минут и увеличением с 1400 до 2000 минут, что связано с отжигом дефектов дислокационного и вакансионного типа и изменением активности источника, соответственно.

Анализ временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в порошке MgH_{2-x} после высокотемпературного вакуумного отжига показывает, что значения параметров S и W, а также временные компоненты и их интенсивности не возвращаются к первоначальным значениям. В спектрах временного распределения аннигиляции позитронов изменяются временные компоненты и их интенсивности: $\tau_F = (225 \pm 2)$ пс ($I_F = 63,1\%$), $\tau_A = (248 \pm 2)$ пс ($I_A = 29,5\%$), $\tau_B = (428 \pm 3)$ пс ($I_B = 3,5\%$) и $\tau_C = (1,78 \pm 0,02)$ нс ($I_C = 3,9\%$). Значения $S = (0,3522 \pm 0,0002)$ и $W = (0,02297 \pm 0,00005)$ также изменяются. При этом кривая относительного изменения СДУАЛ возрастает в низкоэнергетической области и немного снижается в высокоимпульсной по сравнению с порошком магния до *in situ* нагрева в водороде и в вакууме (Рисунок 40 40).

Данное исследование продемонстрировало экспериментальные возможности разработанного комплекса при *in situ* и *ex situ* анализе металлических материалов при термических и водородных воздействиях, а также чувствительность параметров электрон-позитронной аннигиляции к изменению электронной и дефектной структуры, в том числе при фазовых превращениях. Показано, что дефектная структура порошков Mg и MgH_2 существенно различается после дегидрирования из-за накопления необратимых дефектов, индуцированных водородом.

2.4. Применение разработанного аппаратно-программного комплекса для *in situ* контроля и анализа дефектов при термических и водородных воздействиях

Проведено сравнительное 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 [132,133]. Зависимости S параметров ДУАЛ от температуры отжига данных материалов представлены на рисунке 42.

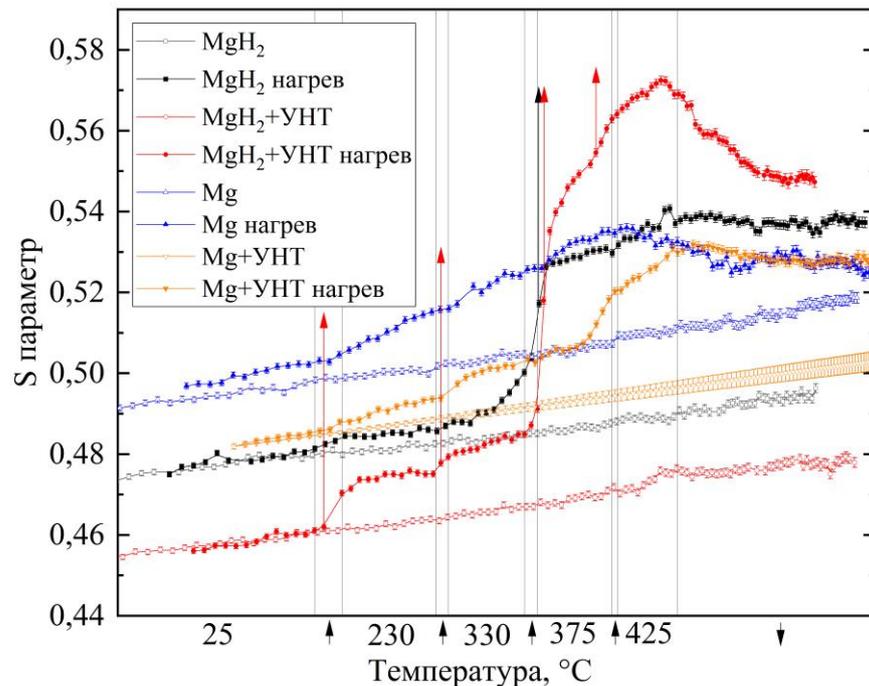
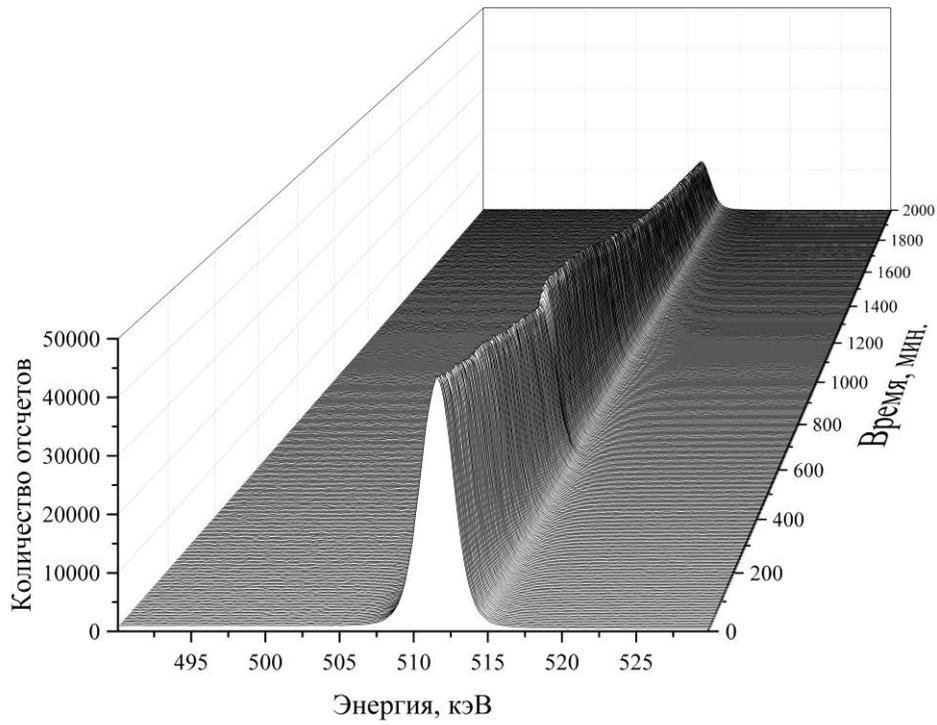


Рисунок 42 – Зависимости S параметров ДУАЛ при термическом воздействии на порошки Mg, MgH₂, композитов Mg–5 мас.% УНТ и MgH₂–5 мас.% УНТ

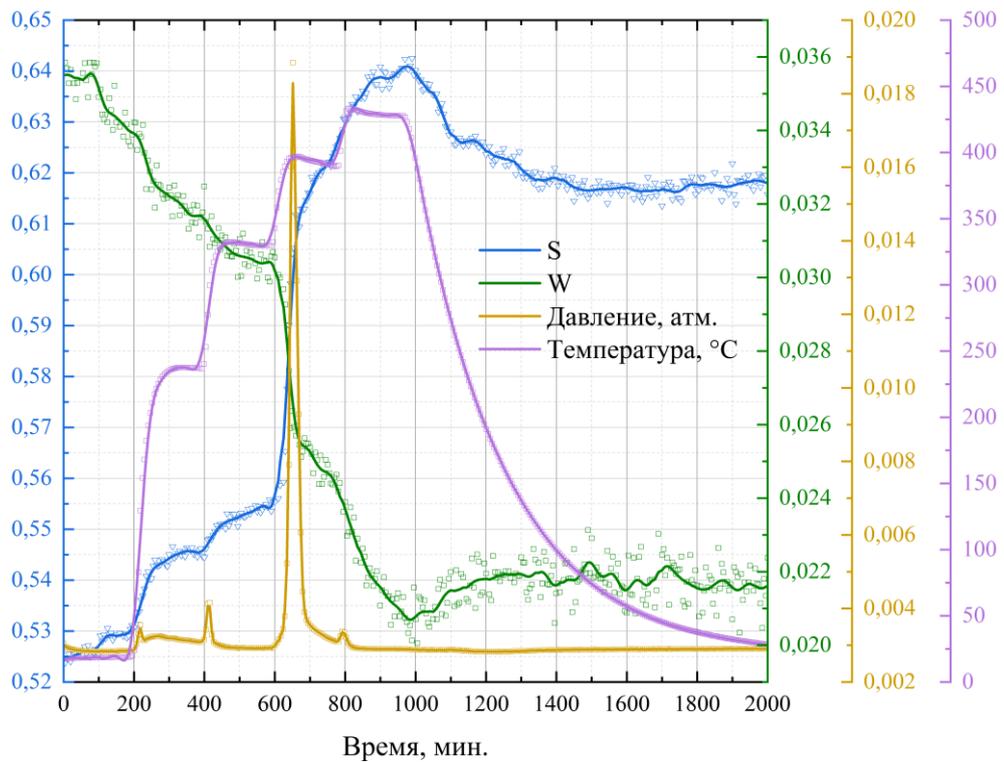
При постоянной температуре параметр S возрастает со временем, по мере уменьшения активности источника позитронов. Композит на основе гидроксида магния обладает более низким значением параметра S по сравнению с чистым MgH₂, что обусловлено значительными изменениями в импульсном распределении электронов. При этом, параметры S для MgH₂ и MgH₂–5 мас.% УНТ ниже

соответствующих значений для Mg и Mg-5 мас.% УНТ из-за различий в электронной структуре чистого металла (Mg) и изолятора (MgH₂). При термическом воздействии значения параметров S изменяются: с повышением температуры они увеличиваются, а с ее понижением - уменьшаются, в основном за счет изменения концентрации равновесных вакансий. Значения параметра S магния возвращаются к значениям, характерным для его выдержки в вакууме с учетом активности, что указывает на сохранение электронной и дефектной структуры материала до и после термического воздействия. В то же время, для MgH₂ и композитов Mg-5 мас.% УНТ и MgH₂-5 мас.% УНТ параметр S не возвращается к своим первоначальным значениям, что обусловлено необратимыми изменениями в дефектной и/или электронной структуре. Основным пик термостимулированной десорбции водорода в MgH₂ и композите MgH₂-5 мас.% УНТ, связанный с фазовым переходом MgH₂→Mg при температуре выше 350 °С, сопровождается возрастанием параметров S, главным образом, вследствие изменения электронной структуры. При этом на увеличение S параметров при появлении низкотемпературных пиков, оказывает влияние наличие зон особой морфологии при встраивании УНТ, обогащенных структурными дефектами.

Спектры *in situ* ДУАЛ и зависимости S(t), W(t), P(t), T(t) при термическом воздействии композита MgH₂-5 мас.% УНТ представлены на рисунке 43.



(а)



(б)

Рисунок 43 – Спектры *in situ* ДУАЛ (а), и зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ для композита MgH_2 –5 мас.% УНТ при нагреве в вакууме (б)

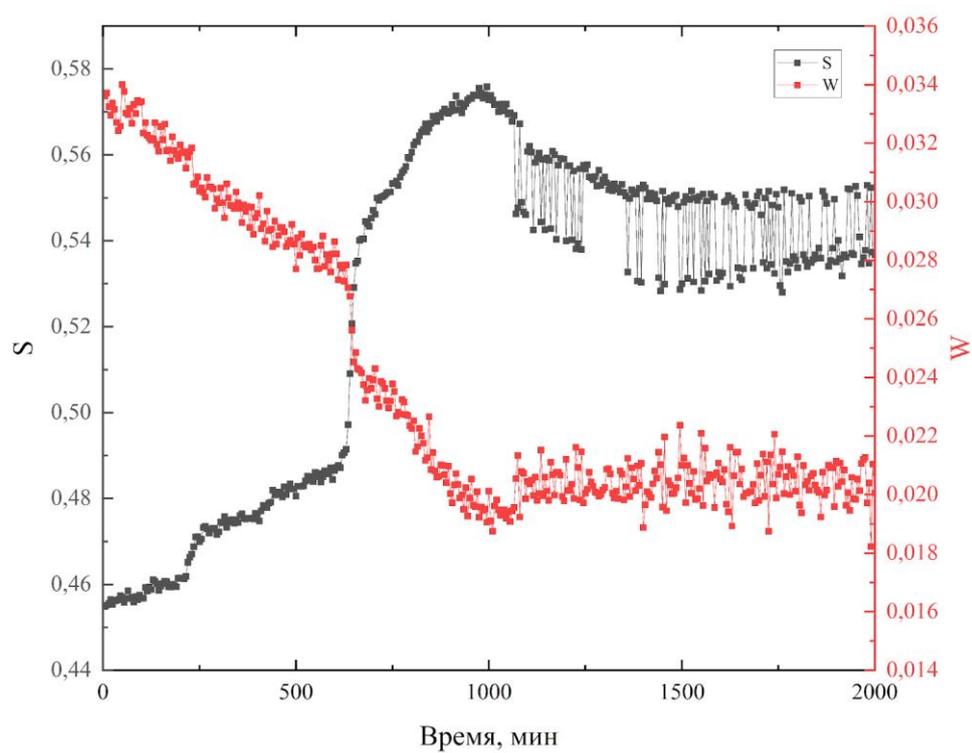
Изменение аннигиляционных линий при нагреве в вакууме MgH_2 (Рисунок 41а) и композита MgH_2 -5 мас.% УНТ отличается, хотя и имеет некоторые общие закономерности. В обоих случаях наблюдается уменьшение количества отсчетов в спектрах со временем, связанное с изменением активности источника позитронов. Графики зависимостей $S(t)$, $W(t)$ и $P(t)$ для термостимулированной десорбции MgH_2 (Рисунок 41б) и композита MgH_2 -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.

Результаты *in situ* позитронной спектроскопии позволяют выявить механизмы повышения основных характеристик материалов-накопителей водорода и разработать технологические подходы к формированию и управлению их структурой [133–135]. Однако идентификация центров захвата позитронов в данных *in situ* экспериментах требует дополнительных исследований параметров ДУАЛ для материалов с различными типами и концентрацией дефектов как в режимах *ex situ*, так и *in situ*. Для определения типа и концентрации дефектов в начальный и конечный момент времени может быть использован метод ВРАП, который также реализован в разработанном спектрометрическом комплексе. Однако для *in situ* анализа ВРАП требуется разработка нового источника позитронов на основе радиоактивных изотопов, которые испускают реперный γ -квант практически одновременно с позитроном, либо разработка нового способа временной привязки, позволяющего определить момент инъекции позитрона в исследуемый материал. Кроме того, возможности *in situ* анализа пористых материалов, особенно в газообразных средах, могут быть расширены за счет анализа вероятности трехфотонной аннигиляции орто-позитрония. Для каждого

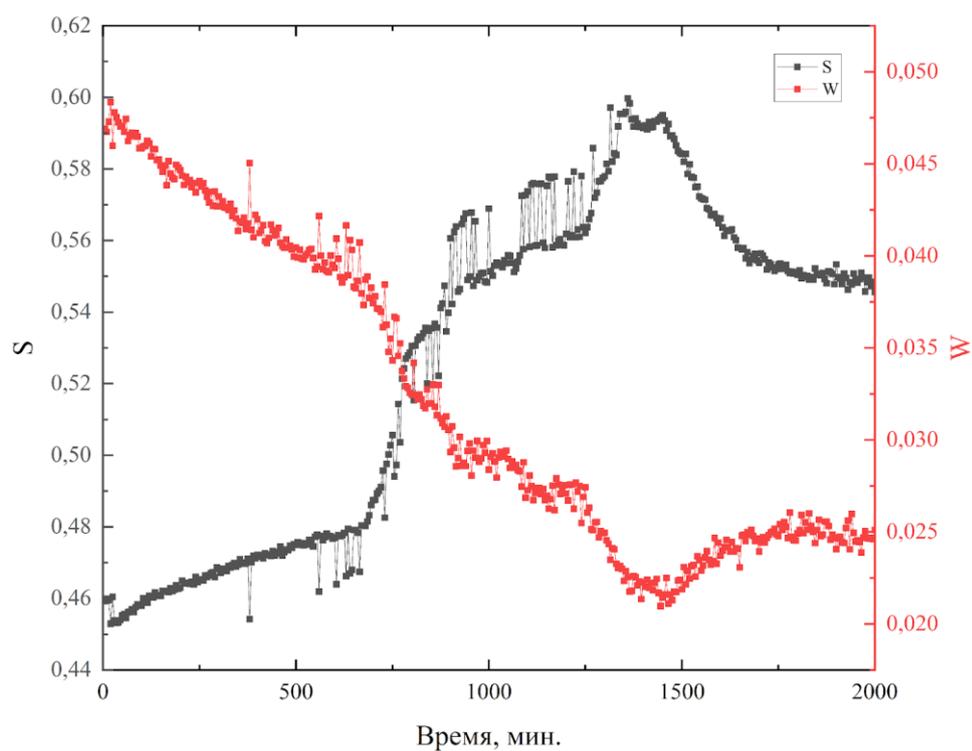
спектра ДУАЛ необходимо определить R параметр, который рассчитывается как отношение общего количества отсчетов в области между краем комптоновского рассеяния и аннигиляционным пиком к общей площади аннигиляционного пика, что также реализованно в разработанном программном обеспечении.

При *in situ* анализе функционально-градиентных материалов водородной энергетики на основе композитов гидрида магния [133–135] было выявлено существенное увеличение разброса экспериментальных значений с уменьшением активности позитронного источника из-за повышения вероятности аннигиляции позитронов в материале защитной капсулы экспериментальной вакуумной камеры (рисунок 44).

Возникающие артефакты существенно увеличивают погрешность и не позволяют детально осуществлять контроль изменения дефектной структуры материалов при термических и водородных воздействиях в режиме *in situ*, поскольку их устранение требует повышения статистики единичных спектров, что требует динамического увеличения времени экспозиции. Для повышения эффективности методики проведена оптимизация конструкции источников позитронов и условий их облучения при исследовании функционально-градиентных материалов водородной и ядерной энергетики, особенно с низким коэффициентом поглощения позитронов. За основу был взят стандартный источник [77] прямоугольной формы размером 8×8 мм, который облучается в потоке тепловых нейтронов 10^{13} нейтрон/см²·с в сухом вертикальном канале (ВЭК-6) исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т ТПУ. Источник располагается внутри тигля (внутренний диаметр 15 мм) между слоями анализируемого порошка в специализированной вакуумной камере управляемого газового реактора как показано на рисунке 45.



(а)



(б)

Рисунок 44 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$ in situ ДУАЛ при нагреве в вакууме
(а) композит $MgH_2+5 \text{ мас.}\% \text{ OUNT}$; (б) композит $MgH_2+5 \text{ мас.}\% \text{ MIL-101}$

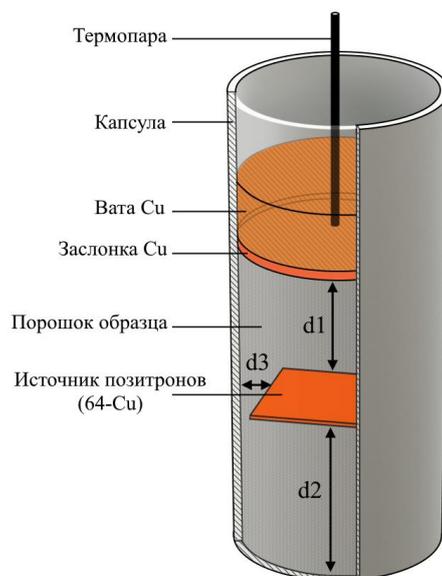
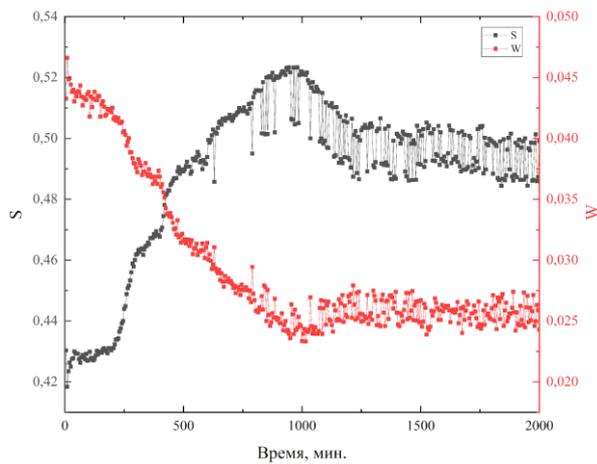
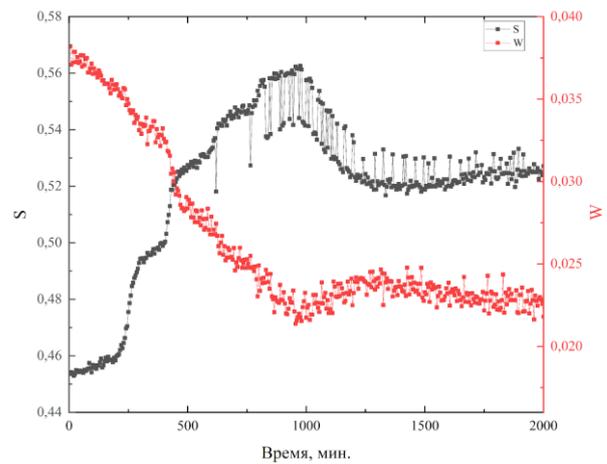


Рисунок 45 – Схема расположения источника позитронов для *in situ* анализа порошковых материалов при термическом и водородном воздействии методом доплеровского уширения аннигиляционной линии

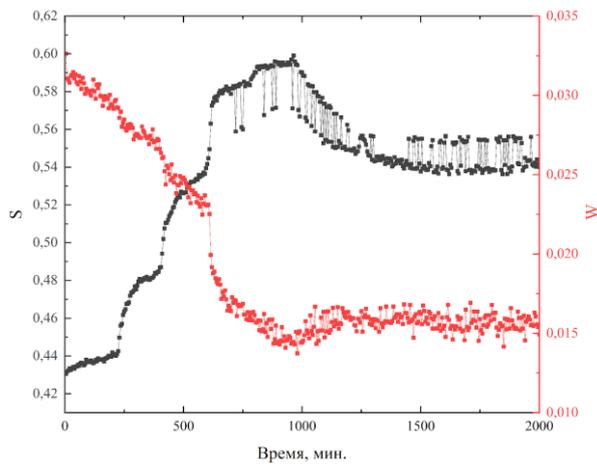
Для оптимизации методики изготовления и применения изотопного источника позитронов на основе изотопа ^{64}Cu проведено *in situ* исследование порошка композита на основе MgH_2 при ступенчатом нагреве в вакууме до заданных температур 250, 350, 400 и 450 °С, при этом выдержка на каждой температуре осуществлялась в течение трех часов, а нагрев между ними происходил со скоростью 6 °С в минуту, после чего исследуемые материалы были медленно охлаждены до комнатной температуры. Для каждого измерения изготавливался новый источник позитронов с активностью (60 ± 5) МБк, однако форма и размеры источника изменялись. Помимо стандартного источника прямоугольной формы размером 8×8 мм, были подготовлены источники круглой формы диаметром 6, 5 и 4 мм. Зависимости $S(t)$, $W(t)$ *in situ* ДУАЛ для композита на основе MgH_2 при нагреве в вакууме с источником позитронов различной формы представлены на рисунке 46.



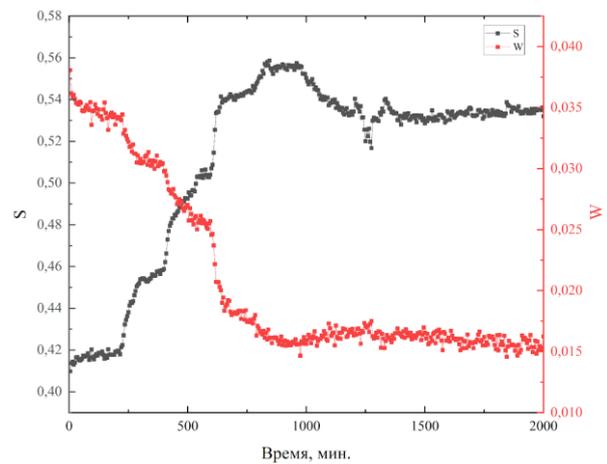
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 46 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$ in situ ДУАЛ для композита на основе MgH_2 при нагреве в вакууме: а) – стандартный источник позитронов прямоугольной формы 8×8 мм; б) – источник позитронов круглой формы Ø 6 мм; в) – источник позитронов круглой формы Ø 5 мм; источник позитронов круглой формы Ø 4 мм

Из рисунка 46 видно, что при использовании источников позитронов различной формы и размера, наблюдается изменение величины S и W параметров в зависимости от времени. Уменьшение размеров источника приводит к существенному снижению разброса экспериментальных значений S и W параметров после 550 минут, за счет увеличения вероятности аннигиляции

позитронов в исследуемом материале. Таким образом, для материалов с низким коэффициентом поглощения позитронов ($< 90 \text{ см}^{-1}$) необходимо не только увеличение толщины исследуемого материала, но и обеспечение соответствующего расстояния между источником позитронов и стенкой тигля (рисунок 45). Для *in situ* анализа материалов при термическом и водородном воздействии методом доплеровского уширения аннигиляционной линии необходимо осуществить предварительный расчет коэффициентов поглощения, обратного рассеяния позитронов от изотопного источника ^{64}Cu , а также пробега позитронов в исследуемом материале. Расстояния d_1 , d_2 и d_3 должны быть равны и обеспечивать поглощение $\sim 99,9\%$ позитронов в исследуемом материале (рисунок 45). После изготовления источника с установленными параметрами в зависимости от его объема и массы рассчитывается время облучения в потоке тепловых нейтронов в сухом вертикальном канале (ВЭК-6) исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т ТПУ для достижения необходимого значения активности (60 ± 5) МБк.

2.5. Разработка методики позитронной аннигиляционной спектрометрии для идентификации различных типов дефектов (включая примесно-вакансионные) в гомогенных и гетерогенных металлических материалах

На основе выполненных исследований [24,71,77,96,100,103–108,112,136,136–144] разработана методика проведения *ex situ* измерений методами позитронной аннигиляционной спектрометрии, 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 референтного (стандартного) образца, а $N(E)$ – спектры исследуемых образцов. В качестве референтного 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.

Разработанная методика апробирована при анализе примесно-вакансионных и деформационных дефектов, возникающих в металлических материалах при высокоскоростной механической обработке [145]. Во время высокоскоростной резки или сверхточной токарной обработки инструмент и обрабатываемая поверхность соударяются с высокой скоростью, вызывая резкое локальное повышение температуры и деформацию. Под действием рабочей кромки инструмента поверхностный слой материала испытывает существенный термомеханический нагрев, в результате чего поверхность материалов испытывает значительные структурно-фазовые изменения и формируется градиентная дефектная структура. Комплексный анализ импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в конструкционной подшипниковой стали после высокоскоростной сухой резки показал накопление деформационных дефектов преимущественно дислокационного типа с временем жизни (147 ± 2) пс, а также вакансионных комплексов с временем жизни (240 ± 4) пс. При этом, методом СДУАЛ установлено, что на химическое окружение данных дефектов преимущественное воздействие оказывают атомы углерода и других примесей.

2.6. Выводы по главе 2

Проведены работы по разработке методологии и аппаратурных и программных средств для применения позитронной аннигиляционной

спектрометрии для контроля и анализа дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов.

1. Разработан цифровой спектрометрический комплекс позитронной спектрометрии для исследования структурных дефектов в системах металл-водород. Данный комплекс состоит из четырех функциональных компонент: управляемого газового реактора, вакуумной камеры, и цифрового комплекса позитронной аннигиляционной спектрометрии. Разработанный комплекс предназначен для экспериментального исследования дефектной структуры твердых тел методами позитронной аннигиляционной спектрометрии, включая анализ временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП), спектрометрию доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ), спектрометрию совпадающего доплеровского уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ) и спектрометрию время-импульсной корреляции аннигиляционных фотонов (ВИК). Разработанный комплекс обеспечивает возможность проведения измерений исследуемых материалов в условиях повышенной температуры до 900 °С, в атмосфере водорода, при повышенном давлении, в том числе в режиме *in situ*. Управляемый газовый реактор позволяет контролировать и исследовать сорбционные и десорбционные характеристики по водороду в металлических материалах в широком диапазоне температур (от комнатной до 900 °С) и давлений (10^{-1} Па до 5 МПа), в том числе в среде водорода и других газов. Высокотемпературная вакуумная камера, разработанная для проведения данных измерений, обеспечивает быстрое и надежное соединение с управляемым газовым реактором и работоспособность в указанных диапазонах температур и давлений. В режиме *ex situ* с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 1,38 МБк были достигнуты высокие скорости счета для модуля ВРАП (185 ± 8) соб./с и для модуля СДУАЛ (145 ± 27) соб./с. Временное и энергетическое разрешение модулей составило (224 ± 3) пс и ($1,2 \pm 0,1$) кэВ, соответственно.

2. Разработана методика проведения *ex situ* измерений методами позитронной аннигиляционной спектроскопии, предназначенная для идентификации различных типов дефектов, включая примесно-вакансионные, в гомогенных и гетерогенных металлических материалах. Данная методика включает следующие этапы: оценку вклада аннигиляции позитронов в источнике, которая включает измерение импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в стандартных образцах, обработку спектров по мультиэкспоненциальной модели, и оценку временных компонент. Одновременное измерение импульсного и временного распределения аннигиляции позитронов в исследуемых материалах. Анализ импульсного распределения аннигиляции позитронов с определением S и W параметров формы ДУАЛ и построения относительных кривых. Анализ для серии спектров временного распределения аннигиляции позитронов с использованием модели захвата позитронов для определения параметров временных компонент.

3. Разработаны алгоритмы и специализированное программное обеспечение для проведения *in situ* анализа и контроля дефектной структуры гомогенных и гетерогенных металлических материалов с применением методов позитронной аннигиляционной спектроскопии при термических и водородных воздействиях.

4. Проведена апробация экспериментальных возможностей разработанного аппаратно-программного комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии при контроле и анализе дефектной структуры измельченного порошка магния 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 . Показана высокая чувствительность параметров электрон-позитронной аннигиляции к изменению электронной и дефектной структуры в порошке магния, в том числе при фазовых превращениях.

3. Позитронный контроль дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и накоплении водорода

Разработанное оборудование и методики анализа ПАС использовались для анализа и контроля дефектов в гетерогенных металлических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации, плавления в плазме аномального тлеющего разряда и селективного электронно-лучевого сплавления. Применение интенсивной пластической деформации (ИПД) приводит к формированию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в металлических сплавах, которая обеспечивает сочетание высокой прочности и пластичности. Сплавы на основе TiNi хорошо известны как материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичности, применяемые в различных областях техники и медицины. Измельчение зерен до УМЗ размера методом равноканального углового прессования (РКУП) позволяет значительно улучшить механические и функциональные свойства сплавов на основе TiNi. РКУП считается наиболее перспективным методом получения пространственных функционально-градиентных материалов на основе TiNi с УМЗ структурой для новых приложений. Проведен комплексный анализ влияния РКУП при 450 °С на эволюцию дефектов кристаллического строения в сплавах $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ и $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ с использованием методов позитронной аннигиляционной спектроскопии [146].

Спектры ВРАП исходных отожженных сплавов содержат одну компоненту времени жизни позитронов с близкими значениями: τ_1 : (132 ± 1) пс для сплава $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ и (140 ± 1) пс для сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$. Величина τ_1 приближена к экспериментальному значению свободного времени жизни позитронов в TiNi (132 пс) и к теоретически рассчитанному значению времени жизни делокализованных позитронов в бездефектном никелиде титана со структурой B2. После РКУП, среднее время жизни позитронов τ_{avg} значительно увеличивается после первого прохода и незначительно уменьшается с увеличением числа

проходов, независимо от состава сплава. Увеличение τ_{avg} свидетельствует о повышении концентрации кристаллических дефектов при увеличении заданной деформации. Тип дефектов, возникающих в результате РКУП, возможно определить после разложения спектров ВРАП на временные компоненты. Произведенное разложение спектров ВРАП по разработанной методике показало, что уже после первого прохождения РКУ прессования в спектрах практически не наблюдается вклад от аннигиляции делокализованных позитронов: все позитроны аннигилируют только из локализованных состояний, связанных с дефектами (насыщенный захват позитронов).

В деформированных образцах временная компонента τ_2 ВРАП в пределах экспериментальной погрешности не изменяется с увеличением количества проходов РКУ прессования. Это указывает на сохранение превалирующего центра захвата позитронов, которым являются дислокации. Таким образом, в деформированных сплавах $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47,3}\text{Fe}_{2,7}$ и $\text{Ti}_{49,4}\text{Ni}_{50,6}$ временные компоненты со временем жизни ~ 150 пс соответствуют аннигиляции позитронов, связанных с дислокациями.

Величина временной компоненты τ_3 значительно превышает как время жизни делокализованных позитронов, так и время жизни позитронов, захваченных дислокациями, в обоих исследованных сплавах на основе TiNi . Усредненное время жизни позитронов в моновакансиях TiNi составляет ~ 195 пс. Однако в В2 фазе TiNi возникают два типа вакансий, различающихся по энергии образования: вакансии V_{Ti} и V_{Ni} на узлах подрешеток, которые занимают атомы Ti и Ni , соответственно. Теоретические времена жизни позитронов, захваченных вакансией V_{Ti} и V_{N} , составляют 205 и 134 пс, соответственно. Таким образом, компонента τ_3 после трех и восьми проходов РКУП соответствует одиночным вакансиям V_{Ti} , образовавшимся в подрешетке атомов Ti . Время жизни позитронов τ_3 после первого прохода РКУП, которое составляет 305 пс, намного больше, чем время жизни позитронов в моновакансиях, и связано с вакансионными комплексами, состоящими из 5-7 вакансий. После первого прохождения РКУП размер зерен-

субзерен в образцах сплавов $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ и $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ все еще достаточно велик, чтобы вакансии могли образовывать комплексы в объеме зерна при температуре деформации 450 °С. После следующих проходов размер зерен-субзерен уменьшается до величин, при которых часть вакансий может достигать границ зерен или дислокаций, а остальное их количество является недостаточным для обеспечения заметной концентрации их комплексов. Интенсивности временных компонент I_2 и I_3 пропорциональны плотности дислокаций и концентрации вакансий ($I_2 + I_3 \approx 1$, т.к. $I_1 < 0,3$). Из-за насыщенного захвата позитронов, плотность дислокаций и концентрация дефектов вакансионного типа в данном случае не может быть точно определена с помощью модели захвата позитронов. Однако концентрацию вакансий возможно оценить по соотношению $I_2/I_3 = v_d \cdot \rho_d / v_v \cdot c_v$, используя удельные скорости захвата позитронов дислокациями v_d и вакансиями v_v в металлических материалах, равные $\sim 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ и $\sim 10^{14} \text{ с}^{-1}$, соответственно. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, плотность дислокаций после 8 проходов РКУП для сплава $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$ $\rho_d = 1,1 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$. Соотношения $I_2/I_3 = 10,1$ и $9,1$ после 3 и 8 проходов РКУП, соответственно. Это также указывает на то, что основными дефектами кристаллической структуры, которые захватывают позитроны в сплавах $Ti_{50}Ni_{47,3}Fe_{2,7}$ и $Ti_{49,4}Ni_{50,6}$, после РКУП, являются дислокации. Для $I_2/I_3 \approx 10$ относительная концентрация вакансий V_{Ti} после РКУП составляет $\sim 10^{-4}$, что на несколько порядков выше термодинамически равновесной концентрации. Вакансии V_{Ni} также появляются в процессе РКУП, так как их энергия образования (0,78 эВ) ниже, чем у V_{Ti} (0,97 эВ), но их концентрацию невозможно оценить из спектров ВРАП, так как теоретическое время жизни позитронов в V_{Ni} (134 пс) практически совпадает со временем жизни делокализованных позитронов.

Высокая концентрация вакансий ускоряет массоперенос, растворение или выделение вторичных фаз, стимулирует, как и дислокации, формирование новой зеренно-субзеренной структуры, что увеличивает протяженность границ зерен. В условиях высокой концентрации и низкой подвижности вакансий они могут

образовывать комплексы, что приводит к снижению долговременной прочности. Поэтому изучение формирования свободных объемов в виде вакансий в металлических материалах, которые были подвергнуты ИПД, является актуальной задачей, так как ее решение будет способствовать лучшему пониманию деформационного поведения УМЗ материалов. Проведен комплексный анализ влияния abc-прессования (последовательного прессования со сменой оси сжатия на 90°) при 300°C на типы образующихся дефектов кристаллического строения, их эволюцию и плотность в зависимости от величины истинной деформации в образцах двойного сплава на основе TiNi, близкого к эквиатому составу $\text{Ti}_{49,8}\text{Ni}_{50,2}$ (ат.%) [147].

Были определены параметры спектров ВРАП в зависимости от величины истинной abc-деформации ϵ равными 1,84, 3,60, 5,40, 7,43, 9,55. Компонента времени жизни позитронов $\tau_F = (138 \pm 1)$ пс соответствует величине времени жизни делокализованных позитронов в B2 фазе TiNi. До и после abc-деформации наблюдается насыщенный захват позитронов дефектами ($100 - (I_A + I_B) < 0,6 \%$). До abc-деформации экспериментальный спектр ВРАП раскладывается на две интенсивные компоненты времени жизни позитронов: $\tau_A = (169 \pm 1)$ пс и $\tau_B = (192 \pm 2)$ пс. Величина временной компоненты τ_A , связанной с аннигиляцией позитронов на дислокациях, превышает характерные значения для B2 фазы TiNi $\tau_A = (159 \pm 3)$ пс, полученные ранее. В то же время, временная компонента $\tau_B = (192 \pm 2)$ пс согласуется как со средним экспериментальным значением временем жизни позитронов, захваченных моновакансиями в TiNi (197 ± 2) пс, так и с теоретическим временем жизни позитронов в вакансиях подрешетки атомов Ti в B2 фазе TiNi (~ 205 пс). Повышение уровня деформации вызывает уменьшение временной компоненты τ_A по сравнению с начальным состоянием при существенном увеличении ее интенсивности, при этом долгоживущая компонента τ_B в спектрах ВРАП после деформации не выявляется. Таким образом, дислокации являются преобладающим центром захвата позитронов в сплаве $\text{Ti}_{49,8}\text{Ni}_{50,2}$ до и

после деформации. Это подтверждается данными ДУАЛ, поскольку значение S параметра до abc-прессования существенно превышает величину S , характерную для TiNi в B2 фазе после отжига при 1000 °C. Анализ химического окружения (СДУАЛ) в месте аннигиляции выявляет небольшое смещение в сторону атомов титана, что связано с образованием вакансий в подрешетке Ti, выявленных методом ВРАП.

Интерметаллиды на основе титана также рассматриваются как перспективные материалы для хранения водорода. Формирование гексагональной фазы Лавеса C36 $TiCr_2$ (параметры кристаллической решетки $a = 4,928 \text{ \AA}$ и $c = 15,983 \text{ \AA}$) происходит при синтезе интерметаллического соединения из высокочистых порошков титана и хрома (99,99 %) в плазме аномального тлеющего разряда. Формирование однофазного материала C36 связано с медленным охлаждением за счет теплового потока с поверхности расплава и инфракрасного излучения тигля. С целью увеличения эффективной сорбционной емкости, порошок сплава $TiCr_2$ был получен методом водородного диспергирования. Что вызывает увеличение объема элементарной ячейки на 0,6%, за счет накопления водорода, преимущественно в форме твердого раствора. Проведение первого цикла сорбции/десорбции порошка $TiCr_2$ C36 при 30 °C приводит к образованию стабильного гидрида $TiCr_2H_{x \leq 0,5}$ со структурой C36, с увеличенным на 3 % объемом элементарной ячейки. После 15 циклов сорбции/десорбции, гидрид приобретает стехиометрический состав $TiCr_2H_{0,5}$ со структурой C36 ($a = 4,961 \text{ \AA}$ и $c = 16,224 \text{ \AA}$). Десорбция водорода при температуре 200-600 °C сопровождается релаксацией кристаллической решетки ($a = 4,911 \text{ \AA}$ и $c = 15,945 \text{ \AA}$), однако часть водорода остается в материале в виде гидрида, твердого раствора, а также захваченным различными дефектами кристаллической решетки (вакансии или дислокации) [148]. В интерметаллическом соединении $TiCr_2$ C36 после синтеза время жизни позитронов составляет $\tau_F = (141 \pm 2) \text{ пс}$, при этом наблюдается высокая концентрация дефектов вакансионного типа ($\tau_A = (173 \pm 4) \text{ пс}$), что обусловлено интенсивным охлаждением при синтезе с низкой скоростью диффузии вакансий.

Полученные данные о структуре дефектов при термической обработке позволяют определить механизмы деградации сорбционной емкости с целью контроля и повышения циклической стабильности эффективных интерметаллических материалов для хранения водорода на основе фаз Лавеса [149].

3.1. Позитронная аннигиляционная спектроскопия дефектной структуры титановых изделий, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления при различных параметрах

Многолетние материаловедческие исследования позволили установить, что накопление водорода в конструкционных металлах и сплавах является ключевым фактором, обуславливающим снижение долговечности изделий и конструкций. Водород проникает в изделия в различных технологических процессах изготовления и обработки, а также при эксплуатации в агрессивных средах, что ведет к формированию дефектов, образованию трещин и ухудшению их физико-механических свойств, что в конечном итоге приводит к разрушению. Водородное охрупчивание представляет особую проблему для изделий из циркониевых и титановых сплавов, которые активно применяются в агрессивных средах и подвергаются наводороживанию в процессе эксплуатации [150–155]. Поглощенный водород, выделяясь в виде хрупкой гидридной фазы, существенно ухудшает механические свойства титановых сплавов. Полностью исключить проникновение водорода в материалы невозможно из-за его высокого содержания в атмосфере и водной среде, а также в силу технических условий эксплуатации.

Кинетические параметры и скорость водородного охрупчивания материалов находятся под влиянием множества факторов, среди которых выделяются структурно-фазовое состояние и степень дефектности материала, а также термодинамические условия среды, включающие давление, температуру и

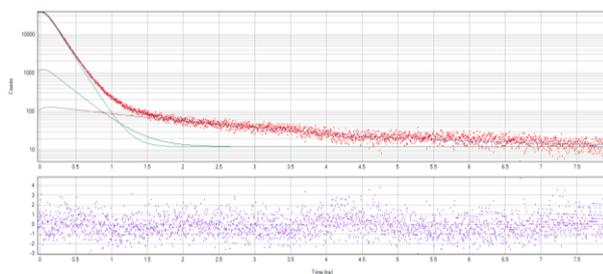
концентрацию водорода, и способ приложения нагрузки, определяемый вектором, скоростью [150–156]. Несмотря на длительное изучение проблемы водородного охрупчивания, исследования в этой области остаются актуальными, что подтверждается числом ежегодных публикаций. Проблема водородного охрупчивания представляет собой сложный класс задач, требующих особого подхода вследствие разнообразных проявлений водородной хрупкости, высокой диффузионной способности и отсутствия четко определенных критериев для установления предельных концентраций для различных конструкций и условий их использования. Одним из перспективных направлений является не разработка и создание новых конструкционных материалов, а развитие новых способов производства изделий, используя уже созданные и хорошо зарекомендовавшие себя материалы, в частности с использованием аддитивных технологий (АТ). Применение аддитивных технологий способствует ускорению производственного процесса, снижению расхода сырья и созданию конструкций сложной конфигурации, изготовление которых традиционными способами литья, штамповки и механической обработки невозможно [157–169]. Преимущество технологий трехмерной печати заключается в простоте создания изделий сложной формы на основе трехмерной модели за один технологический процесс, без необходимости в сварке или дополнительной постобработке. Это особенно важно для авиационной и космической промышленности, где стремятся максимально уменьшить вес готового изделия за счет уменьшения веса его деталей.

Одним из наиболее актуальных методов создания трехмерных изделий является метод селективного электронно-лучевого сплавления [157–169]. Данный метод обладает такими преимуществами, как высокое разрешение в горизонтальной плоскости, высокая производительность и отсутствие необходимости последующей термической обработки для снятия напряжений в материале и достижения высоких механических характеристик. Однако, как и в других методах аддитивного производства, структура и свойства произведенной детали зависят от множества факторов, обусловленных сложностью физических

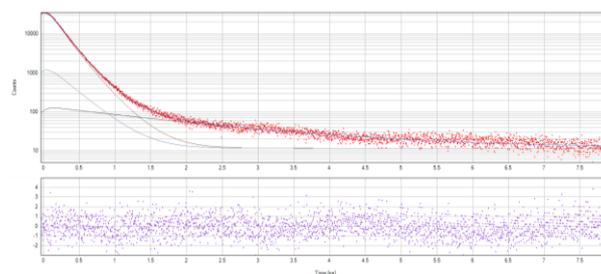
процессов, протекающих при производстве изделий с применением АТ [170,171]. Установление закономерностей формирования структуры материала, в зависимости от технологических параметров производства, представляет большой практический интерес, так как позволяет создавать изделия с уникальными физико-механическими свойствами [172,173]. В многочисленных исследованиях [157–169] показана возможность повышения прочностных характеристик титановых сплавов при использовании аддитивных технологий.

Между тем, перспектива использования титановых сплавов, полученных с помощью аддитивных технологий, во многом зависит от их устойчивости к водородному охрупчиванию. Поэтому исследования влияния водорода на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства титановых сплавов остаются актуальными [173–176]. Новые данные позволяют расширить понимание процессов дефектообразования, изменения структуры и свойств металлических материалов, полученных методом селективного электронно-лучевого сплавления, при взаимодействии с водородом [177–180]. Методами ПАС исследованы изделия, полученные методом селективного электронно-лучевого сплавления порошка Ti-6Al-4V (Ti6Al4V ELI) на установке ARCAM A2 EBM [181]. Средний размер частиц порошка составлял (50÷150) микрон. Образцы представляли собой цилиндры высотой 2 мм и диаметром 8 мм, при этом толщина слоя порошка в процессе производства составляла ~ 70 микрон. 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.

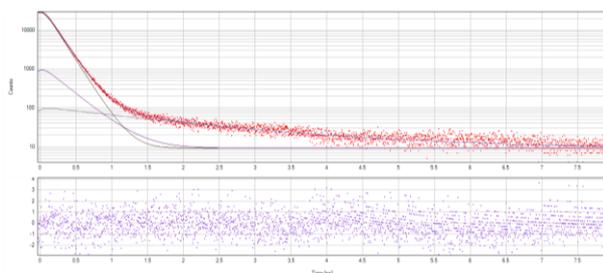
На рисунке 47 представлены спектры ВРАП в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления.



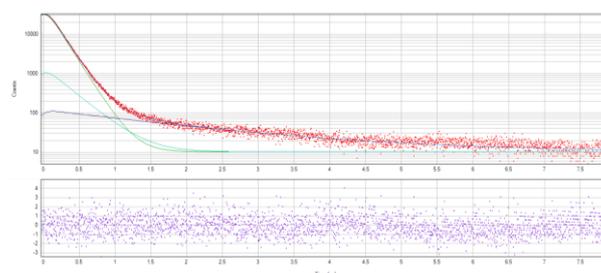
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 47 – Спектры ВРАП в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления: а) литой, б) 17 мА, в) 15 мА, г) 13 мА

Таблица 6 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 6 – 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 \pm 2	15	287 \pm 5	-	0,13	-	148 \pm 1	85	149 \pm 1
15	165 \pm 2	20	291 \pm 5	-	0,17	-	148 \pm 1	90	149 \pm 1
17	164 \pm 2	13	290 \pm 5	0,06	0,11	0,002	147 \pm 1	87	149 \pm 1
Литой	-	-	-	-	-	-	147 \pm 1	100	147 \pm 1

Как видно из таблицы 6, 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 [182–186]. 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 (3 ± 1) раза, данная компонента может быть связана с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными комплексами либо высокоугловыми границами зерен [94,187]. 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) [186,188]. 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 [189]:

$$C_d = \frac{k_A}{\mu_d}, \quad (21)$$

$$C_{4V} = \frac{k_B}{\mu_{4V}}, \quad (22)$$

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 $\mu_d = 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [186]. 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 $\mu_{4V} \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [190,191]. Полученные результаты расчета концентрации дефектов в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при изменении тока электронно-лучевого сплавления, представлены в таблице 7.

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 [192–195].

Таблица 7 – Концентрация основных типов дефектов в изделиях из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных СЭЛС

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

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 [185,196,197]. Формирование наноразмерных кластеров Ti_3Al можно характеризовать методом СДУАЛ. Двумерные спектры СДУАЛ для изделий СЭЛС Ti-6Al-4V при различных токах сплавления, а также спектр сплава Ti-6Al-4V, полученного традиционным методом и подвергнутого отжигу при 750 °C в течение 24 часов, представлены на рисунке 48. Результаты обработки двумерных спектров СДУАЛ в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V представлены в таблице 8.

Таблица 8 – 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

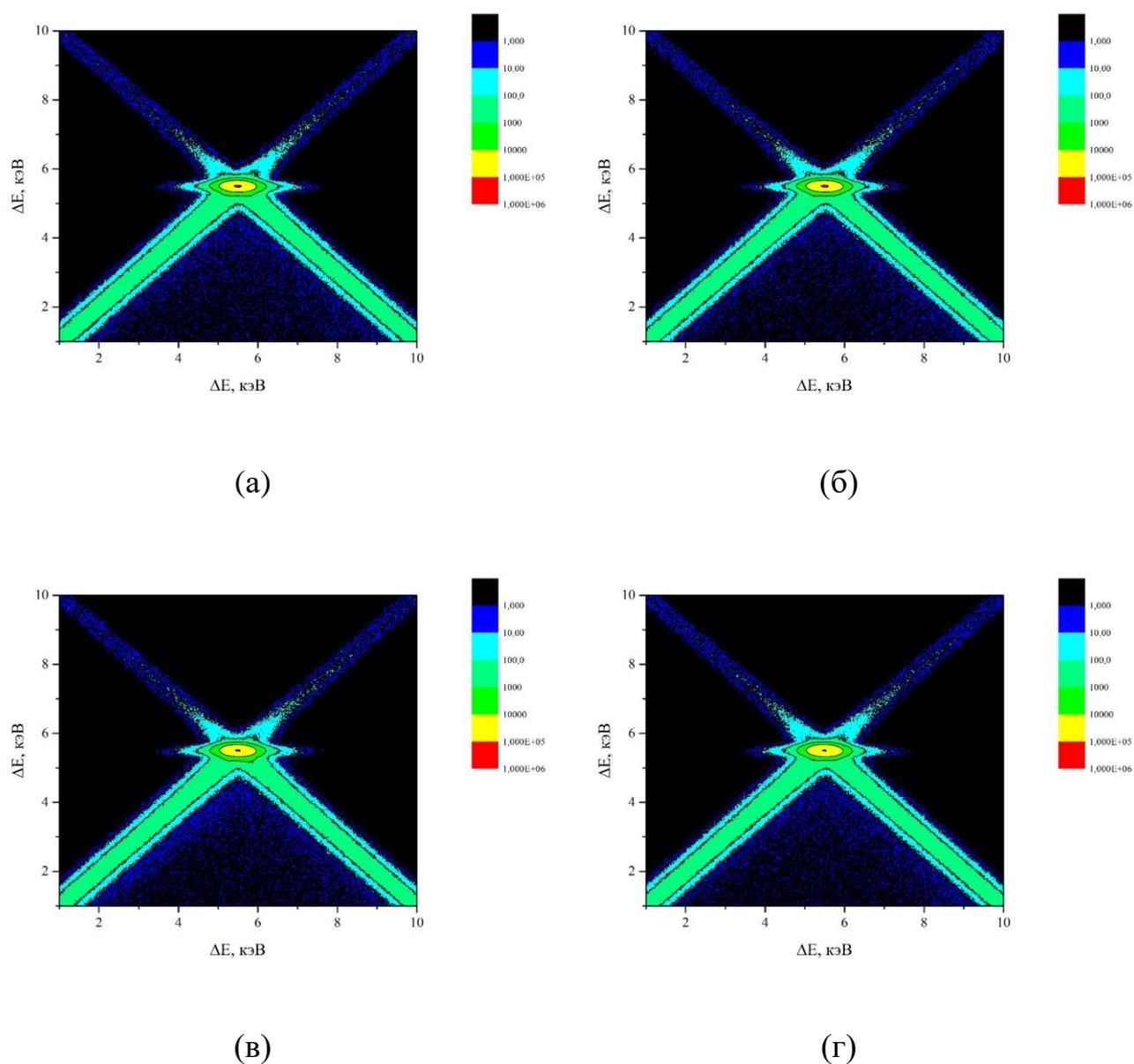
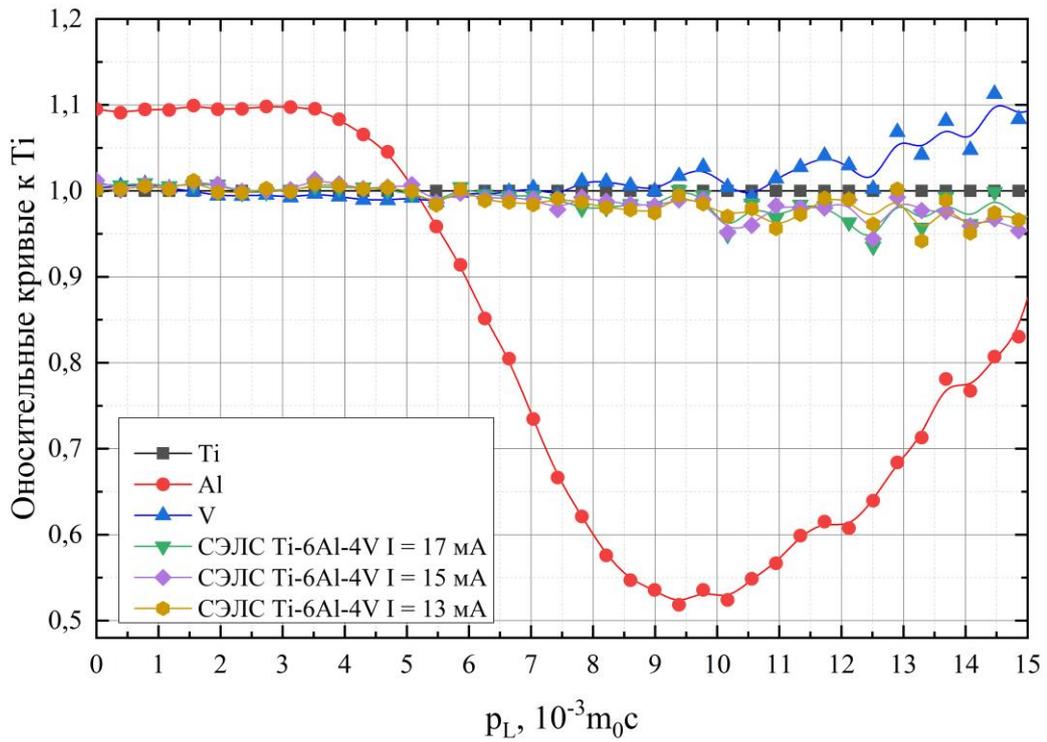


Рисунок 48 – Двумерные спектры СДУАЛ в СЭЛС Ti-6Al-4V при различных значениях тока сплавления, а также спектр сплава Ti-6Al-4V, изготовленного традиционным методом и подвергнутого отжигу при 750 °C в течение 24 часов: а - литой материал; б - изделия, изготовленные СЭЛС при токе 17 мА; в - изделия, изготовленные СЭЛС при токе 15 мА; г - изделия, изготовленные СЭЛС при токе 13 мА

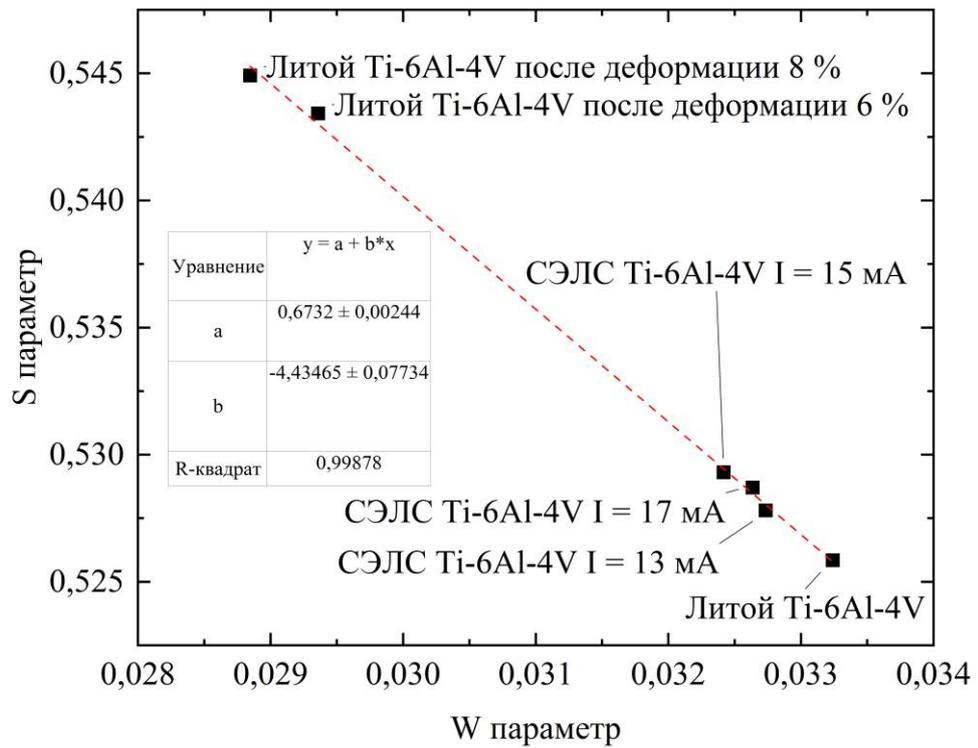
Увеличение концентрации дефектов, таких как дислокации и тетравакансии, приводит к увеличению значения параметра S и уменьшению параметра W, что

свидетельствует об увеличении избыточного свободного объема [23]. Таким образом, результаты СДУАЛ подтверждают выводы, полученные при анализе спектров ВРАП. 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 референтного спектра использован спектр отожженного технически чистого титана. Полученные относительные кривые для всех спектров СДУАЛ представлены на рисунке 49.

В высокоэнергетической области спектров (область полуостовных и остовных электронов) наблюдается смещение линий относительных кривых для всех изделий СЭЛС Ti-6Al-4V, изготовленных при различном токе сплавления, к линии алюминия, что указывает на формирование наноразмерных кластеров (Ti-Ti-Al) и образование предвыделений фазы Ti_3Al [25,195]. Для сравнительного анализа зависимости $S=f(W)$, представленной на рисунке 49б, 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 холоднокатаными образцами, для них также превалирующим центром захвата позитронов являются дислокации, что хорошо согласуется с данными ВРАП (таблица 6).



(a)



(б)

Рисунок 49 – Относительные кривые СДУАЛ (а) и зависимость $S = f(W)$ (б) в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V при различном токе сплавления

Развитая дефектная структура, характеризующаяся высокой плотностью дислокаций, образованием вакансионных комплексов и предвыделений Ti_3Al , обусловлена особенностями температурных полей и напряжений, формирующихся в процессе изготовления изделий методом СЭЛС. В результате плавления при $1900\text{ }^\circ\text{C}$, резкого охлаждения до $720\text{ }^\circ\text{C}$ с длительной выдержкой и медленного остывания до комнатной температуры, формируется специфическое структурно-фазовое состояние. Скорость охлаждения, в этом случае, тесно связана с шириной и глубиной зоны расплава, и, соответственно, временем его существования. Согласно результатам моделирования, время жизни зоны расплава и ее размеры увеличиваются с ростом тока пучка, что влияет на эволюцию микроструктуры и механических свойств, получаемых методом СЭЛС изделий из сплава $Ti-6Al-4V$ [174]. Теоретическое и экспериментальное исследование проводилось для изделий из сплава $Ti-6Al-4V$, изготовленных методом СЭЛС на некоммерческой установке с открытым программным обеспечением, при варьировании тока пучка в диапазоне от 2,5 до 3,5 мА. Показано, что фазовый состав изделий СЭЛС $Ti-6Al-4V$ в основном определяется током электронного пучка. Высокое содержание β -фазы (~ 7 об. %) достигается при токе пучка 3 мА, а изделия характеризуются высокой микротвердостью по сравнению со сплавом $Ti-6Al-4V$, произведенным традиционным методом. При этом микротвердость СЭЛС $Ti-6Al-4V$ несколько возрастает как в продольном, так и в поперечном направлении, с увеличением тока электронного пучка. При минимальном токе сплавления 2,5 мА формируются изделия, в структуре которых наблюдаются непроплавленные области, в то время как при токе 3,5 мА формируются изделия с наибольшей плотностью $4,467\text{ г/см}^3$. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона изделий, изготовленных методом СЭЛС из сплава $Ti-6Al-4V$ при различном токе сплавления, изменяются незначительно.

3.2. Позитронная аннигиляционная спектроскопия дефектной структуры титановых изделий, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления при накоплении водорода

Параметры СЭЛС оказывают существенное влияние на структурно-фазовое состояние, свойства и накопление водорода в конечных изделиях из сплава Ti-6Al-4V [175]. Микроструктура изделий СЭЛС Ti-6Al-4V характеризуется наличием α -фазы, представленной пластинами шириной $(0,2 \div 0,6)$ мкм, а также β -фазой, которая присутствует как в форме пластин, так и в виде глобулярных зерен диаметром $(0,15 \div 0,2)$ мкм, внедренных в границы α -зерен. Кроме того, наблюдаются наноразмерные зерна метастабильных α'' и ω фаз, изолированные внутри α -пластин и на их границах. Объемное содержание β -фазы составляет $\sim 4\%$. Средняя ширина α -пластин уменьшается при увеличении функции скорости при фиксированном токе пучка (17 мА). При одинаковой функции скорости, уменьшение ширины α -пластин также наблюдается при уменьшении тока пучка с 17 до 13 мА. Более мелкозернистая структура формируется при токе пучка 17 мА и функции скорости 98, в то время как более крупнозернистая микроструктура создается при параметрах 17 мА и 85, соответственно. Фазовый состав при варьируемых параметрах изменяется незначительно, а содержание β -фазы находится в диапазоне от 2,4 до 3,1 об. %. Скорость сорбции водорода при наводороживании изделий СЭЛС Ti-6Al-4V при 500 °C существенно зависит от их исходной микроструктуры. Средняя скорость сорбции водорода выше в изделиях, изготовленных при токе пучка 17 мА и функции скорости 98, благодаря более мелкозернистой структуре. Наименьшая скорость сорбции водорода наблюдается у изделий, полученных при параметрах 17 мА и 85 функции скорости. Форма кинетических кривых указывает на наличие фазового перехода $\alpha_H + \beta_H \rightarrow \beta_H$, который зависит от размеров α -пластин и содержания, а также распределения

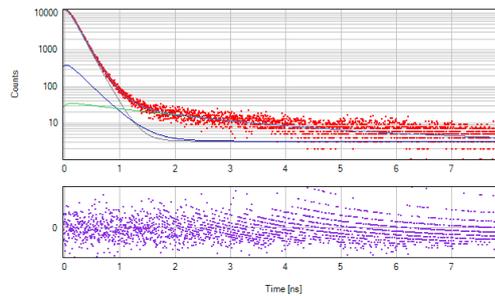
β -фазы. Кинетика сорбции водорода при 650 °С, при тех же параметрах СЭЛС, остается практически неизменной из-за увеличенной диффузии водорода в α -фазе, поскольку переход $\alpha_H + \beta_H \rightarrow \beta_H$ происходит значительно быстрее чем при наводороживании при 500 °С.

Насыщение водородом до концентрации 0,29 мас.% приводит к обогащению первичной α -фазы алюминием, что вызывает образование α_2 -фазы на основе интерметаллида Ti_3Al . Согласно данным РСА и ПЭМ интенсивного формирования гидридных фазы не наблюдается, что указывает на то, что растворенный водород преимущественно находится в β -фазе и частично в интерметаллиде Ti_3Al . Это подтверждается результатами *in situ* рентгеноструктурного анализа при 650 °С наводороживании. При содержании водорода менее 0,3 мас.% происходит лишь увеличение объемной доли β -фазы, сопровождающееся уменьшением доли α -фазы с последующим превращением $\alpha \rightarrow \alpha_2$. Увеличение содержания водорода в изделиях СЭЛС $Ti-6Al-4V$ до 0,58 мас.% вызывает увеличение объемной доли и рост пластин Ti_3Al . При увеличении концентрации водорода до 0,9 мас.% происходит активная миграция и рост границ первичных α -пластин, при этом пластины Ti_3Al распадаются на отдельные нанокристаллы, а объемная доля δ -гидридов титана возрастает. В исследованном концентрационном диапазоне происходят следующие фазовые превращения $[\alpha(\alpha'', \omega) + \beta] \rightarrow [\alpha(\alpha_2) + \beta + \delta + \gamma]$ [198].

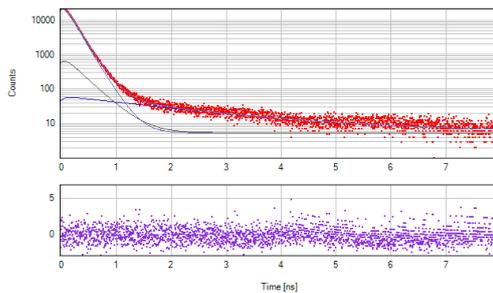
Кинетика сорбции водорода при температуре 650 °С и структурно-фазовое состояние изделий из сплава $Ti-6.5Al3.5Mo-1.5Zr-0.3Si$, изготовленных методом СЭЛС, также зависят от параметров электронно-лучевого сплавления [199]. Для изделий, изготовленных методом СЭЛС при токе 4 мА, минимальная скорость сорбции составляет 0,002 мас.%/мин. Однако, для изделий, изготовленных при токах пучка 3 и 6 мА, скорость сорбции увеличивается до 0,006 и 0,003 мас.%/мин., соответственно. Причем, в первом случае это обусловлено более мелкозернистой структурой, а во втором активным зернограницным растрескиванием. Фазовые превращения происходят по следующей схеме: $(\alpha + \beta \rightarrow \alpha(\alpha_2) + \beta + \delta \rightarrow \delta + \beta)$. Кроме

того, наводороживание способствует дополнительному измельчению микроструктуры и повышению микротвердости.

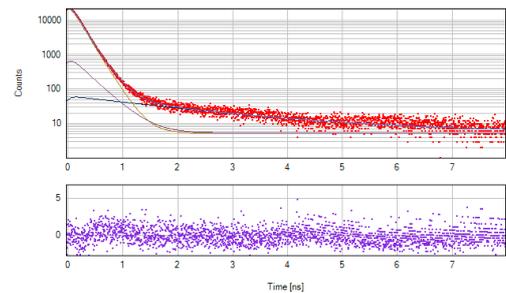
Комплексный анализ методами ПАС изделий из сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС при токе сплавления 13 мА, и наводороженных до различных концентраций, позволяет определить некоторые особенности дефектообразования по сравнению с титановыми сплавами, изготовленными другими методами [70]. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в объеме образцов сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС при токе сплавления 13 мА, наводороженных до различных концентраций, представлены на рисунке 50.



(a)



(b)



(г)

Рисунок 50 – Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в образцах сплава Ti-6Al-4V полученных методом СЭЛС наводороженных до различных концентраций

В таблице 9 представлены результаты анализа ВРАП изделий СЭЛС Ti-6Al-4V после наводороживания до различных концентраций.

Таблица 9 – 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 , нс ⁻¹	k_B , 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

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 [69,100,200]. В наводороженных изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V присутствует α_2 фаза (интерметаллид Ti₃Al в форме тонких пластин), поэтому часть позитронов будет аннигилировать в ней. Однако временные компоненты аннигиляции позитронов в решетке титана и интерметаллида Ti₃Al, 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 [182–184].

Спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов в объеме образцов сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС при токе сплавления 13 мА, наводороженных до различных концентраций, представлены на рисунке 51.

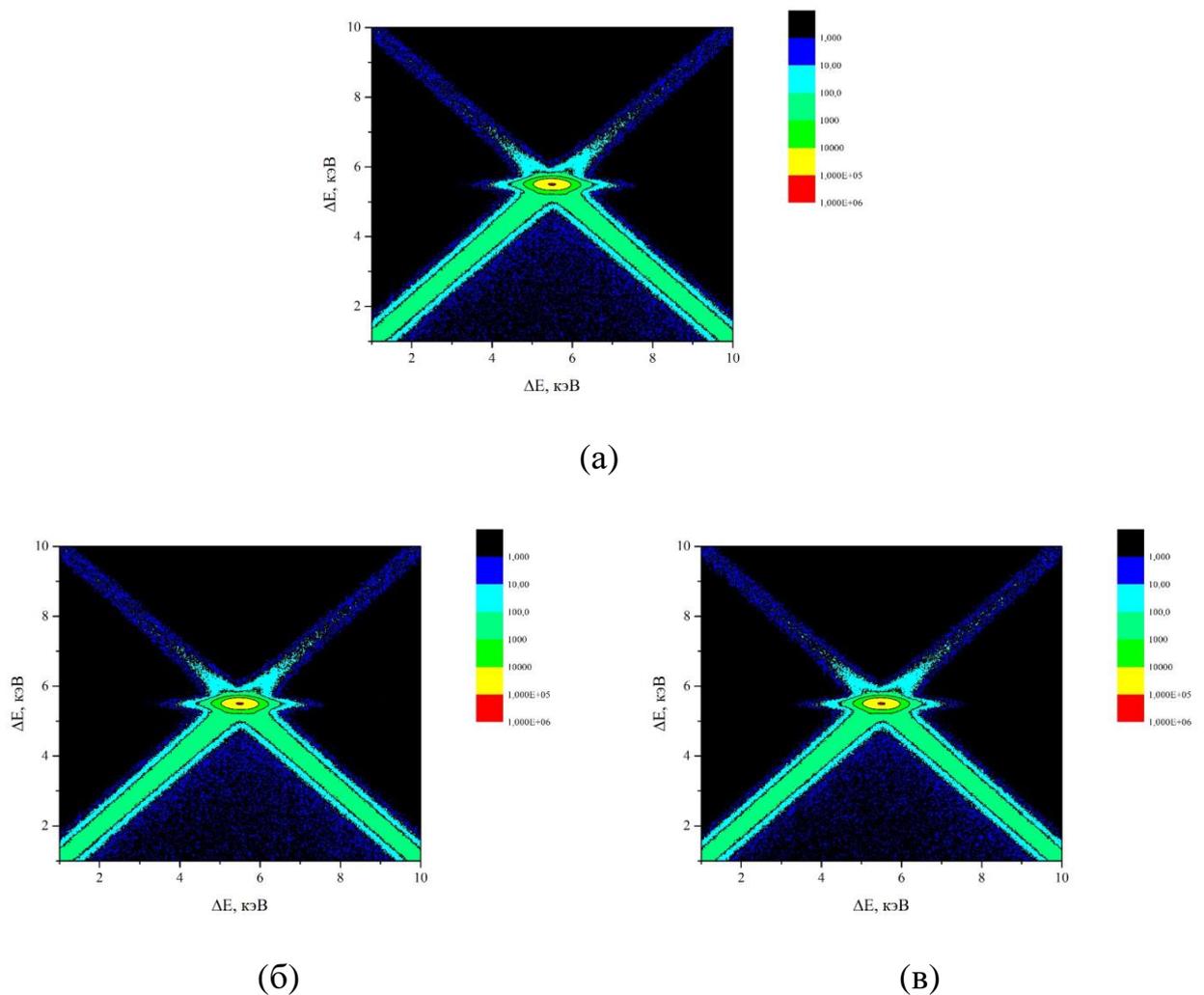


Рисунок 51 – Спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов в образцах сплава Ti-6Al-4V полученных методом СЭЛС наводороженных до различных концентраций

Результаты анализа ДУАЛ в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V, наводороженных до различных концентраций, представлены на рисунке 52.

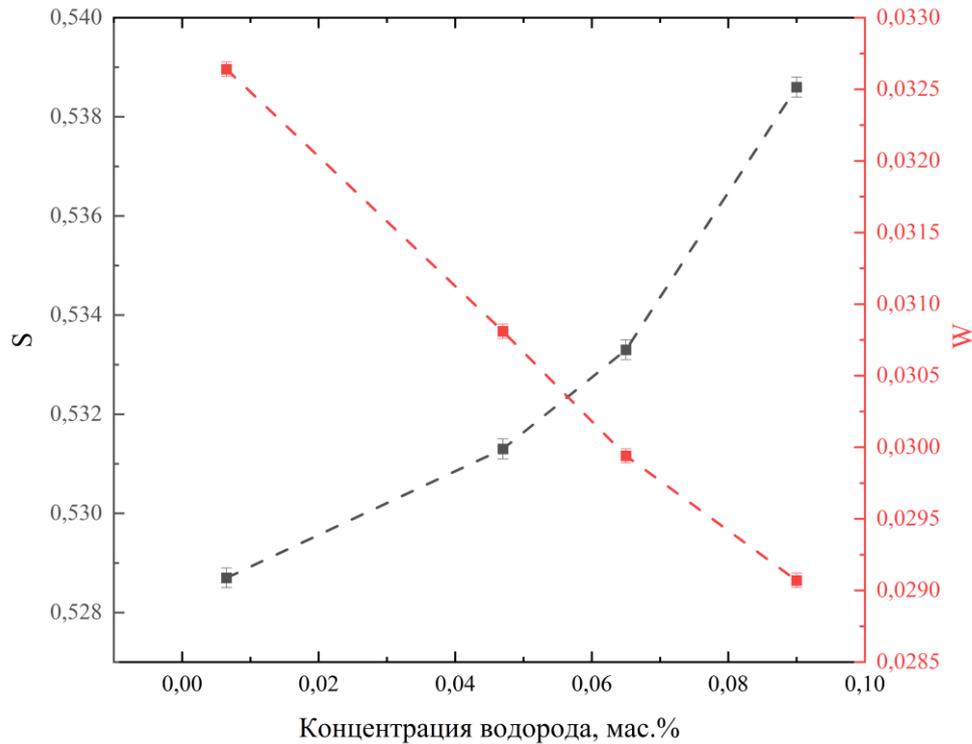


Рисунок 52 – Зависимость S и W параметров ДУАЛ от содержания водорода в изделиях СЭЛС Ti-6Al-4V

Результаты анализа ДУАЛ хорошо коррелируют с ВРАП. 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) масс.%, формируется развитая дефектная структура, включающая преимущественно дефекты дислокационного типа и водород-вакансионные комплексы.

Плотность дислокаций C_d определяется по формуле (21), а концентрация водород-вакансионных комплексов C_{V-1H} по формуле (23):

$$C_{V-1H} = \frac{k_B}{\mu_{V-1H}}, \quad (23)$$

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 $1,63 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [69,100]. Результаты расчетов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – 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

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 [69,100], 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_B , 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.

Исследована дефектная структура изделий из титанового сплава Ti-6Al-4V, полученных различными методами: интенсивной пластической деформацией с формированием ультрамелкозернистой структуры, селективным электронно-лучевым сплавлением и традиционным способом, до и после наводороживания до одинаковых концентраций [201]. Были подготовлены образцы титанового сплава в ($\alpha + \beta$) состоянии, имеющие различную микроструктуру: полученные традиционным литьем и прокаткой (Ti-6Al-4V), методом селективного электронно-лучевого плавления (СЭЛС Ti-6Al-4V), а также с использованием методов ИПД (УМЗ Ti-6Al-4V).

Образцы в состоянии поставки отжигались при температуре 750 °С. Образцы СЭЛС Ti-6Al-4V изготавливались с использованием электронно-лучевого принтера, разработанного в Томском политехническом университете [202]. Для печати использовался порошок сплава Ti-6Al-4V со средним размером частиц (65 ± 15) мкм, произведенный компанией «Нормин» (Россия). Образцы изготавливались в форме блоков размером 20×20×1 мм при скорости 16 мм/с и температуре подложки около (700 ± 50) °С. В ИФМП СО РАН заготовки из титанового сплава, находящиеся в крупнокристаллическом состоянии, подвергались всестороннему прессованию со сменой оси сжатия, постепенно снижая температуру от 600 до 580 °С, что способствовало формированию ультрамелкозернистой структуры в сплаве Ti-6Al-4V [203]. Насыщение образцов водородом до одинаковой концентрации ($1,00 \pm 0,15$) мас.% проводилось при температуре 600 °С (скорость нагрева 4 °С/мин) и давлении 67 кПа на установке Gas Reaction Controller LPB в автоматическом режиме по методу Сивертса, с последующим охлаждением в вакууме со скоростью 1,5 °С/мин.

Исходный литой сплав Ti-6Al-4V обладает неоднородной структурой, включающей α -однофазные и ($\alpha + \beta$)-двухфазные области. Однофазные области размером (10÷40) мкм, обычно окружены двухфазными областями. Внутри однофазных областей наблюдается зернистая структура размером (3÷5) мкм в поперечном сечении и (7÷10) мкм в продольном сечении. Рентгеноструктурный

анализ указывает на то, что объемная доля β -фазы в данном состоянии сплава составляет 5 об.%. Структура образцов СЭЛС Ti-6Al-4V характеризуется наличием пластин α -фазы, вдоль которых располагаются участки β -фазы. Пластины α -фазы формируют колонии, аналогичные колониям перлита в стали. Толщина пластин α -фазы преимущественно составляет 9 мкм, но в сплаве СЭЛС также наблюдаются пластины толщиной 200 нм. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что объемная доля β -фазы в образцах сплава СЭЛС Ti-6Al-4V составляет 4 об. %. Микроструктура образцов УМЗ сплава представлена двухфазной ($\alpha + \beta$) зеренно-субзеренной структурой со средним размером зерна 0,29 мкм (рисунок 53).

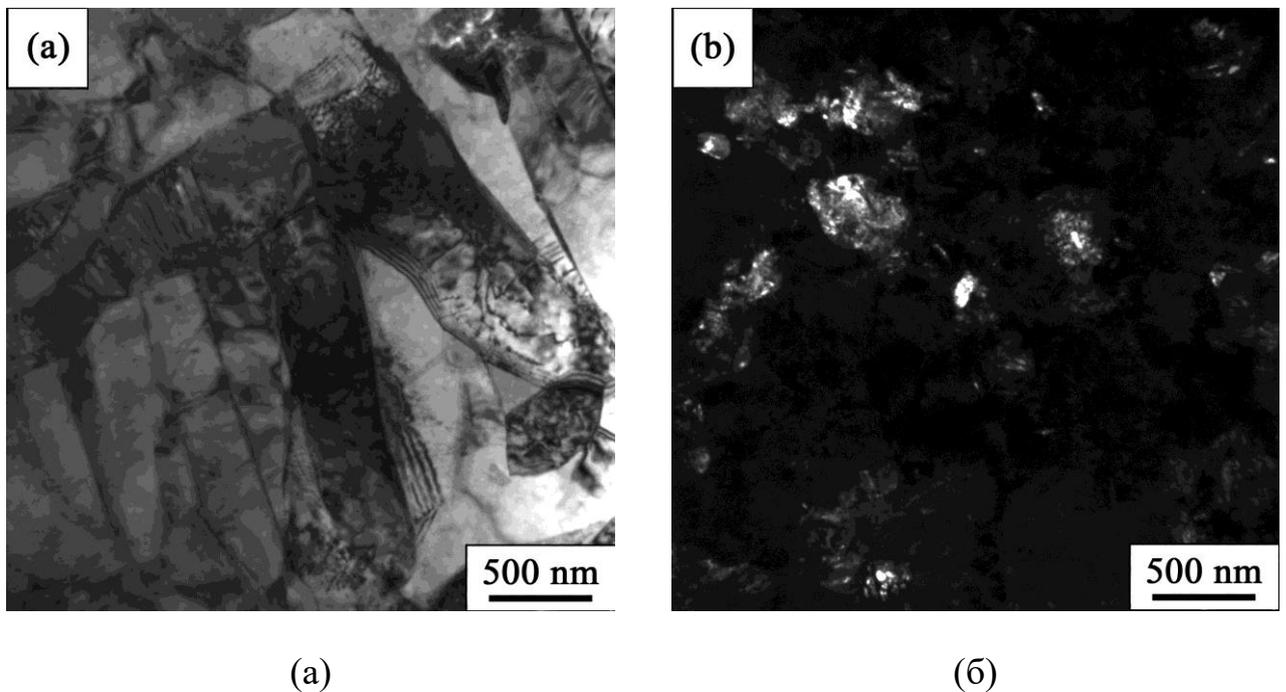


Рисунок 53 – Электронные микрофотографии сплава Ti-6Al-4V: а) сплав СЭЛС Ti-6Al-4V (изображение в светлом поле), б) сплав УМЗ Ti-6Al-4V (изображение в темном поле)

Установлено, что формирование УМЗ структуры приводит к незначительному увеличению объемной доли β -фазы (до 5 об.%). Насыщение водородом образцов литого и УМЗ титанового сплава до концентрации $(1,00 \pm 0,15)$ мас.% приводит к образованию гидридных преципитатов TiH_x . В то же время, по данным рентгеноструктурного анализа, после насыщения водородом

до той же концентрации в сплаве СЭЛС Ti-6Al-4V, на соответствующих дифракционных картинах наблюдается перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов. Дифракционные картины содержат отражения α -фазы титана, кубической δ - и тетрагональной γ -фаз гидроксида титана и интерметаллидной фазы Ti_3Al с гексагональной плотноупакованной решеткой.

Результаты анализа ВРАП для экспериментальных образцов Ti-6Al-4V в различных состояниях до и после наводороживания приведены в таблице 11. В литом сплаве Ti-6Al-4V была обнаружена одна короткоживущая компонента $\tau_F = (147 \pm 1)$ пс, связанная с аннигиляцией позитронов в титановой решетке. Наводороживание этого сплава до концентрации $(1,00 \pm 0,15)$ мас.% вызывает появление двух компонент времени жизни: $\tau_A = (166 \pm 2)$ пс и $\tau_B = (276 \pm 6)$ пс с интенсивностями $I_A = 83 \%$ и $I_B = 2 \%$. Компонента $\tau_A = (166 \pm 2)$ пс связана с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями в титане. Долгоживущая компонента $\tau_B = (276 \pm 6)$ пс связана с аннигиляцией позитронов в сложных водородно-вакансионных кластерах $mV-nH$ (где m – число вакансий в кластере, а n – число атомов водорода, связанных с кластером). В сплаве СЭЛС Ti-6Al-4V обнаружены две компоненты времени жизни позитронов, связанные с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями (τ_A) и тетравакансиями ($\tau_B = 290 \pm 5$ пс).

Таблица 11 – Параметры ВРАП для экспериментальных образцов Ti-6Al-4V в различных состояниях до и после наводороживания

Пара-метр	Литой Ti-6Al-4V	Литой Ti-6Al-4V-Н	СЭЛС Ti-6Al-4V	СЭЛС Ti-6Al-4V-Н	УМЗ Ti-6Al-4V	УМЗ Ti-6Al-4V-Н
τ_A , пс	-	166±2	164±2	166±2	171±2	167±5
I_A , %	-	83±2	13±4	61±2	71±2	80±2
τ_B , пс	-	276±6	290±5	207±5	293±5	281±6
I_B , %	-	2,0±0,1	0,06±0,03	14,0±0,2	2,0±0,1	0,2±0,1
k_A , нс ⁻¹	-	4,18±0,08	0,11±0,03	2,6±0,1	2,18±0,04	3,20±0,06
k_B , нс ⁻¹	-	0,164±0,007	0,002±0,001	0,74±0,08	0,115±0,004	0,013±0,007
τ_F , пс	147±1	147±1	147±1	145±2	147±1	147±1
τ_{avg} , пс	147±1	156±1	149±1	154±1	153±1	153±1

После гидрирования, интенсивность дислокационной компоненты возрастает в 4,7 раза, а время жизни долгоживущей компоненты значительно уменьшается (до 207 пс), при этом интенсивность возрастает до 14 %. Таким образом, при наводороживании сплава СЭЛС Ti-6Al-4V увеличивается концентрация дислокаций и образуются комплексы водород-вакансия (V-1H). В сплаве УМЗ Ti-6Al-4V наблюдается интенсивная (71 %) компонента с временем жизни (171±2) пс, которая может быть связана с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями или малоугловыми границами [107]. В этом случае, данные СДУАЛ используются для определения преобладающего типа дефектов. График $S=f(W)$, полученный по ОХ сечению двумерного спектра для экспериментальных образцов Ti-6Al-4V, представлен на рисунке 54. Для сравнения на график добавлены результаты СДУАЛ литых образцов Ti-6Al-4V после холодной прокатки до различных степеней деформации. Преобладающим типом

дефектов после холодной прокатки являются дислокации, поэтому этот тип дефектов также будет преобладать для всех коллинеарных экспериментальных значений на $S=f(W)$ зависимости.

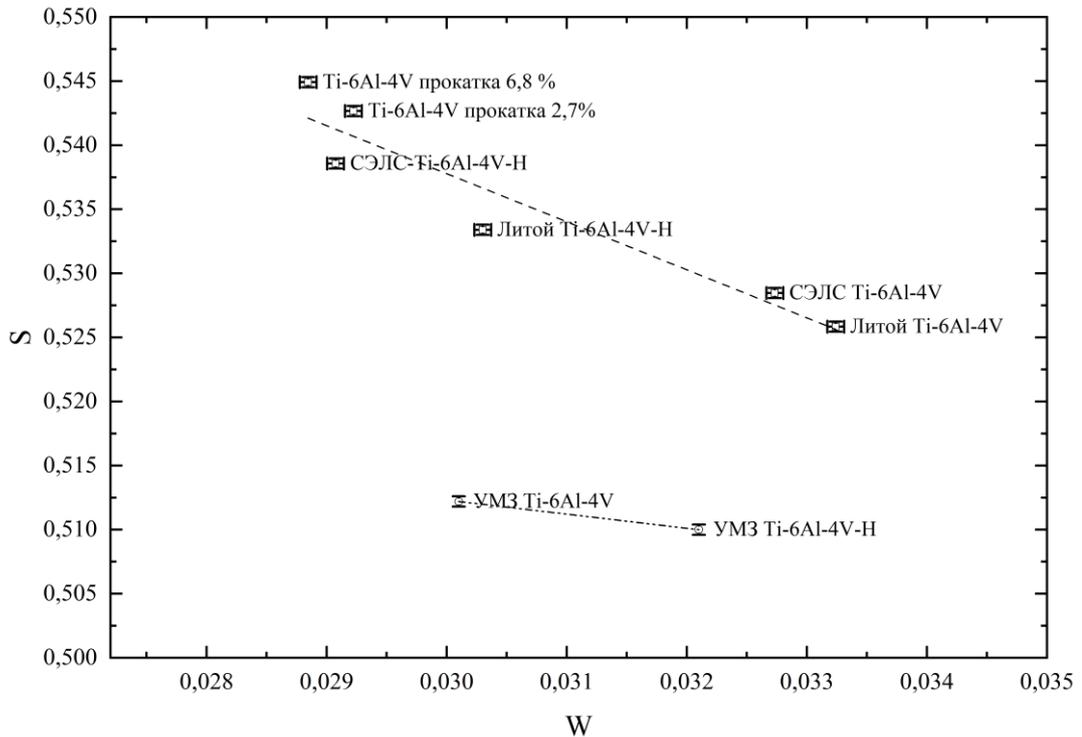


Рисунок 54 – График $S=f(W)$ для экспериментальных образцов Ti-6Al-4V в различных состояниях до и после наводороживания

Таким образом, преобладающим центром захвата позитронов в сплаве УМЗ Ti-6Al-4V до и после наводороживания являются малоугловые границы. Также, для этих образцов характерно наличие долгоживущей компоненты со временем жизни ~ 290 пс, которая связана с аннигиляцией позитронов, захваченных вакансионными или водород-вакансионными комплексами.

3.3. Выводы по главе 3

Разработка конструкционных материалов с высокими механическими характеристиками, подходящих к эксплуатации в водородсодержащих средах,

является актуальной проблемой современного материаловедения. На сегодняшний день аддитивные технологии являются перспективным и быстроразвивающимся способом производства новых конструкционных и функциональных материалов. Однако, для широкого внедрения необходимы, в том числе, систематические исследования закономерностей их формирования. Одним из наиболее перспективных методов создания объемных металлических изделий является селективное электронно-лучевое сплавление (СЭЛС). Метод СЭЛС, в отличие от селективного лазерного сплавления, не требует последующей температурной обработки для достижения высокой прочности. Однако для материалов, полученных с помощью аддитивных технологий, характерны специфические виды макро- и микродефектов, обусловленные особенностями протекающих физических процессов. Наличие подобных дефектов в объеме может оказывать влияние на механические свойства (твердость, прочность, долговечность, вязкость разрушения) изделий. При этом их формирование зависит от множества факторов, таких как ток электронного пучка, скорость сканирования, размеры порошка, стратегия заполнения и т.д. В этой связи актуальны исследования, направленные на оптимизацию процесса изготовления деталей с использованием СЭЛС, а также разработку и внедрение неразрушающих методов контроля качества изделий, полученных с применением аддитивных технологий.

Получены результаты анализа влияния параметров синтеза селективного электронно-лучевого сплавления, а также последующих термических и водородных воздействий на дефектную структуру титанового сплава Ti-6Al-4V:

1. Анализ временного распределения аннигиляции позитронов в образцах сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС, при различном токе сплавления показал, что во всех спектрах помимо компоненты $\tau_F = 147$ пс, отвечающей за аннигиляцию в бездефектной решетке титана, выделяются две компоненты, отвечающие за аннигиляцию позитронов, захваченных дефектами: $\tau_A = (165 \pm 2)$ пс и $\tau_B = (291 \pm 5)$ пс. Компонента $\tau_A = (165 \pm 2)$ пс, связана с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями. Долгоживущая компонента

$\tau_{\text{В}} = (291 \pm 5)$ пс отвечает за аннигиляцию позитронов, захваченных тетравакансиями.

2. С использованием трехкомпонентной модели захвата позитронов рассчитана плотность дислокаций и тетравакансий. Плотность дислокаций в образцах Ti-6Al-4V, полученных методом СЭЛС при различных режимах печати, находится в диапазоне $(2,2 \div 3,3) \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$, а концентрация тетравакансий до 0,003 ppm. В целом, концентрация дефектов в образцах сплава Ti-6Al-4V полученных методом СЭЛС в различных режимах печати, существенно превышает концентрацию указанных дефектов в образцах сплава Ti-6Al-4V, полученного традиционным методом.

3. Анализ совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии в образцах сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС при различном токе сплавления, указывает также на формирование наноразмерных кластеров (Ti-Ti-Al), что приводит к образованию предвыделений фазы Ti_3Al . При этом преобладающим центром захвата позитронов остаются дислокации, что хорошо согласуется с данными ВРАП.

4. Анализ временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов показал, что наводороживание титановых изделий, изготовленных методом селективного электронно-лучевого сплавления, до концентрации 0,09 мас.% приводит к формированию простых водород-вакансионных комплексов (V-1H), при этом преобладающим типом дефектом остаются дислокации. Увеличение содержания водорода от 0,047 мас.% до 0,09 мас.% в образцах сплава Ti-6Al-4V, изготовленных методом СЭЛС, приводит к росту плотности дислокаций и концентрации простых 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. Установлено, что до наводороживания преобладающим типом дефектов в титановых сплавах СЭЛС и УМЗ являются дислокации и малоугловые границы, соответственно. Наводороживание из газовой фазы до $(1,00 \pm 0,15)$ мас.% приводит к увеличению концентрации преобладающего типа дефектов. Кроме

того, вакансионные комплексы, также представленные в сплавах СЭЛС и УМЗ Ti-6Al-4V, взаимодействуют с водородом и образуют водород-вакансионные комплексы

4. Позитронный контроль дефектной структуры гетерогенных металлических материалов при синтезе и облучении

Учитывая уже известные закономерности взаимодействия позитронов с веществом, существует большой класс научных и прикладных задач современного материаловедения, связанных с необходимостью анализа структуры поверхностных и околоповерхностных слоев материалов, которые могут быть успешно решены методами позитронной аннигиляционной спектроскопии. Однако в большинстве случаев толщина этих слоев намного меньше глубины проникновения позитронов от радиоизотопных источников, и применение традиционной экспериментальной техники позитронной диагностики малоэффективно. Для реализации неразрушающего контроля с помощью ПАС необходимо разрабатывать моноэнергетические пучки позитронов с регулируемой энергией, а также специализированные методики анализа с применением радиоактивных изотопов.

При использовании источников позитронов с максимальной энергией до 0,5 МэВ, для модифицированных поверхностных слоев толщиной около 3 мкм достигается существенный уровень сигнала (порядка 20 % позитронов аннигилируют в модифицированной области), что представляет практический ориентир для анализа поверхностно-модифицированных материалов с использованием методов позитронной аннигиляционной спектроскопии и радиоизотопных источников. Применение источника на основе изотопа ^{44}Ti с максимальной энергией позитронов 1,5 МэВ позволяет получить информацию об импульсном и временном распределении аннигиляции позитронов, которая указывает на то, что облучение сильноточными импульсными электронными пучками с плотностью энергии ($5\div 25$) Дж/см² циркониевого сплава Zr-1%Nb (Э110) приводит к образованию поверхностной градиентной структуры на глубину (8 ± 1) мкм и отжигу дефектов в объеме сплава (на глубине $\sim (100 \pm 50)$ мкм). В

результате радиационного и термического воздействия в поверхностной области формируется сложная дефектная структура, включающая дислокационные петли и дефекты вакансионного типа, преимущественно за счет коалесценции. Последующее высокотемпературное наводороживание не приводит к увеличению плотности дефектов дислокационного типа (преобладающий центр захвата позитронов остается неизменным), при этом концентрация вакансионных дефектов увеличивается [142].

Применение радиоизотопных источников для анализа ПАС циркониевого сплава Zr-1%Nb (Э110) после облучения импульсными ионными пучками невозможно, поскольку формируется градиентный поверхностный слой, толщина которого не превышает 1,5 мкм, и требуется использование пучков позитронов переменной энергии до 35 кэВ. Микроструктура поверхности циркониевого сплава после плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана при различных напряжениях смещения представлена случайно ориентированными зернами Ti со средним размером (18 ± 7) нм и зернами Zr с твердым раствором замещения титаном, а толщина модифицированного слоя не превышает 400 нм. С применением пучков позитронов переменной энергии методами ПАС установлено, что структура после модификации ионными пучками характеризуется градиентным распределением дефектов вакансионного типа, концентрация которых возрастает с увеличением напряжения смещения. После высокотемпературного наводороживания, распределение атомов водорода в поверхностно-модифицированном слое также градиентно. Накопление водорода в циркониевом сплаве Zr1%Nb после плазменно-иммерсионной ионной имплантации титана сопровождается уменьшением S и увеличением W параметров ДУАЛ. При напряжении смещения 500 В захват водорода происходит с образованием гидридов титана, в то время как при напряжениях смещения 1000 и 1500 В водород захватывается преимущественно дефектами вакансионного типа. С увеличением концентрации дефектов вакансионного типа усиливается захват

водорода и начинают формироваться более сложные водород-вакансионные комплексы [141].

В последние десятилетия активно проводятся исследования радиационно-индуцированных дефектов и соответствующих им изменений физико-механических свойств различных ГГМ [204–206]. Многослойные функционально-градиентные покрытия с различными кристаллическими структурами рассматриваются как потенциальные материалы с высокой стойкостью по отношению к радиационным дефектам, поскольку на интерфейсах происходит рекомбинация дефектов вакансионного типа и межузельных атомов [207–210]. Основываясь на этой концепции, металлы с различными кристаллическими структурами (ОЦК, ГЦК и ГПУ) рассматриваются для изготовления многослойных наноразмерных покрытий с высокой радиационной стойкостью.

Открытые объемные дефекты кристаллического строения, например, вакансии, дислокации, границы зерен и т. д. оказывают значительное влияние на основные физические свойства металлических материалов. Например, вакансии играют ключевую роль, как в диффузионных процессах [211], так и в фазовых превращениях [212]. Дислокации и границы зерен вызывают упрочнение материалов [213, 214] и обеспечивают места зародышеобразования при кристаллизации. Существует множество способов введения дефектов в металлические материалы, например, пластическая деформация, внедрение водорода в кристаллическую решетку, электронное и ионное облучение и т.д. Ряд новых металлических материалов с уникальными физическими свойствами был разработан путем управляемого введения специфических дефектов или использования модифицированного поверхностного слоя. Такой подход можно назвать инженерной модернизацией материала, то есть свойства материала изменяются путем управляемого введения различных дефектов в объем или только в поверхностные слои [196, 214–218].

Конструкционные материалы, способные выдерживать высокие дозы облучения, имеют большое значение для современных и перспективных ядерно-

энергетических систем [219, 220]. Облучение конструкционных материалов приводит к созданию большого количества вакансий и межузельных атомов, которые агломерируют с образованием дислокационных петель, тетраэдров с дефектами упаковки или нанопустот. Данные дефектные агломераты способствуют набуханию, упрочнению, аморфизации и охрупчиванию, что приводит к ускоренному разрушению материала при облучении [221–223].

Необходимо подавлять образование радиационных дефектов, чтобы расширить эксплуатационные возможности и срок службы материалов в современных и перспективных ядерных реакторах. Для этого разрабатываются различные способы и подходы повышения стойкости материалов к облучению. В частности, формирование развитых границ зерен, межфазных границ или свободных поверхностей (в пористых структурах) является одним из подходов к повышению радиационной стойкости, который в настоящее время активно исследуется [210, 224–227]. Большинство границ зерен и интерфейсов являются эффективными поглотителями точечных дефектов [228–230]. В работе [231] показано, что радиационная повреждаемость аустенитных нержавеющей сталей уменьшается с уменьшением размеров зерна, поскольку они активно захватывают радиационные дефекты. Кроме того, наноструктурированные металлы с большой удельной площадью границ, показывают повышенную устойчивость к облучению по сравнению с их крупнозернистыми аналогами [231, 232]. Таким образом, можно предполагать, что существует возможность управления радиационной стойкостью материалов путем изменения размера структурных элементов. Теоретические исследования подтвердили способность границ зерен захватывать точечные дефекты и кластеры вакансий, вызванные каскадным выбиванием, как в ГЦК, так и в ОЦК металлах [226, 233, 234].

Исследования НМС показали, что некогерентные и полуккогерентные интерфейсы также являются стоком точечных дефектов. В данных многослойных нанокompозитах образуется существенно меньше дефектов, чем в однослойных покрытиях при идентичных условиях ионной бомбардировки [235–239]. Однако,

некогерентные и полуккогерентные границы раздела нанокompозитов с различной кристаллографической ориентацией, составом и структурой будут иметь различную эффективность поглощения. Так, активно исследуется радиационная стойкость НМС: системы ОЦК/ОЦК, системы ГЦК/ГЦК, системы ГЦК/ОКЦ, системы ГПУ/ОЦК и т.д.

Представителями системы ГЦК/ОЦК являются: Cu/Nb [240–246]; Ag/V [247,248]; Cu/W [249]; Cu/Fe [250,251] и Ni/Fe [252]; Cu/V [253] и др. Несмешивающиеся нанослои Cu/Nb с толщиной слоя в 2,5 нм показывают высокую стойкость при облучении ионами гелия [245,253]. Гелиевые пузырьки практически не обнаруживаются в НМС Cu/Nb после облучения [254]. При облучении ионами гелия с энергией 35 кэВ НМС Cu/Nb наблюдается увеличение нанотвердости от 0,2 до 0,5 ГПа, в зависимости от толщины индивидуальных слоев облучаемого материала [243]. Система Cu/V также может обладать эффектом самовосстановления радиационных дефектов. В работах [253, 255, 256] показано влияние облучения ионами He с энергией 50 кэВ на НМС Cu/V с толщинами слоев 2,5 и 50 нм, и было показано, что увеличение количества некогерентных границ раздела Cu/V приводит к уменьшению количества гелиевых пузырьков в зоне высадки ионов. В работе [236] исследовалось влияние облучения ионами Xe^{20+} с энергией 3 МэВ на НМС Cr/W и W с толщиной индивидуальных слоев от 5 до 200 нм, соответственно. После облучения в однослойном покрытии W наблюдаются значительные эффекты радиационного набухания, что не характерно для НМС Cr/W. Кроме того, уменьшение нанотвердости и модуля Юнга для НМС Cr/W значительно ниже по сравнению с однослойным W покрытием.

Границы зерен и межфазовые границы значительно влияют на свойства функционально-градиентных материалов, к которым можно отнести прочность, трещинообразование, наклеп и образование дефектов при механических нагрузках и радиационном воздействии. В целом, граница раздела в металлических системах при пластической деформации является источником и стоком дефектов, барьером на их пути и местом скопления дефектов.

Размер зерен и тип границ раздела играют особую роль в свойствах металлов и многослойных композиционных материалов на их основе. Так при определенной критической толщине слоя механизм деформирования отличается от классического закона Холла-Петча [257]. Металлические многослойные структуры являются идеальной моделью для исследования влияния границ раздела на пластичность в металлах. Предыдущие работы, направленные на изучение влияния границ раздела на предел текучести [258–268] показали, что внутренние напряжения в многослойных структурах возрастают с уменьшением толщины каждого слоя. В данном случае границы зерен сдерживают движение дислокации [269–276]. При дальнейшем уменьшении зерна значительный вклад в деформацию материала вносят процессы, происходящие на межзеренных границах.

В слоях толщиной ~ 5 нм огромное влияние имеет тип границы раздела (когерентная, полуккогерентная, некогерентная) [277, 278]. На когерентной границе решетка одной фазы плавно переходит в решетку другой фазы: атомные плоскости не прерываются на такой границе, а лишь несколько изгибаются, при этом продолжают в другой фазе. Напряжения, вызванные когерентной границей, могут повысить общую энергию системы, и, при достаточно большом атомном несоответствии, энергетически выгодным становится замена когерентной границы раздела на полуккогерентную.

В слоях Cu/Ni и Cu/Ag, например, имеются кубические системы плоскостей скольжения, и направления скольжения почти непрерывны через границы раздел. На когерентных границах раздела наблюдается небольшое изменение направления скольжения и ориентации плоскости скольжения на границе. Несмотря на это, дислокации не могут легко переходить из одной границы раздела в другую из-за нескольких факторов, главным из которых является чередующиеся когерентные напряжения сжатия и растяжения. Данные когерентные напряжения стремятся согласовать параметры решетки двух границ раздела. Другим фактором, влияющим на подвижность дислокаций, является параметр несоответствия сопрягающихся решеток на границе раздела (интерфейсе) [279]. Данный факт

характерен для многослойных систем, где дальнедействующие когерентные напряжения релаксируют за счет дислокаций на границах раздела [280, 281]. Для когерентных двойниковых границ раздела в однофазных металлах, наличие границ двойникования приводит к изменению ориентации кристалла между матрицей и плоскостью двойникования, в результате разрыва систем скольжения [282–289]. Для полукogerентных границ раздела с малым несоответствием параметров решеток ($<5\%$), скольжение дислокаций по-прежнему сталкивается с очень большими напряжениями, которые необходимо преодолеть [290, 291].

Из вышесказанного следует, что варьирование типа кристаллических решеток (ОЦК, ГЦК и т.д.), их ориентации в наноразмерных металлических слоях (НМС) определяет структуру границ раздела. Значения предела прочности для когерентной границы раздела будет меньше, чем для некогерентной, поэтому для повышения предела прочности необходимо уменьшить толщину слоев для когерентных границ. Но иногда возможно изменение типа границы раздела в системах, которым свойственны аллотропные преобразования. Это возможно, например, в тех случаях, когда толщина слоя мала и близка к критической толщине, при которой выполняется обратный закон Холла-Петча. Подобное явление характерно для систем Ti/Al [292], Ti/Nb [293], Mg/Nb [294].

Самым большим структурным несоответствием кристаллических решеток обладают гексагонально-кубические системы, которые делятся на ГПУ/ОЦК и ГПУ/ГЦК системы. При этом системы ГПУ/ОЦК на сегодняшний день мало изучены и представляют интерес для создания радиационно-стойких композитов, так как несоответствие кристаллических решеток для них равно 0,74. За счет большого структурного несоответствия некогерентные границы разделов ГПУ/ОЦК систем могут являться эффективным стоком радиационных дефектов, и являются преградой для распространения дислокаций при деформации. Примером ГПУ/ОЦК систем являются системы Ta/Ti, Co/W, Zr/Nb и т.д. [295–297].

При этом НМС на основе Zr/Nb также имеют ряд преимуществ по отношению к другим системам с некогерентными и полукogerентными границами раздела:

- Zr и Nb являются конструкционными материалами активной зоны ядерных реакторов (сплавы Zr-1%Nb и Zr-2,5%Nb);
- Zr и Nb имеют относительно высокую температуру плавления, коррозионную стойкость и прочность;
- Zr обладает низким сечением захвата тепловых нейтронов.

Однако в настоящий момент работы в этой области исследования данных материалов направлены на изучение деформационных механизмов и влияния толщины слоев на механические характеристики. Особый интерес представляет возможная перестройка некогерентной границы раздела в когерентную, так как в Zr при малой толщине слоя может произойти аллотропное превращение ГПУ=>ОЦК [205]. Это, в свою очередь, влияет на механические свойства циркониевого слоя и системы Zr-Nb в целом в результате изменения несоответствия параметров кристаллических решеток в Zr и Nb слоях, при толщине менее 10 нм, в слоях с меньшим параметром кристаллической решетки происходит уменьшение сжимающих напряжений, что приводит к образованию когерентной границы раздела. С увеличением несоответствия параметров решеток меняется тип границы раздела: когерентная => полукogerентная => некогерентная. При толщинах ниже 3 нм в системе Zr/Nb происходит переход из стабильного ГПУ Zr/ОЦК Nb состояния в метастабильное ОЦК Zr/ОЦК Nb состояние. Однако результаты исследования твердости в зависимости от толщины индивидуального слоя показали, что с ее снижением происходит уменьшение твердости, что связано с изменением механизмов движения дислокаций и систем скольжения в ГПУ решетке. При этом аллотропные превращения в Zr не наблюдаются. Результаты ПЭМ показали, что при периодичности слоев 10 нм наблюдается волнообразный рост покрытия, при этом с увеличением периодичности рост слоев происходит более равномерно. Также в слое с периодичностью 10 нм обнаружены области

соединения слоев Nb и Zr друг с другом и характерно образование аморфных областей, пересекающих слои Zr/Nb. Исследования механических характеристик показали повышение модуля Юнга Zr/Nb покрытий при уменьшении толщины слоев с 60 до 30 нм, соответственно.

Исследование влияния облучения γ -квантами с энергией 1,25 МэВ и дозой 510 кГр на НМС Zr/Nb с периодичностью 10, 30 и 60 нм показало увеличение сжимающих напряжений, особенно в Nb слоях, при уменьшении периодичности слоев с последующим возрастанием твердости [204]. Радиационное упрочнение в данных слоях связано с уменьшением размера зерен и распределением радиационных дефектов в первую очередь в Nb слоях из-за радиационного разупорядочения. Несмотря на наличие радиационных дефектов, в крупных зернах наблюдаются дислокации, при этом их концентрация соответствует уровню до облучения. Поэтому, НМС с большей периодичностью имеют высокую структурную целостность и механические характеристики после облучения γ -квантами.

Указанные особенности делают систему НМС на основе Zr/Nb перспективной для создания композиционных материалов активной зоны ядерных реакторов нового поколения, в том числе термоядерных. Материалы на основе Zr потенциально применимы для создания модуля blankets с водяным охлаждением из-за схожей рабочей температуры с реакторами деления. В связи с чем, исследование ГГМ на основе наноразмерных многослойных металлических систем Zr/Nb при облучении является актуальной задачей.

4.1. Позитронная аннигиляционная спектроскопия металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb до и после протонного облучения

Образцы наноразмерных металлических слоев (НМС) Zr/Nb изготовлены методом магнетронного распыления. Многослойные покрытия были получены на специализированной установке, разработанной в НОЦ им. Вейнберга, ТПУ (Томск, Россия). Подложки из монокристаллического кремния с ориентацией (111) были закреплены внутри экспериментальной камеры с системой осевого вращения (рисунок 55).

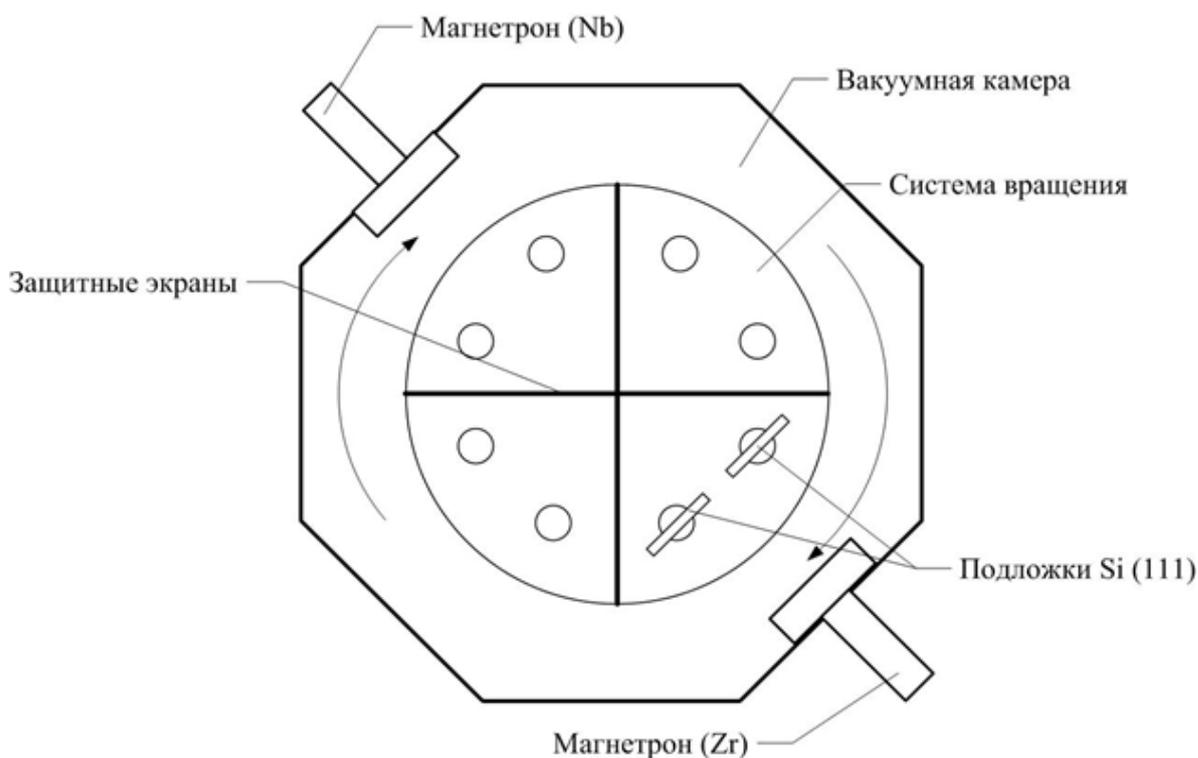


Рисунок 55 – Схема процесса нанесения многослойных Zr/Nb покрытий

Остаточное давление в камере составляло 0,002 Па, нанесение покрытий производилось в атмосфере Ar при рабочем давлении 0,3 Па. Перед нанесением покрытий подложки подверглись очистке ионами Ar в течение 30 мин. при напряжении 2,5 кВ и ионном токе 2,5 мА. Для нанесения покрытий использовались

две сбалансированные магнетронные распылительные системы с источниками питания APEL-M-5PDC (Прикладная электроника, Томск, Россия). Для получения многослойной структуры с различной толщиной монослоев необходимо обеспечить мощность распылительных систем для мишеней Zr и Nb, при которой сохраняется постоянная скорость нанесения покрытий. Оптимальная мощность распылительной системы была подобрана экспериментально и составила $37,9 \text{ Вт/см}^2$ для Zr мишени и $26,4 \text{ Вт/см}^2$ для Nb мишени, что соответствует скорости осаждения покрытия около 1 нм/с . При этом использовался анодный экран диаметром 85 мм, а расстояние мишень-подложка составило 100 мм.

Проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование влияния протонного облучения на структурно-фазовое состояние и дефектную структуру НМС Zr/Nb [298]. Структурно-фазовое состояние исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Детальное исследование тонкой структуры образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100F (JEOL, Akishima, Япония). Подготовка образцов для ПЭМ проводилась методом ионного утонения с помощью Ion Slicer EM-09100IS (JEOL, Akishima, Япония). Во время подготовки образцов в качестве рабочего газа использовался аргон, ускоряющее напряжение составляло 8 кВ, угол травления $(1,5 \div 4)^\circ$. Рентгеноструктурные исследования выполнялись на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с использованием геометрии Брегга-Брентано, исследуемые углы $(20 \div 75)^\circ$, скорость сканирования $5,0^\circ/\text{мин}$.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, в результате напыления формируются НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев $(100 \pm 10) \text{ нм}$, с четкими границами между отдельными слоями (рисунок 56). Электронная микродифракция с выделенной области характеризуется наличием отражений от различных плоскостей $\alpha\text{-Zr}$ и отражений от плоскости $(211) \beta\text{-Nb}$.

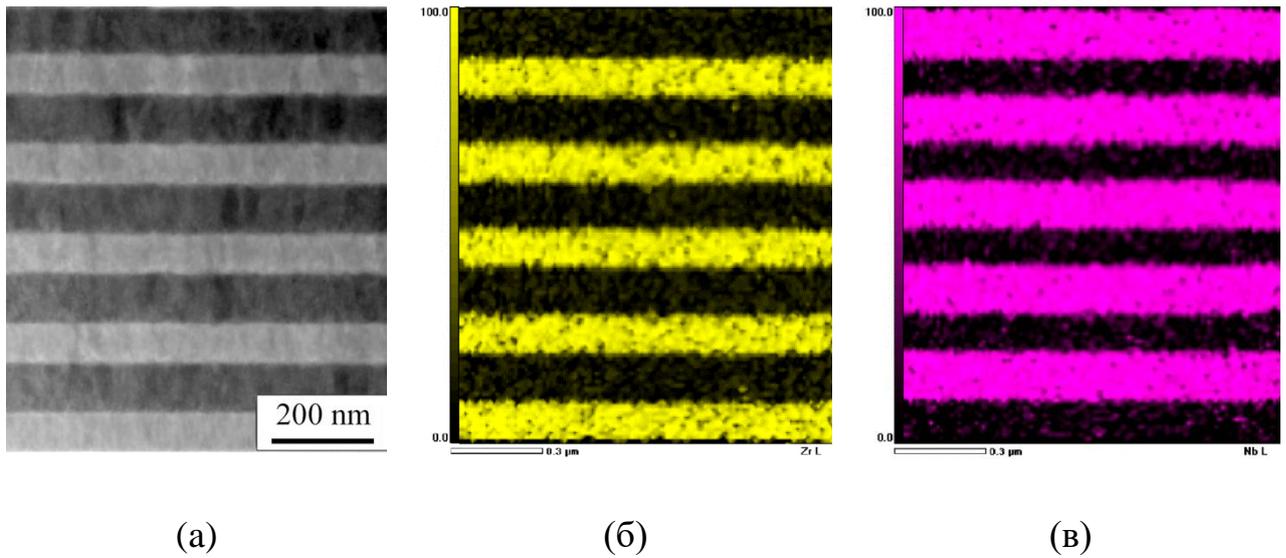
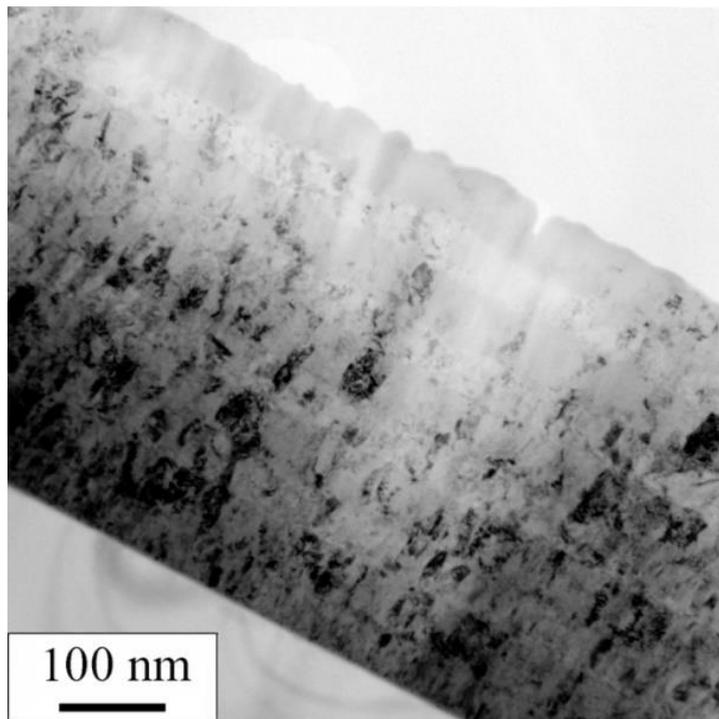


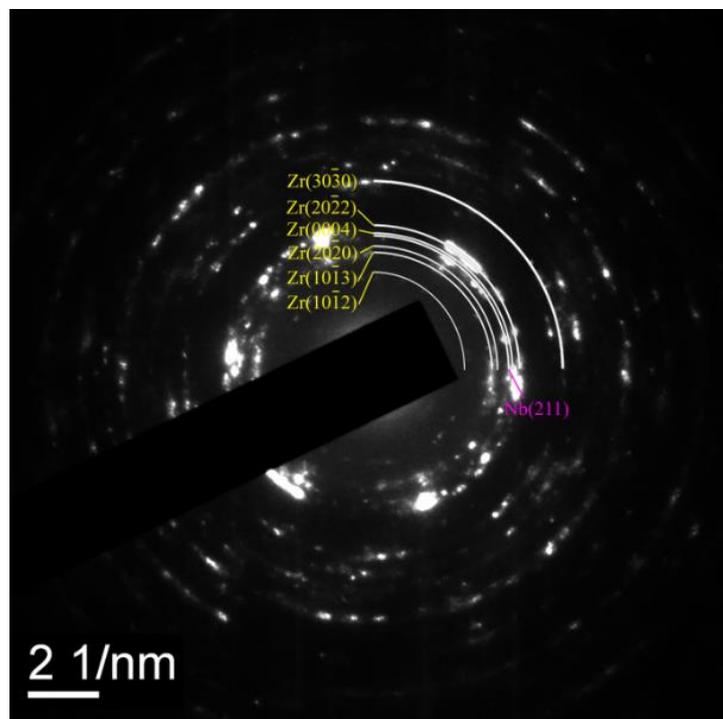
Рисунок 56 – СПЭМ изображение поперечного сечения (а) и результаты ЭДС анализа слоев Zr (желтый) (б) и Nb (розовый) (в) непосредственно осажденного НМС Zr/Nb с толщиной слоев 100 нм

Микроструктура каждого слоя циркония и ниобия представлена столбчатыми зёрнами нанометрового размера, средний размер которых варьируется от 20 до 50 нм (рисунок 57).

Наличие столбчатой структуры характерно для покрытий, полученных при низкоэнергетической ионной бомбардировке в условиях ограниченной подвижности атомов. Анализ микрофотографии ПЭМ высокого разрешения показывает наличие некогерентных границ раздела между слоями циркония и ниобия (рисунок 58).

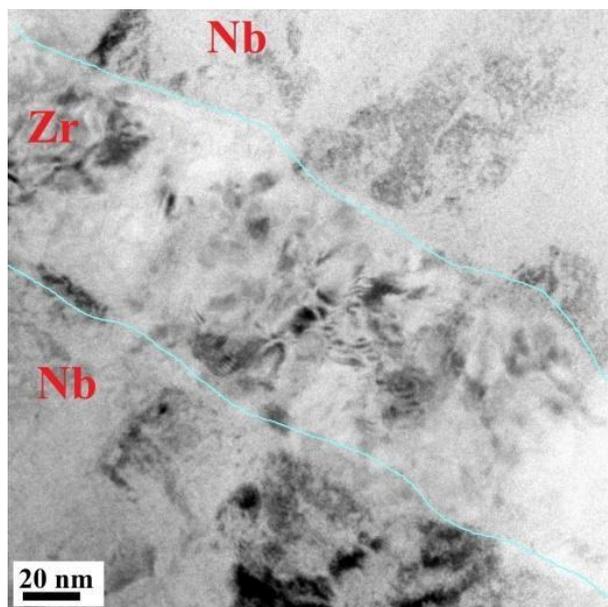


(a)

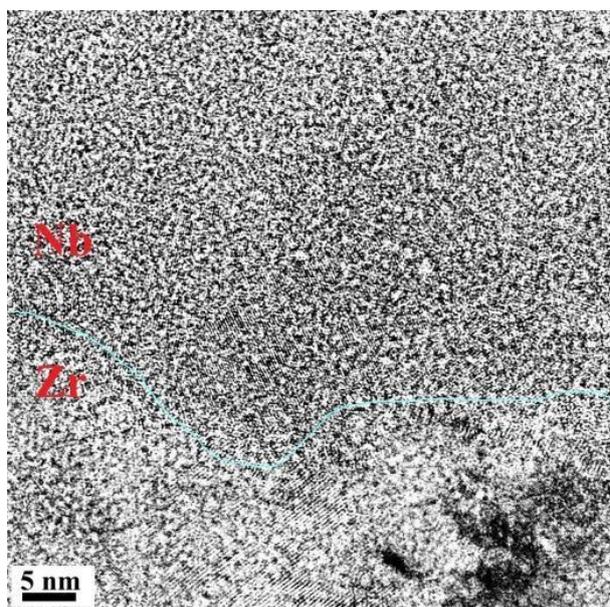


(б)

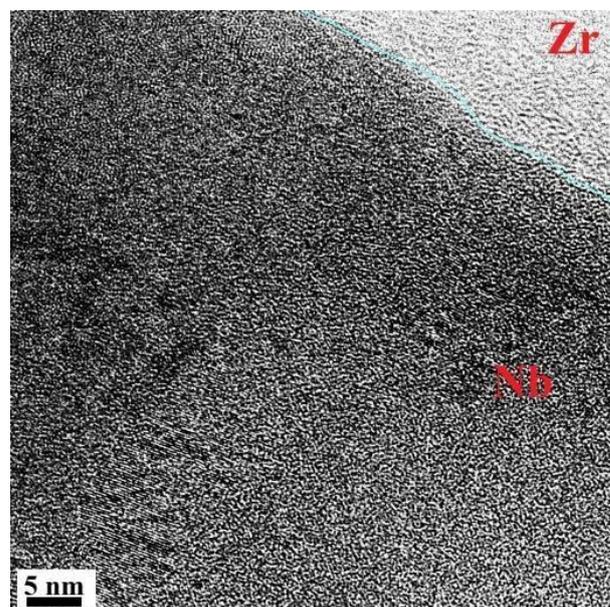
Рисунок 57 – Светлопольное ПЭМ-изображение поперечного сечения НМС Zr/Nb 100 нм (а) и соответствующая электронная микродифракция (б)



(a)



(б)



(в)

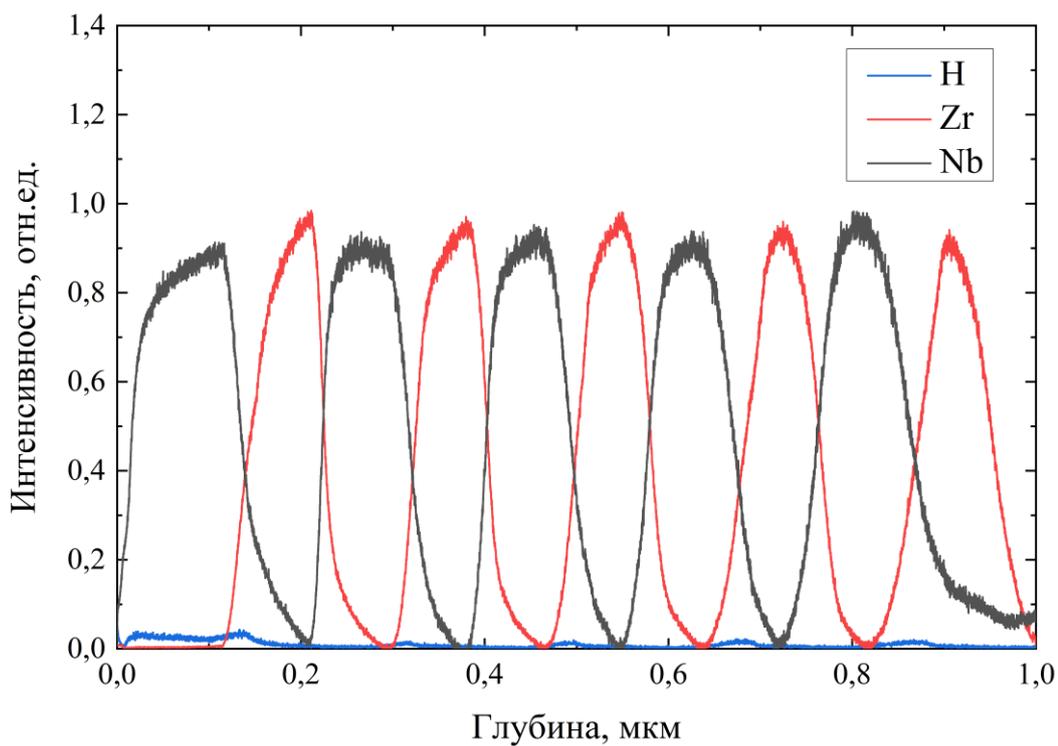
Рисунок 58 – Результаты просвечивающей микроскопии высокого разрешения поперечного сечения НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм

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

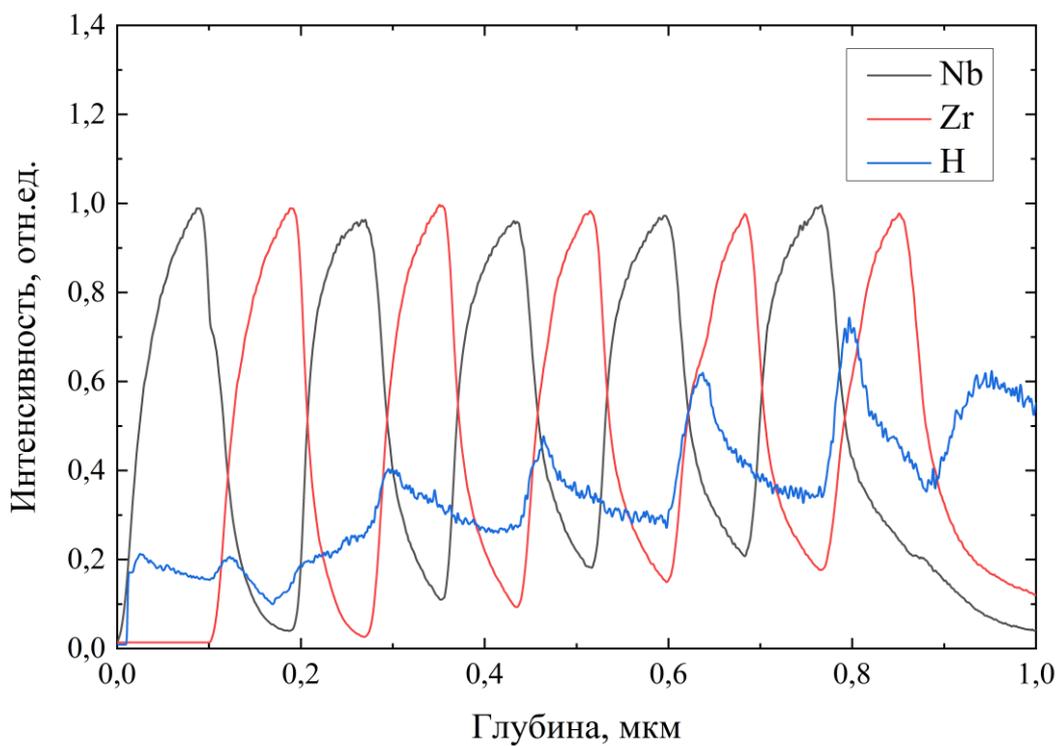
с использованием алюминиевого поглотителя толщиной 11 мкм. Моделирование в программном пакете SRIM-2013 показывает, что при данных условиях протоны эффективно останавливаются преимущественно в НМС, при этом часть протонов достигает кремниевой подложки. Брэгговский пик наблюдается на глубине ~ 800 нм, 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). Параметры решетки НМС Zr/Nb до облучения составили: $a = 3,162 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$, что на 2,2 и 0,4 % меньше параметров для идеальной решетки Zr ($a = 3,232 \text{ \AA}$, $c = 5,147 \text{ \AA}$). Для слоев Nb параметр $a = 3,278 \text{ \AA}$, что также меньше на 0,9 % по сравнению с идеальной решеткой ($a = 3,306 \text{ \AA}$). После протонного облучения для слоев Zr и Nb наблюдается уменьшение параметров решетки, значения которых составили: $a = 3,158 \text{ \AA}$ и $c = 5,126 \text{ \AA}$ для Zr и $a = 3,276 \text{ \AA}$ для Nb. Кроме того, отмечено увеличение значения ПШПВ для Zr(100) до $1,07^\circ$, для Zr(002) до $0,7^\circ$ и для Nb(110) до $0,6^\circ$.

Исследование распределения химических элементов в НМС Zr/Nb также осуществлялись методом оптической эмиссионной спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда на спектрометре GD-Profilер 2, оснащенным высокочастотным импульсным генератором переменным током. Распределение химических элементов по глубине исследовалось в импульсном режиме при следующих параметрах распыления: мощность 40 Вт, давление 650 Па, частота 1 кГц, коэффициент заполнения 25 %. Распыление проводилось на аноде диаметром 4 мм, рабочим газом является аргон. Анализ распределения элементов НМС Zr/Nb до и после протонного облучения методом ОЭСТР выявил интенсивное накопление атомов водорода вблизи границ раздела (рисунок 59).



(a)



(б)

Рисунок 59 – Распределение элементов в НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм до (а) и после протонного облучения в течение 30 минут (б)

В НМС до облучения присутствует небольшое количество водорода, сосредоточенного преимущественно на границах Nb/Zr. После облучения максимум концентрации водорода наблюдается на глубине ~ 800 нм, что соответствует брэгговскому пику при данных условиях облучения. Распределение водорода также имеет бимодальный характер с выраженными максимумами на границах Nb/Zr и минимумами на Zr/Nb. Атомы водорода в основном локализованы в цирконии вблизи границы раздела. Отношение интенсивности линий H для границ раздела Nb/Zr и Zr/Nb составляет 1:2, а содержание водорода на границах Zr/Nb и в объеме слоев Nb практически одинаково.

Послойный анализ структурных дефектов проводился с помощью метода доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием пучков позитронов переменной энергии в ОИЯИ ЛЯП в г. Дубна. Использовался моноэнергетический пучок позитронов диаметром 5 мм с интенсивностью 10^6 e⁺/с. Диапазон энергий имплантированных позитронов составлял от 0,1 кэВ до 30 кэВ. Аннигиляционное γ -излучение регистрировалось детектором на основе особо чистого германия (ОЧГ) модели GEM25P4-70 (АМТЕК ORTEC, США) с энергетическим разрешением 1,20 кэВ, интерполированным по линии 511 кэВ. Полученные спектры ДУАЛ анализировались путем определения S и W параметров с помощью программного обеспечения SP-11 [299]. Параметр S определяется как отношение площади под центральной частью линии 511 кэВ к общей площади данного пика. Он характеризует аннигиляцию позитрон-электронных пар с малым импульсом, происходящую главным образом в открытых объемных дефектах в кристаллической структуре. Более высокое значение данного параметра отражает увеличение свободного объема за счет увеличения размеров дефектов либо их концентрации. Параметр W отвечает за химическое окружение места аннигиляции. Также анализировалась зависимость $S = f(W)$, с помощью которой возможно идентифицировать тип и количество дефектов разного рода.

Глубина инъекции позитронов определялась по профилю имплантации позитронов для моноэнергетического позитронного пучка в полубесконечном твердом теле:

$$P(z) = \frac{m \cdot z^{m-1}}{z_0^m} * \exp\left(-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m\right), \quad (24)$$

где z – глубина проникновения позитрона относительно поверхности, m и z_0 – экспериментальные параметры для каждого материала. При этом z_0 зависит от энергии позитрона E (в кэВ) следующим образом и является функцией плотности материала:

$$z_0 = \frac{A}{\rho * \Gamma(1 + \frac{1}{m})} * E^n, \quad (25)$$

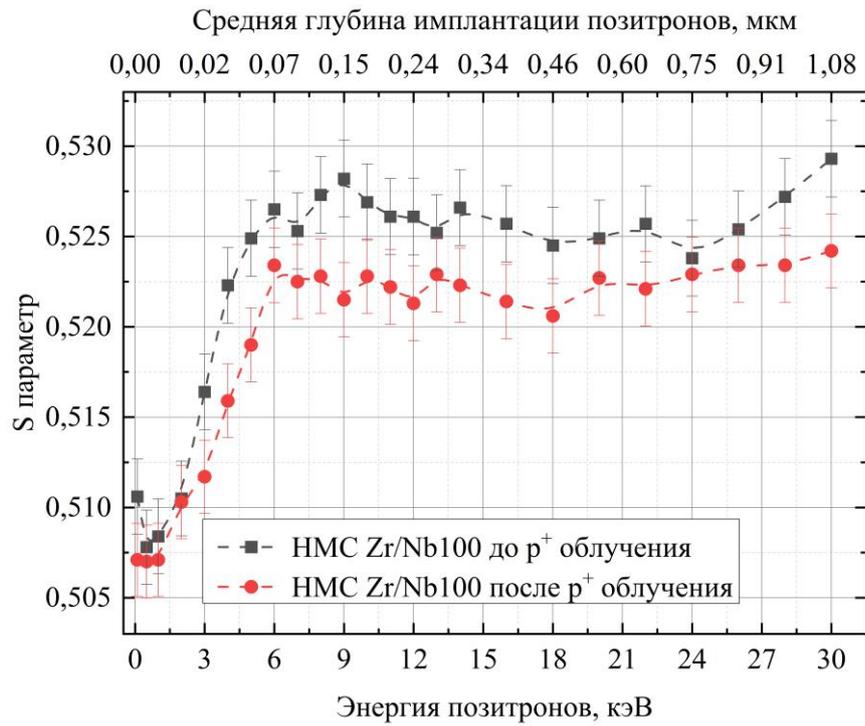
где ρ – плотность материала, A и n – постоянные, а Γ – гамма функция, которая определяется как:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx. \quad (26)$$

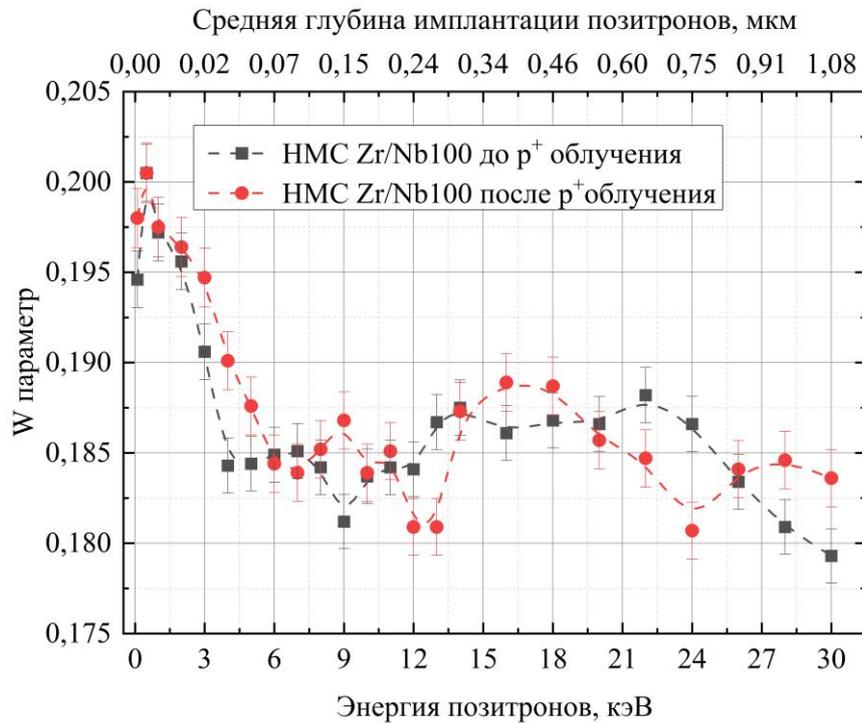
Параметр z_0 связан с глубиной имплантации позитронов z следующим выражением:

$$z = \Gamma(1 + \frac{1}{m}) * z_0, \quad (27)$$

Результаты анализа ДУАЛ с применением пучков позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb до и после протонного облучения представлены на рисунке 60.



(a)



(б)

Рисунок 60 – Зависимость S (а) и W (б) параметров от энергии позитронов для HfC 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 [101,112]. 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 (рисунок 61), что указывает на неизменность преобладающего центра захвата позитронов.

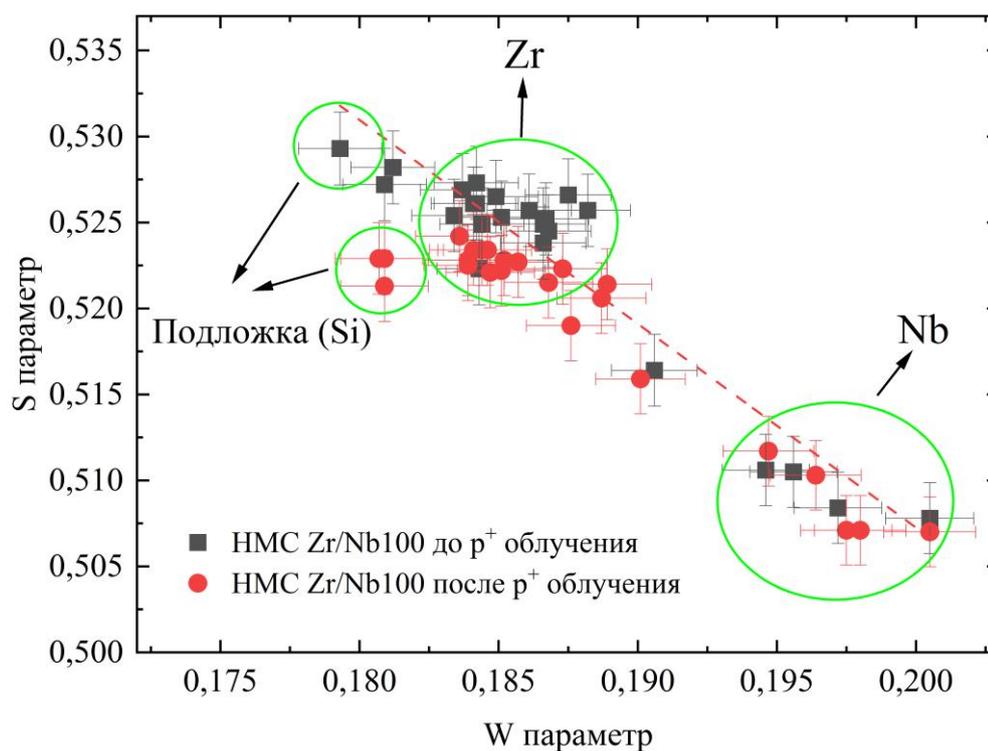


Рисунок 61 – Зависимость $S = f(W)$ для НМС ZrNb до и после протонного облучения

4.2. Первопринципное моделирование границы раздела Zr/Nb до и после внедрения атомов водорода

Для уточнения особенностей структурно-фазовых изменений в НМС после протонного облучения проведено первопринципное моделирование границы раздела Zr и Nb до и после внедрения протонов [300]. Моделирование выполнено в пакете программ ABINIT, в рамках теории функционала электронной плотности, с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля. Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в рамках обобщенного градиентного приближения в форме Пердю-Бурке-Эрнцерхофа. Была проведена оптимизация параметров решетки и релаксация атомных позиций для циркония, ниобия и их твердых растворов Zr-H и Nb-H при содержании водорода $\sim 3\%$. 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. Рассчитанные параметры кристаллических решеток циркония и ниобия составили $a_{\text{Zr}} = 3,228 \text{ \AA}$, $c_{\text{Zr}} = 5,195 \text{ \AA}$ и $a_{\text{Nb}} = 3,292 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. 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 (рисунок 62).

Для анализа структурной стабильности рассматриваемых систем была рассчитана энергия связи водорода в металлических слоях:

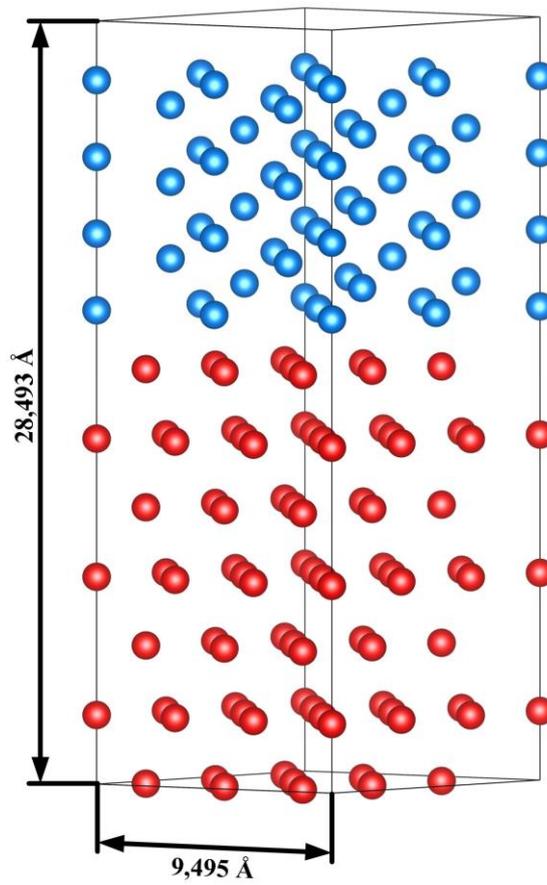
$$E_b = E(\text{Zr}_{36}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{Zr}_{36}\text{H}), \quad (28)$$

$$E_b = E(\text{Nb}_{36}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{Nb}_{36}\text{H}), \quad (29)$$

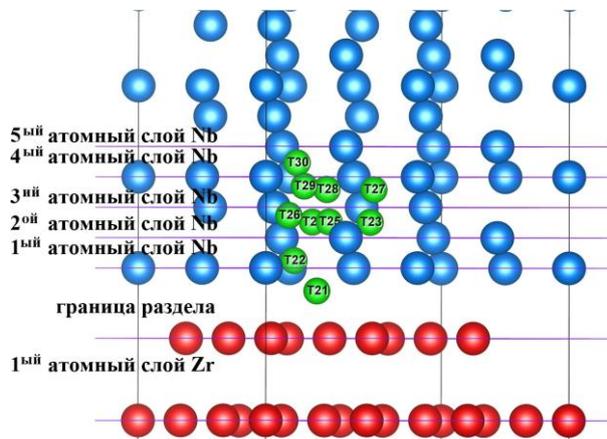
$$E_b = E(\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}) + \frac{1}{2}E(\text{H}_2) - E(\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}\text{H}), \quad (30)$$

где $E(\text{Zr}_{36})$ и $E(\text{Nb}_{36})$ – полные энергии чистых циркония и ниобия, соответственно; $E(\text{H}_2)$ – полная энергия молекулы водорода; $E(\text{Zr}_{36}\text{H})$ и $E(\text{Nb}_{36}\text{H})$ – полные энергии систем Zr_{36}H и Nb_{36}H , соответственно; $E(\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}\text{H})$ – полная энергия системы $\text{Zr}_{63}\text{Nb}_{40}\text{H}$.

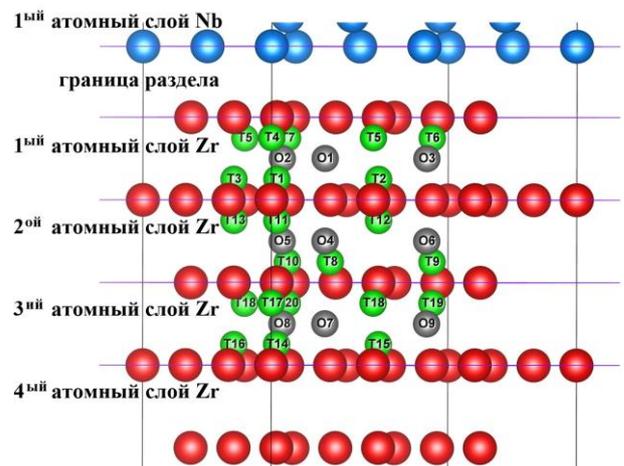
Установлено, что смещение атомов Zr из идеальных положений в результате релаксации вблизи границы раздела значительно больше, чем смещение атомов Nb. Максимальные смещения атомов в первых атомных слоях составляют 1,090 Å для Zr и 0,348 Å для Nb. Во втором атомном слое смещения атомов Zr и Nb составляют 0,869 Å и 0,229 Å, соответственно.



(a)



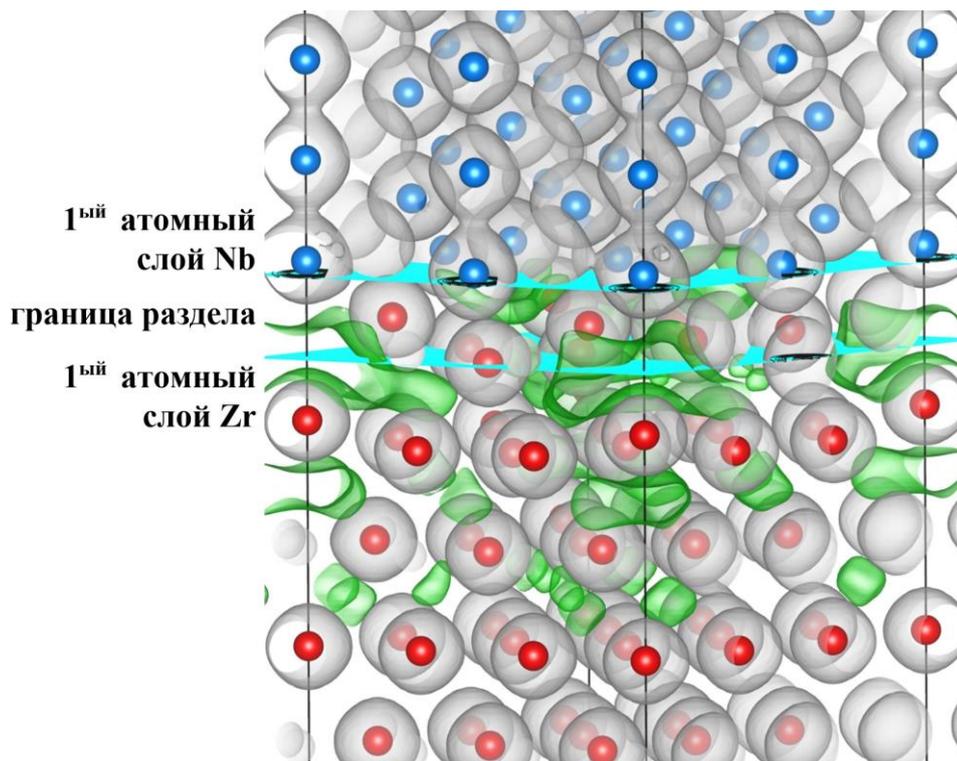
(б)



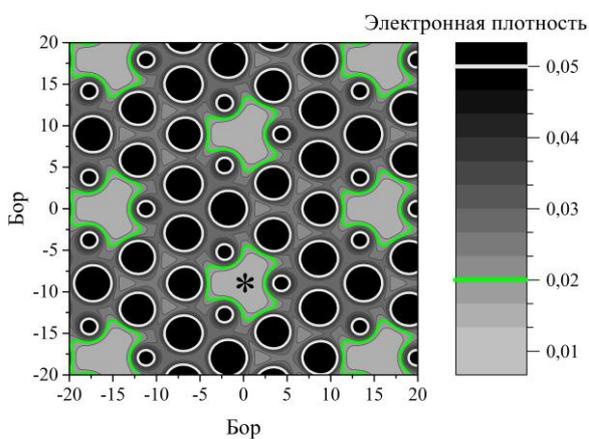
(в)

Рисунок 62 – Расчетная суперячейка НМС Zr/Nb с идеальными положениями атомов металлов вблизи границы раздела (а). Положения рассматриваемых междоузлий в слое Nb (б), в слое Zr (в). Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, а тетраэдрические и октаэдрические междоузлия выделены зеленым и серым цветами, соответственно

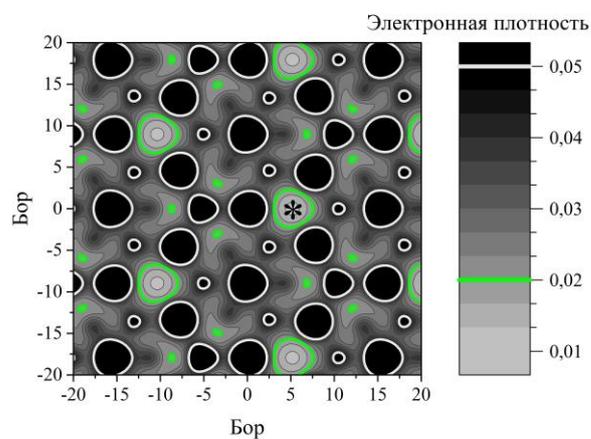
В других релаксированных атомных слоях смещения атомов Zr и Nb близки друг к другу и не превышают $0,2 \text{ \AA}$. Для изучения влияния границ раздела НМС Zr/Nb на параметры электрон-позитронной аннигиляции выполнен сравнительный анализ распределения электронной плотности (рисунок 63). Показано, что 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. Области пониженной электронной плотности в Zr вблизи границы раздела представляют собой преобладающий центр захвата позитронов в структуре НМС Zr/Nb. Расчетные энергии связи водорода в твердых растворах Zr, Nb и в НМС Zr/Nb представлены в таблице 12.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 63 – 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

Таблица 12 – Расчетные энергии связи водорода E_b в твердых растворах Zr, Nb и в НМС Zr/Nb

Положение Н	E_b , (эВ)	Положение Н	E_b , (эВ)	Положение Н	E_b , (эВ)	Положение Н	E_b , (эВ)
Zr₃₆H				Nb₃₆H			
T	0,459	O	0,409	T	0,380	O	0,160
Zr₆₃Nb₄₀H НМС							
O1	0,970	O4	0,765	O7	0,731	T21	0,768
O2	0,758	O5	0,769	O8	0,748	T22	0,713
O3	0,800	O6	0,762	O9	0,672	T23	0,511
T1	1,007	T8	0,786	T14	0,760	T24	0,554
T2	0,822	T9	0,809	T15	0,697	T25	0,498
T3	0,656	T10	0,551	T16	0,649	T26	0,349
T4	0,816	T11	0,963	T17	0,513	T27	0,517
T5	0,788	T12	0,832	T18	0,752	T28	0,477
T6	1,035	T13	0,655	T19	0,644	T29	0,486
T7	0,653	-	-	T20	0,618	T30	0,488

Максимальная расчетная энергия связи E_b наблюдается, когда атом водорода находится в тетраэдрической позиции как для Zr, так и для Nb. Из анализа результатов первопринципных расчетов установлено, что любые малые смещения атома водорода из центра октаэдрического междоузлия приводит к появлению силы, сдвигающих атом водорода в ближайшую тетраэдрическую позицию. Поэтому были рассмотрены только случаи локализации атомов водорода в T (тетра) и O (окта) позициях в слоях Zr, и T позициях в слоях Nb. Максимальное расчетное значение энергии связи водорода наблюдается в позиции T6, которая расположена в атомном слое Zr, ближайшем к границе раздела. Значения энергии

связи водорода в каждом рассмотренном атомном слое металлов изменяются в широком диапазоне. В первых атомных слоях Zr, данные значения варьируются от 0,653 до 1,035 эВ для тетраэдрических и от 0,758 до 0,970 эВ для октаэдрических позиций. При этом среднее значение расчетной энергии связи водорода в каждом атомном слое уменьшается с увеличением расстояния от слоя до границы раздела, как показано на рисунке 64.

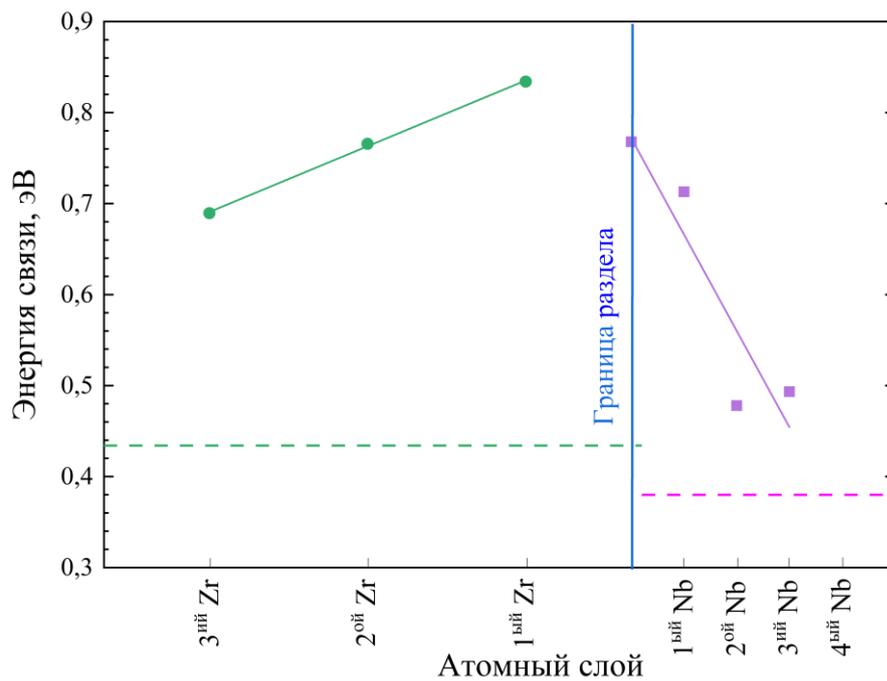


Рисунок 64 – Зависимость среднего значения расчетной энергии связи водорода в различных атомных слоях в НМС Zr/Nb. Розовая пунктирная линия соответствует энергии связи водорода в тетраэдрических позициях решетки Nb, а зеленая пунктирная линия соответствует среднему значению энергии связи водорода в решетке Zr

В слоях Zr снижение расчетных значений энергии связи водорода происходит медленнее, чем в слоях Nb, что хорошо согласуется в профилем распределения элементов в НМС после протонного облучения (рисунок 59).

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. Результаты представлены на рисунках 65 и 66.

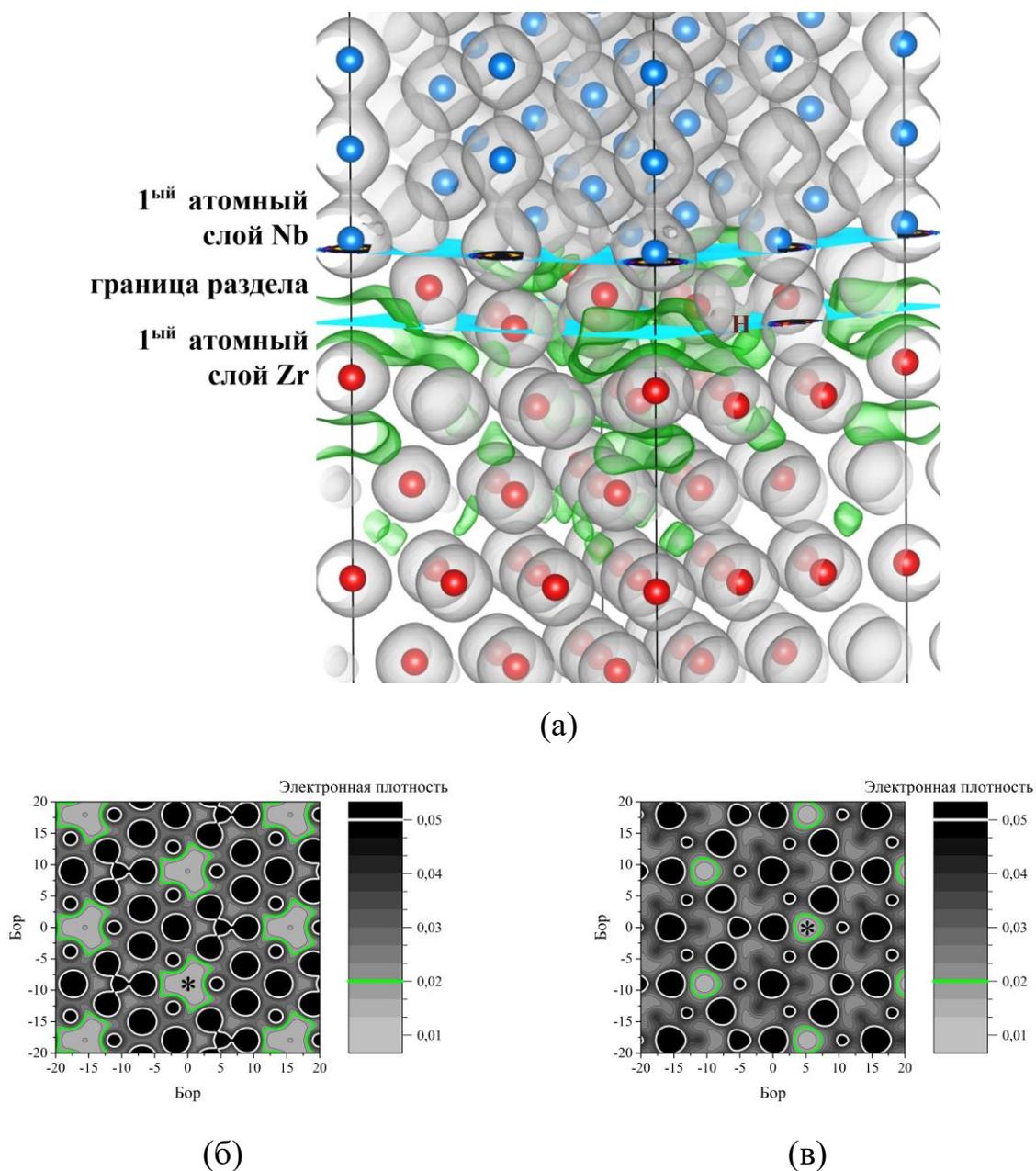
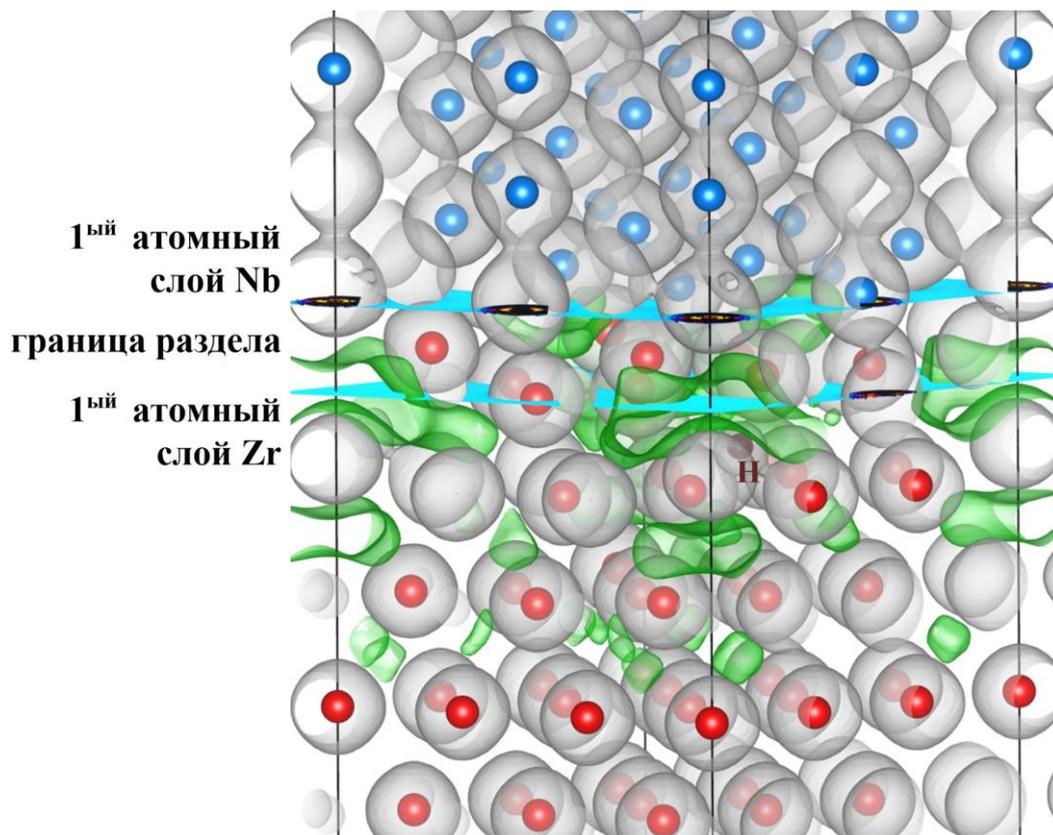
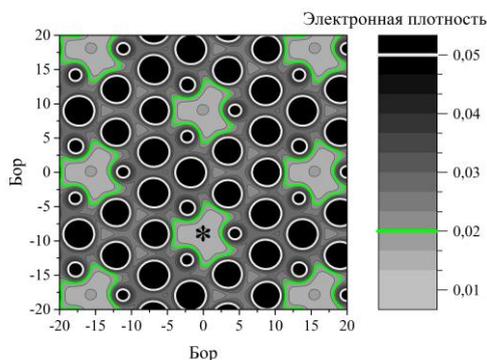


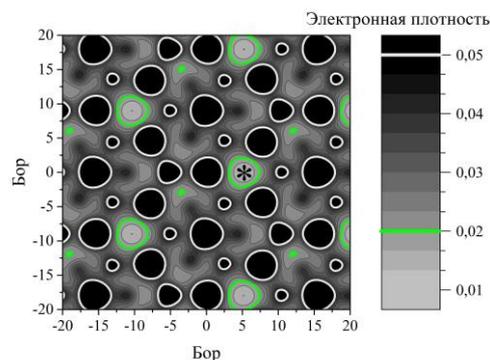
Рисунок 65 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с атомом Н в тетраэдрической (Т6) позиции (а) и в первых атомных слоях Zr (б) и Nb (в). Зеленая и светло серая изоповерхности на панели (а) соответствуют плотности электронов 0,02 и 0,05 электрон/Бор³, соответственно. Области 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



(a)



(б)



(в)

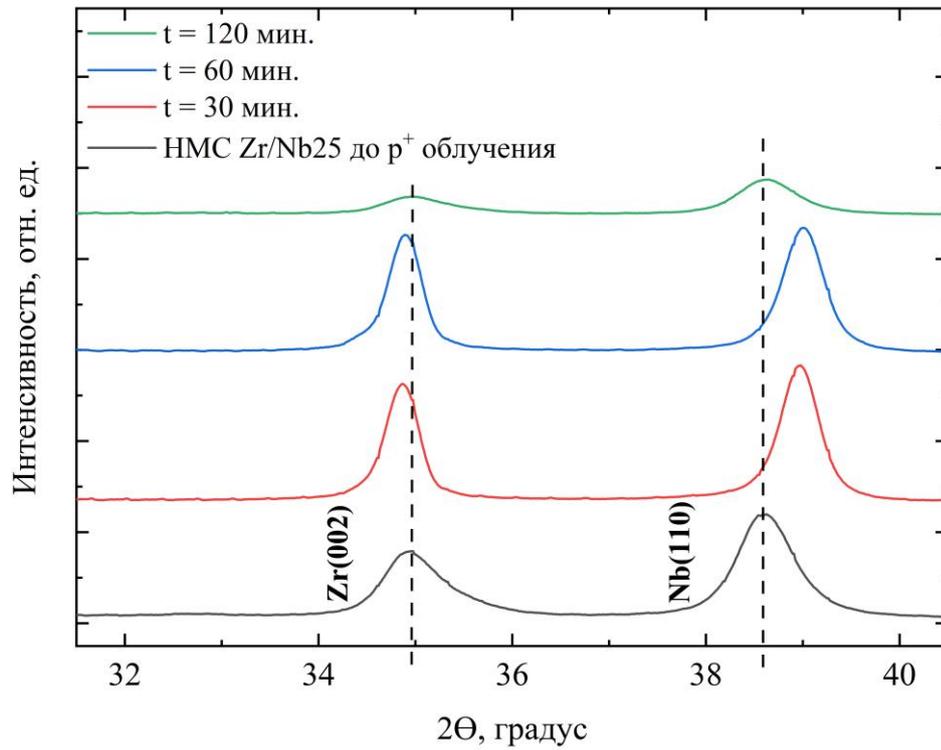
Рисунок бб – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с атомом Н в октаэдрической (O1) позиции (а) и в первых атомных слоях Zr (б) и Nb (в). Синяя и серая изоповерхности на панели (а) соответствуют плотности электронов 0,02 и 0,05 электрон/Бор³, соответственно. Области пониженной 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

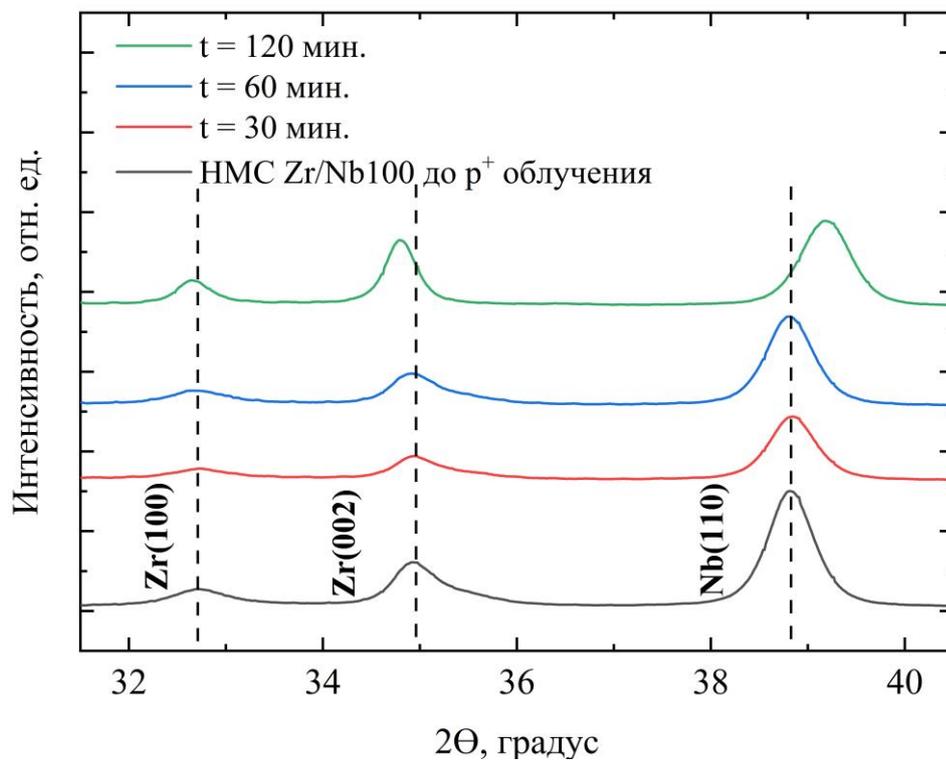
В рамках рассмотренной первопринципной модели показано, что атомы водорода, расположенные в энергетически наиболее выгодных положениях T6 и O1 оказывают незначительное влияние на распределение электронной плотности вблизи границы раздела Zr/Nb. Наблюдаются изменения в конфигурации областей с пониженной 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.

4.3. Позитронная аннигиляционная спектроскопия металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb с различной толщиной слоев при облучении протонами различной длительности

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 [301] (рисунок 67).



(a)

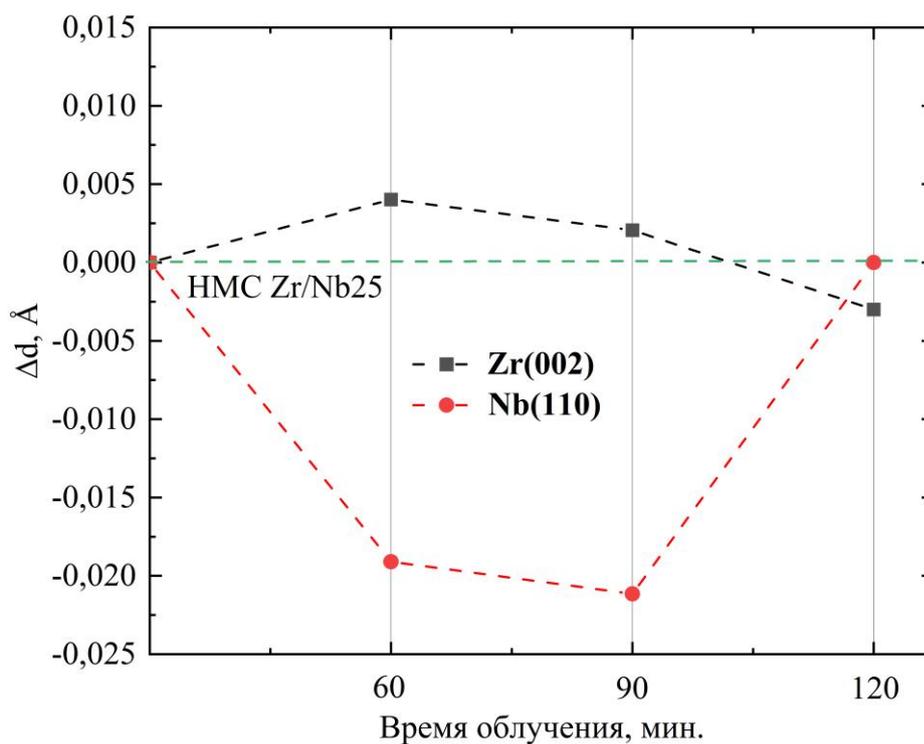


(б)

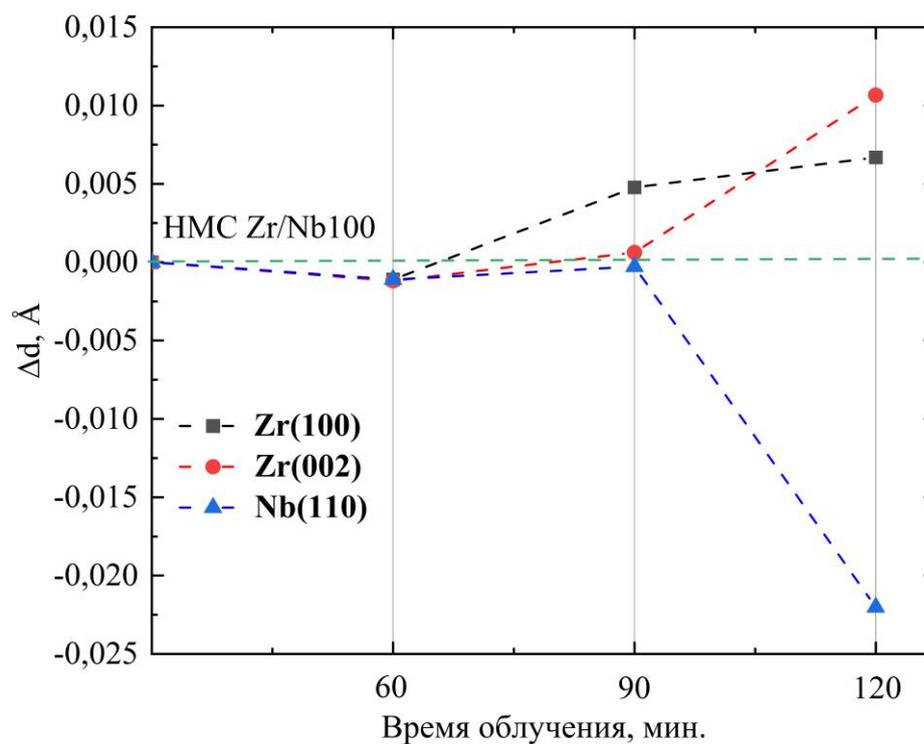
Рисунок 67 – Результаты РСА НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 25 нм (а) и 100 нм (б) в исходном состоянии и после облучения протонами

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 (рисунок 20б) 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.

На рисунке 68 представлены изменения межплоскостного расстояния Δd , вызванные протонным облучением НМС Zr/Nb. 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.



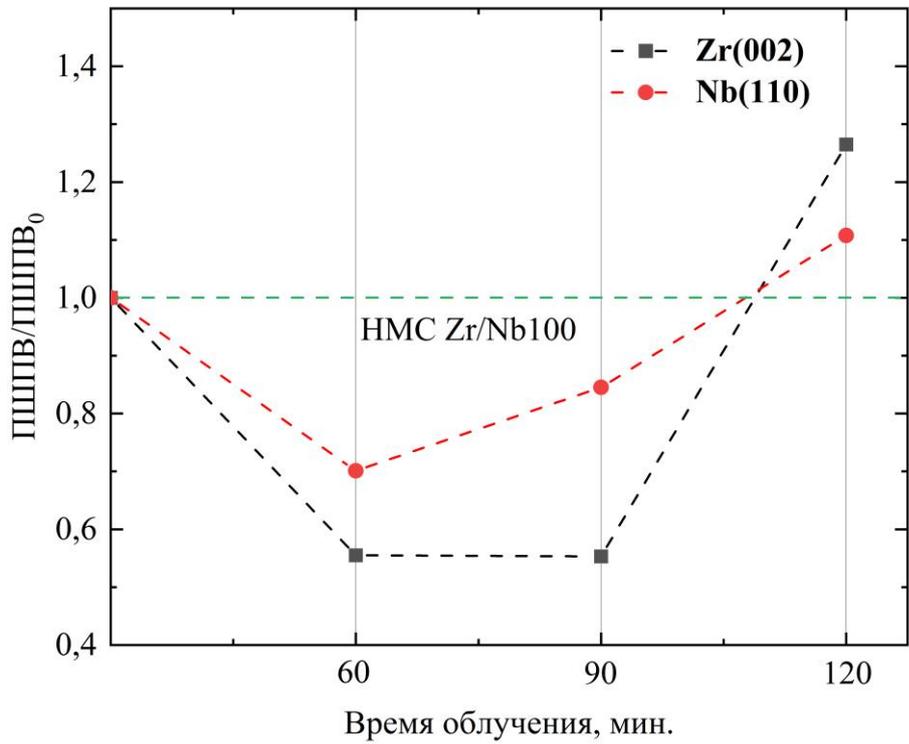
(a)



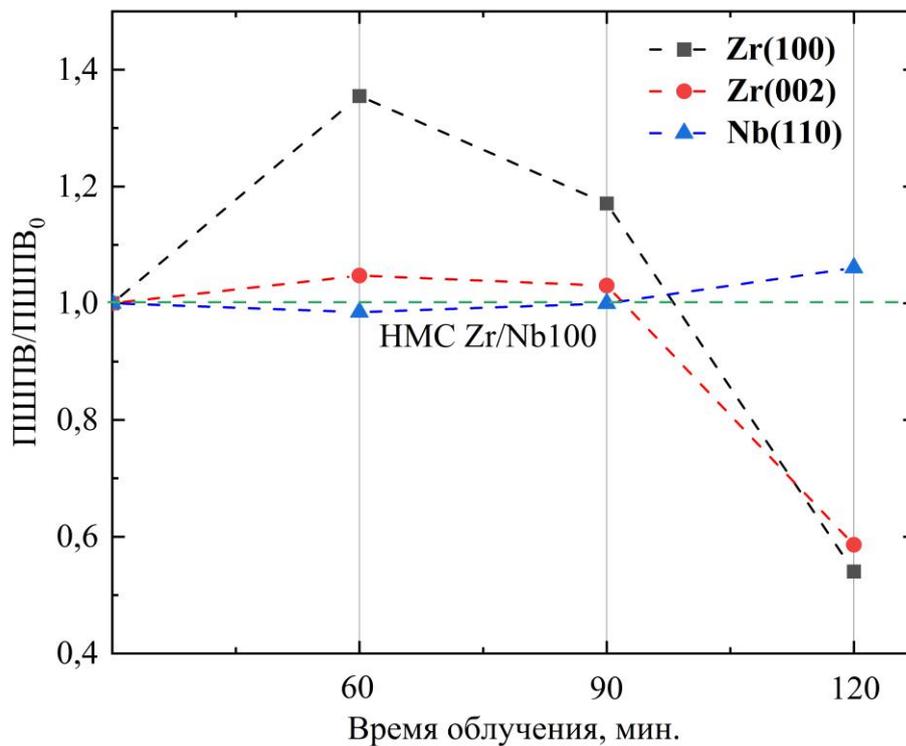
(б)

Рисунок 68 – Изменение межплоскостного расстояния Δd под воздействием протонного облучения HMC Zr/Nb25 (a) и Zr/Nb100 (б)

Для оценки уширения рефлексов вследствие изменения микронапряжений после протонного облучения была рассчитана относительная зависимость полной ширины на полувысоте (ПШПВ) для облученного (ПШПВ) и исходного (ПШПВ0) состояний НМС Zr/Nb (рисунок 69). Из рисунка 69 видно, что для НМС Zr/Nb100 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), а 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.



(a)



(б)

Рисунок 69 – Соотношение полной ширины на полувысоте специфических дифракционных рефлексов облученных (ПШПВ) и исходных (ПШПВ₀) НМС Zr/Nb25 (а) и Zr/Nb100 (б)

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 70 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).

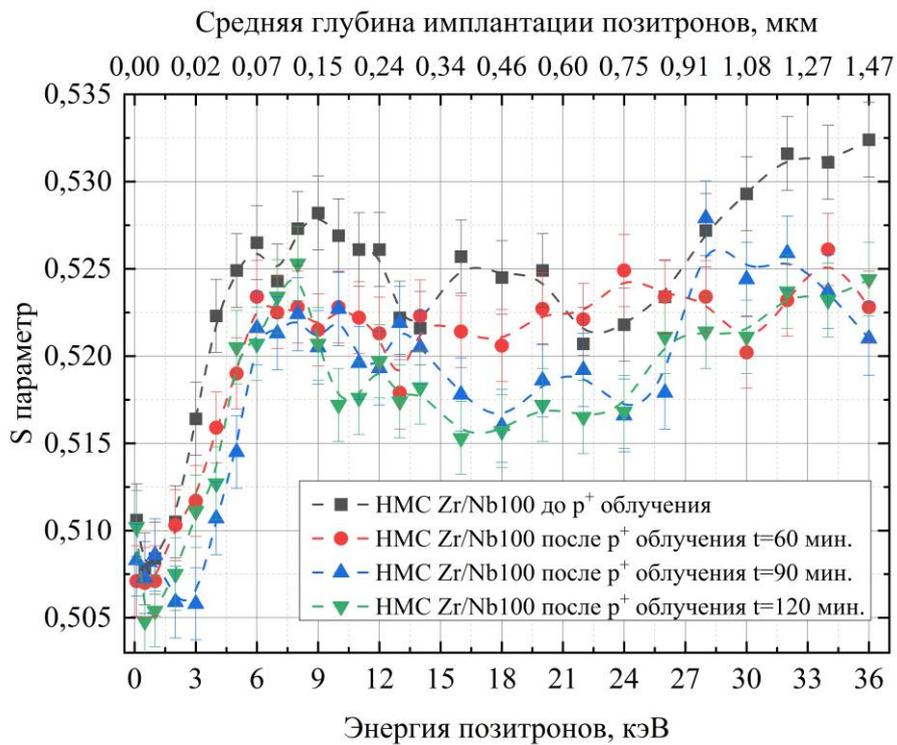
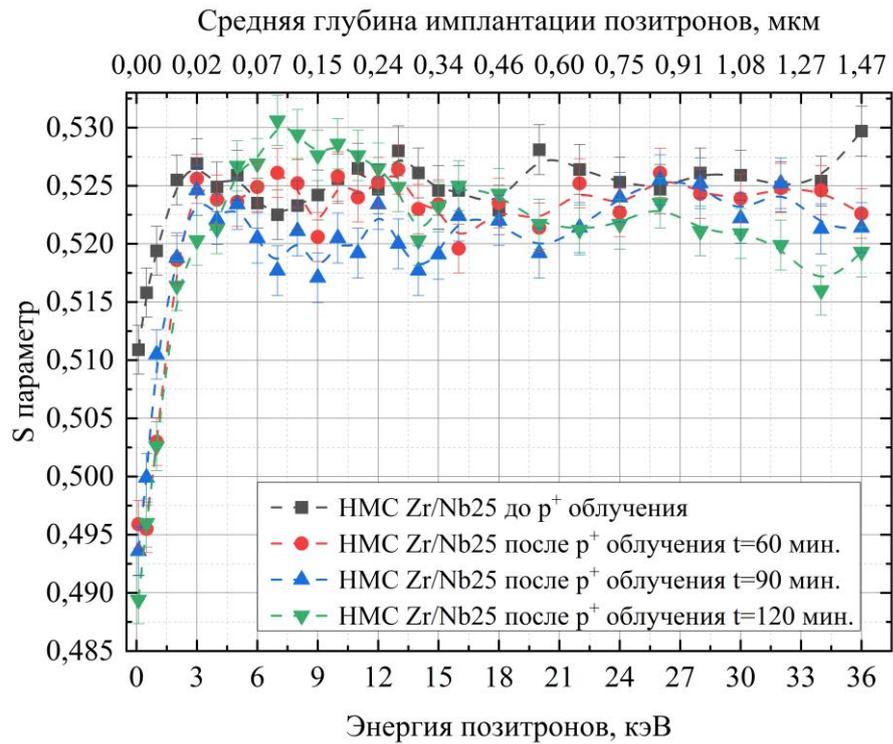


Рисунок 70 – Зависимость S параметра от энергии позитронов для Zr/Nb25 (а) и Zr/Nb100 (б) до и после протонного облучения различной длительности

Для НМС Zr/Nb25 также наблюдается преимущественная аннигиляция позитронов в окрестности циркония при аннигиляции позитронов с энергией (3÷33) кэВ. Колебания значений параметра S относительно НМС 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.

4.4. Анализ влияния локализации радиационных повреждений в металлических наноразмерных многослойных системах Zr/Nb с различной толщиной слоев

Исследовано влияние локализации радиационных повреждений на особенности структурно-фазового состояния и дефектов в НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 100 нм [302]. 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 НМС Zr/Nb25, Zr/Nb50 и Zr/Nb100, однако границы раздела становятся полуконвергентными. В случае НМС Zr/Nb10 отмечается частичное разрушение структуры границ раздела и образование нанопустот (рисунок 71).

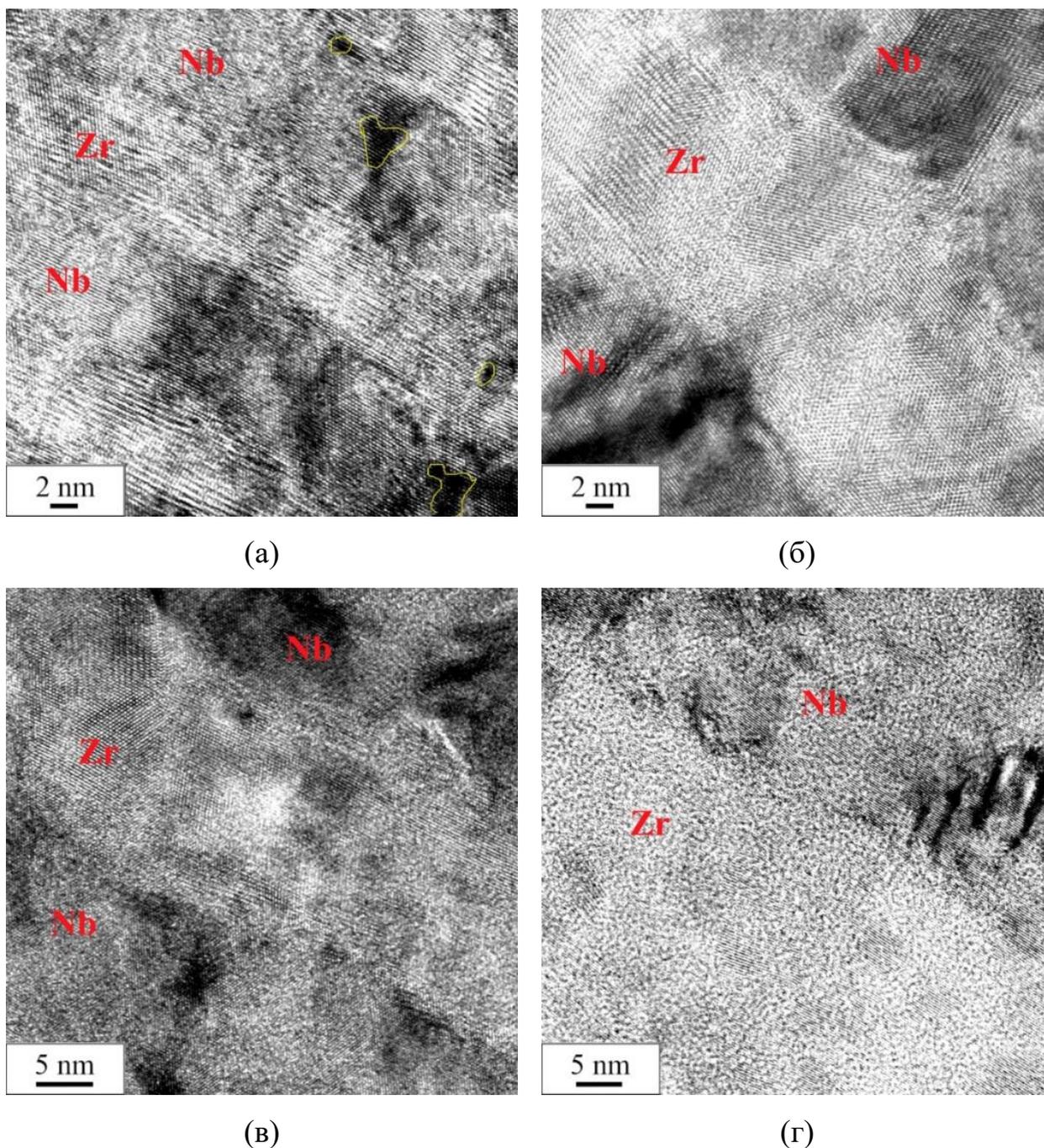


Рисунок 71 – ПЭМ-изображения высокого разрешения поперечного сечения НМС Zr/Nb после протонного облучения: (а) Zr/Nb10, (б) Zr/Nb25, (в) Zr/Nb50 и (г) Zr/Nb100

Протонное облучение не влияет на характер дифрактограмм для всех НМС Zr/Nb независимо от толщины индивидуальных слоев, кристаллографическая ориентация слоев Zr и Nb остается неизменной (рисунок 72). НМС Zr/Nb обладают выраженной текстурой в направлениях (002) Zr и (110) Nb, независимо от толщины

индивидуальных слоев. Для НМС Zr/Nb10 наблюдается появление спутных рефлексов первого порядка вблизи основных Zr (002) и Nb (110) (обозначены как ± 1), что указывает на формирование подслоев Zr и Nb с большей некогерентностью, а асимметрия спутников Zr (002) и отсутствие +1 спутника Nb (110) обусловлены их существенной деформацией и искажением границ раздела.

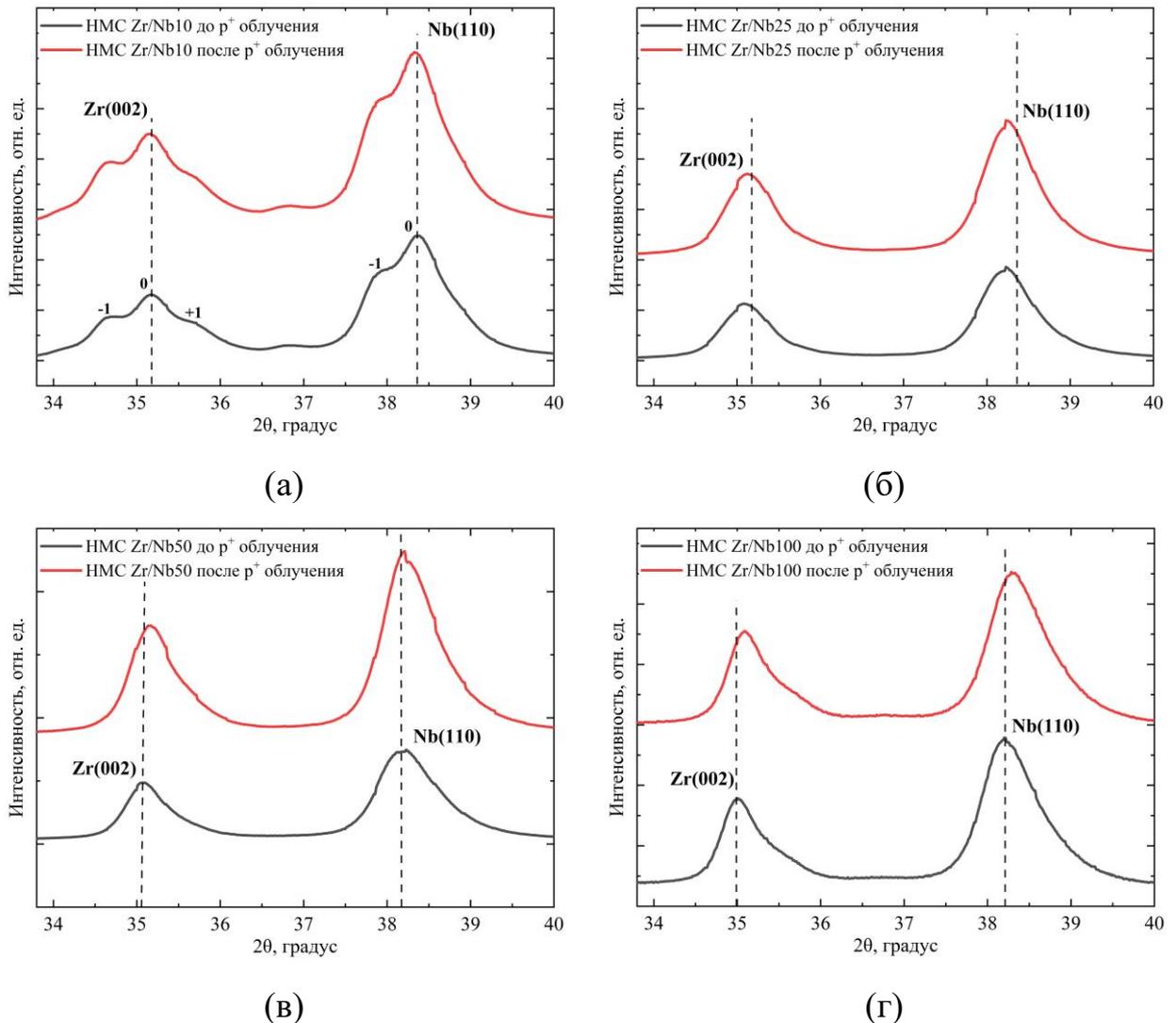


Рисунок 72 – Результаты РСА НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев до и после протонного облучения: (а) Zr/Nb10, (б) Zr/Nb25, (в) Zr/Nb50 и (г) Zr/Nb100

После облучения изменения дифракционной картины были отмечены для НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 50 и 100 нм. Для данных НМС 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). Смещение дифракционных максимумов после протонного облучения связано с появлением напряжений и деформацией кристаллических решеток НМС, что также наблюдалось при облучении НМС Zr/Nb при локализации радиационных повреждений вблизи границы «НМС-подложка».

На рисунке 73 показано распределение элементов в области наибольшего протонного воздействия (до 300 нм) для НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев.

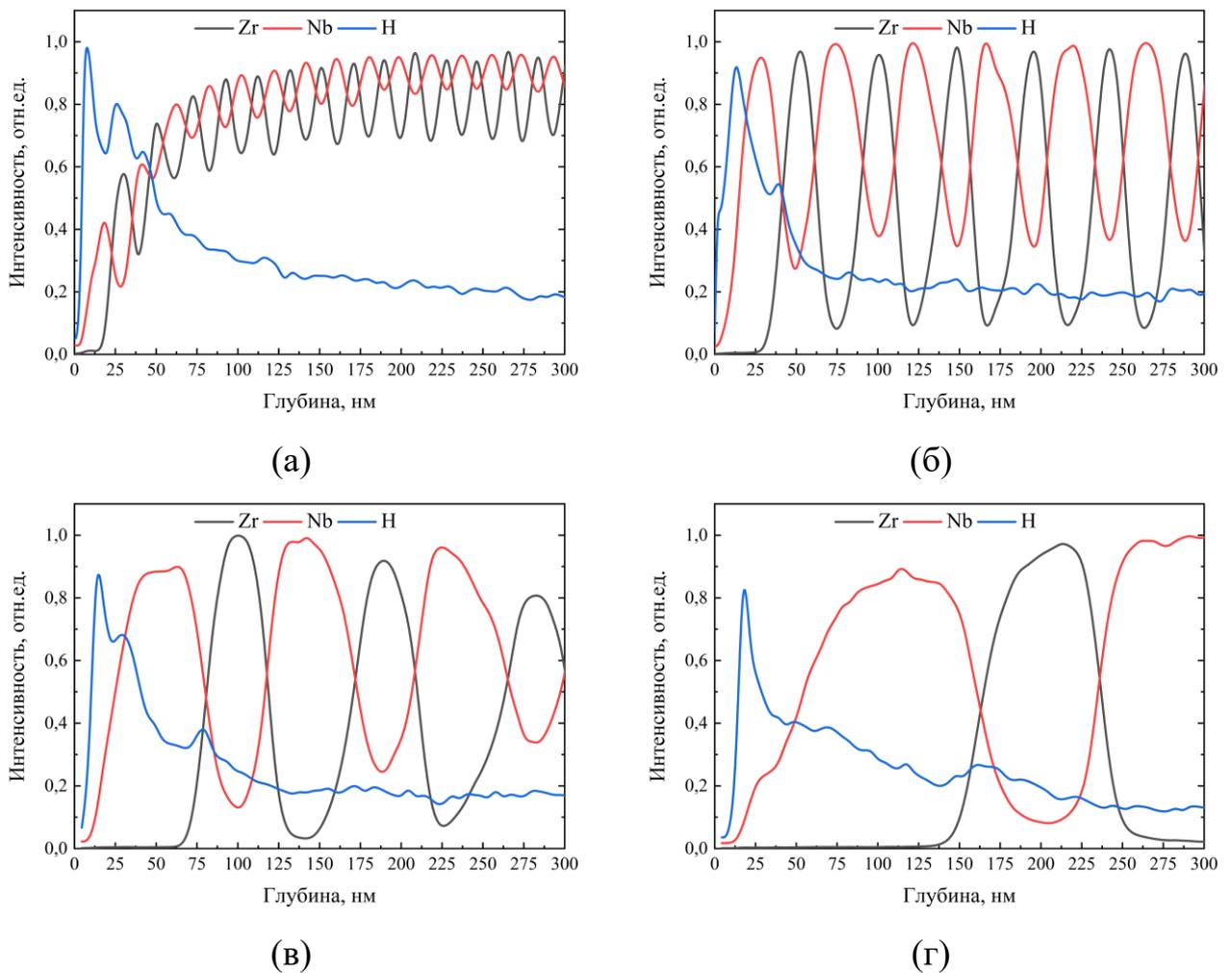
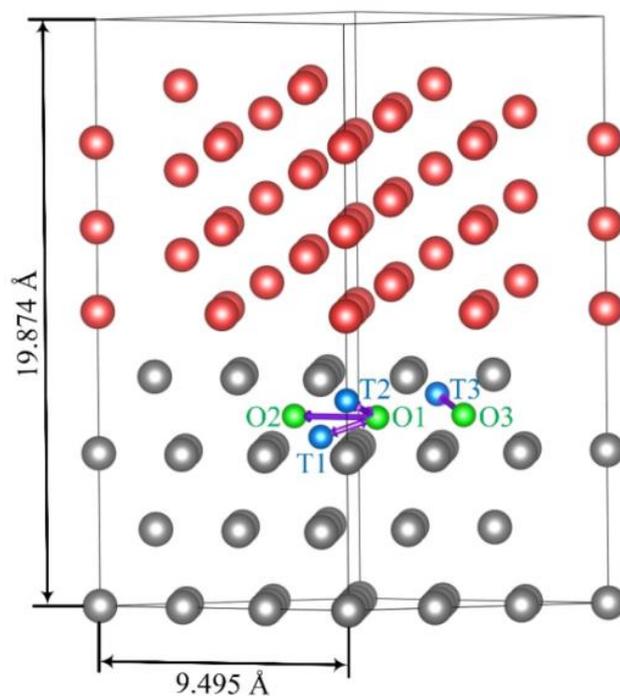


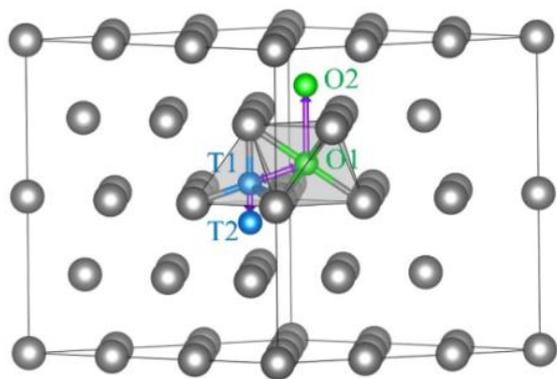
Рисунок 73. Распределение элементов по глубине в области наибольшего протонного воздействия для НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев

Из рисунка 73 видно, что для облученных НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев от 25 до 100 нм характерен локальный максимум Н на границах Nb/Zr, при этом на границах раздела Zr/Nb избыточного накопления

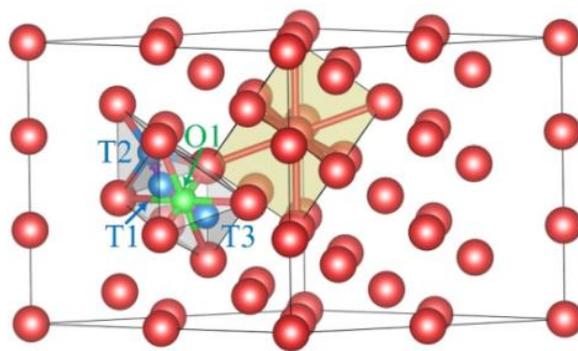
атомов водорода не происходит, а его уровень соответствует брегговскому распределению. Что также ранее наблюдалось при протонном облучении НМС Zr/Nb с локализацией максимума радиационных повреждений на глубине ~ 800 нм, но в более выраженной форме. В НМС Zr/Nb10 наблюдается существенное отличие в распределении Н. В первых трех слоях происходит преимущественное накопление Н внутри слоев, а не на границах раздела. Это связано с частичным разрушением структуры границ раздела при облучении, что в свою очередь приводит к изменению эффективности стоков и диффузионных свойств системы. В последующих слоях неравномерное накопление Н на границах раздела в целом сохраняется. Возможная причина накопления Н на границах Nb/Zr может быть связана не только с энергетическими характеристиками, но с особенностями диффузии протонов в объеме слоев НМС Zr/Nb, а также вблизи границ раздела. Проведен расчет диффузионных барьеров для различных переходов атома водорода в слоях Zr и Nb и на границе раздела Nb/Zr (рисунок 74).



(a)



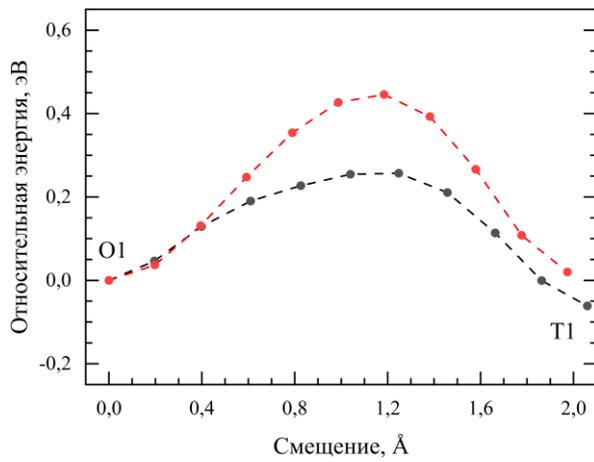
(б)



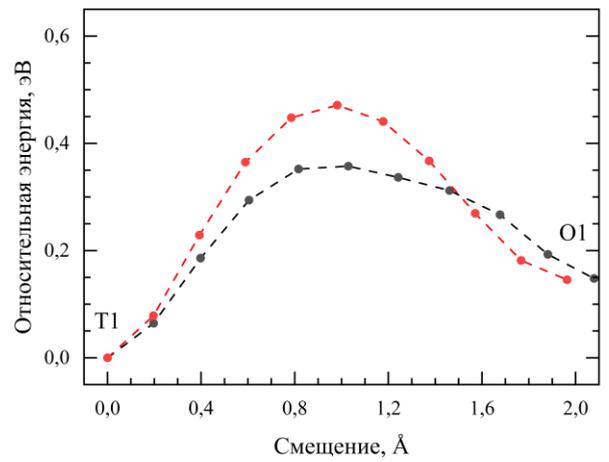
(в)

Рисунок 74 – Расчетная суперячейка (а) НМС Zr/Nb с границей раздела Nb/Zr, (б) циркония и (в) ниобия. Атомы циркония – серые, атомы ниобия – красные; октаэдрические междуузлия – зеленые, тетраэдрические – синие. Направления диффузионных скачков водорода указаны фиолетовыми стрелками

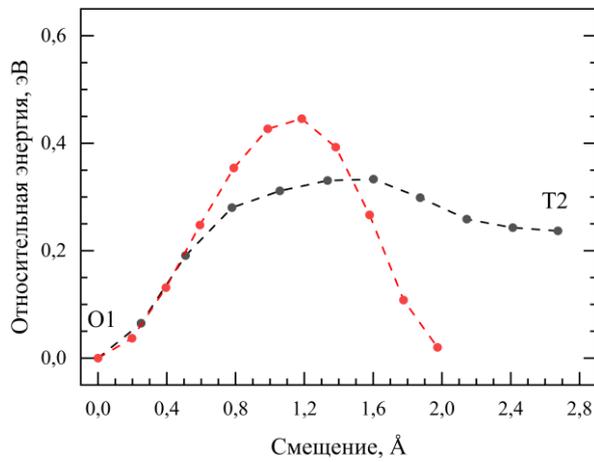
Профили диффузионных барьеров для атомов водорода на границе раздела НМС Zr/Nb представлены на рисунке 75.



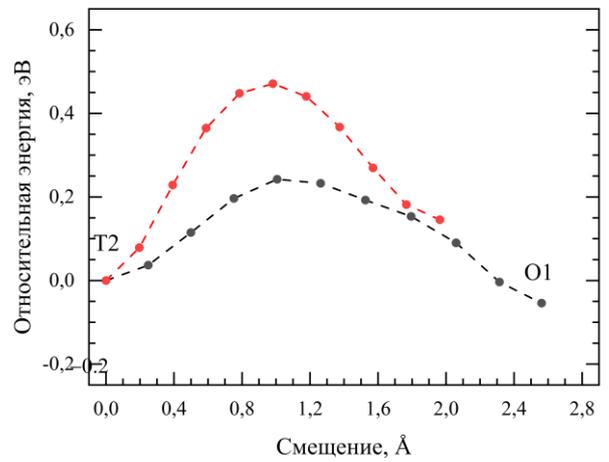
(а)



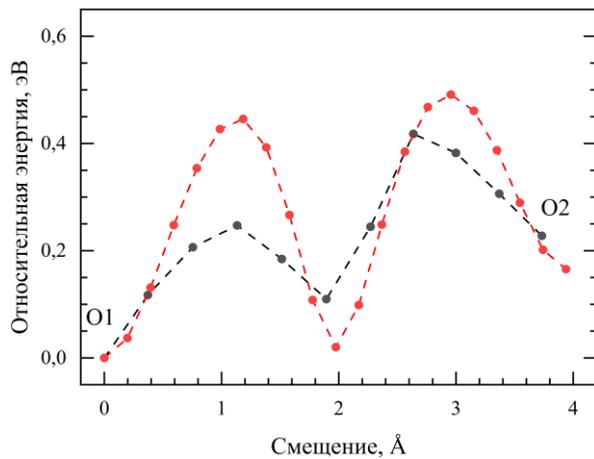
(б)



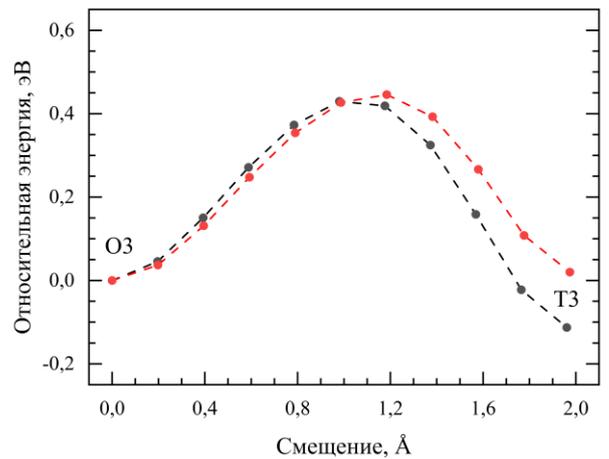
(в)



(г)



(д)

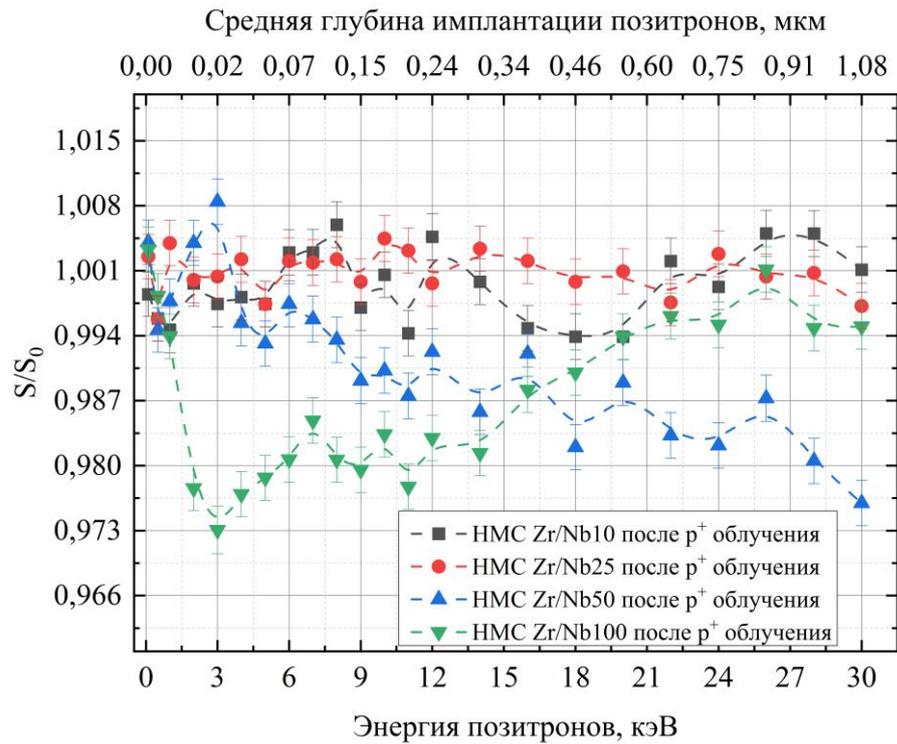


(е)

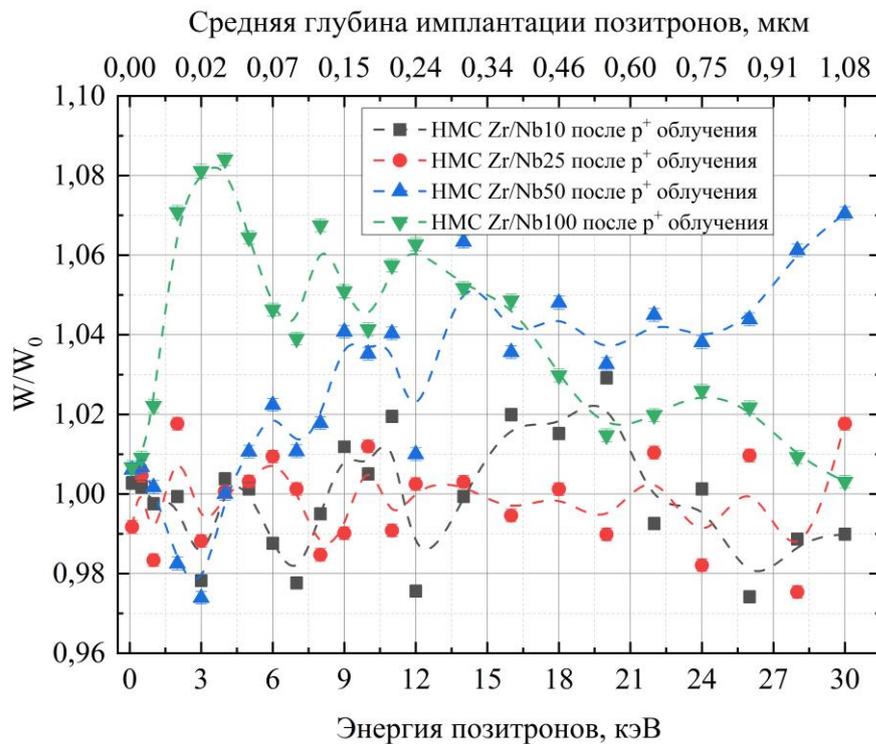
Рисунок 75 – Профили диффузионных барьеров для атома водорода вдоль направлений (а) O1-T1, (б) T1-O1, (в) O1-T2, (д) T2-O1, (е) O1-O2 и (ф) T3-O3 в ближайших к границе раздела атомных слоях Zr системы Zr₃₆Nb₃₆ (черная линия) и в решетке ГПУ циркония (красная линия)

Длина диффузионных скачков для большинства рассмотренных случаев в циркониевом слое НМС Zr/Nb оказывается меньше, чем в чистом цирконии. Это обусловлено сильным искажением решетки циркония за счет значительного смещения атомов циркония в сторону границы раздела Nb/Zr. Уменьшение высоты диффузионных барьеров вблизи указанной границы составляет $\sim 44\%$. В результате чего диффузия водорода вдоль границы раздела оказывается более эффективной, чем в объеме слоев Zr, и сравнимой с диффузией в объеме слоев Nb. Учитывая, что среднее значение энергии связи водорода с металлом уменьшается по мере увеличения расстояния между атомным слоем, в котором находится атом водорода, и границей раздела (рисунок 64), неравномерное накопление водорода в многослойной структуре Zr/Nb после протонного облучения с различной локализацией радиационных повреждений (Рисунок 59 и Рисунок 73) объясняется влиянием двух факторов. Первый из них – быстрая диффузия водорода в слоях Nb, приводящая к миграции атомов водорода из объема слоя к границе раздела в соответствии с классическим законом Фика. При этом атомы водорода захватываются и распределяются вдоль границы раздела преимущественно со стороны циркония. Второй фактор – это низкая диффузия водорода в слоях Zr, что приводит к распределению водорода в объеме Zr в соответствии с брэгговским.

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 76).



(а)

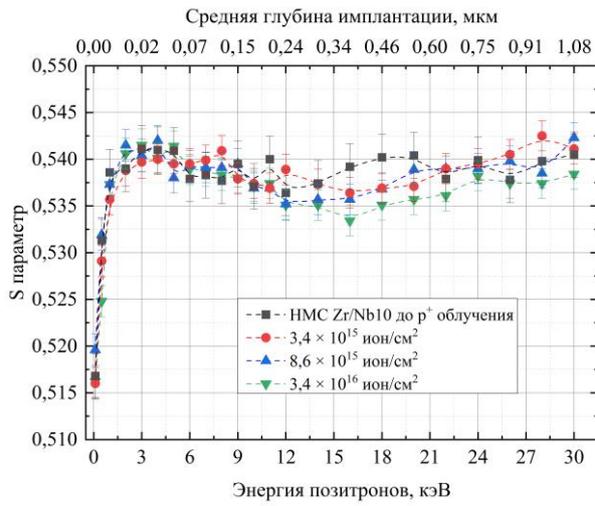


(б)

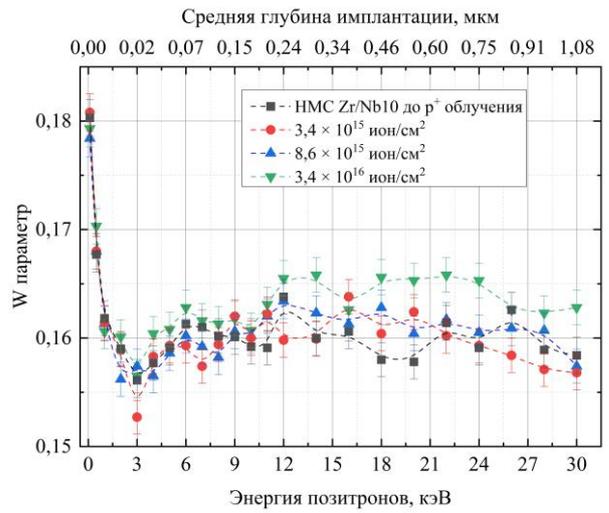
Рисунок 76 – Зависимости S/S_0 (а) и W/W_0 (б) от энергии позитронов для НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев после протонного облучения

Как видно из рисунка 76, 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.

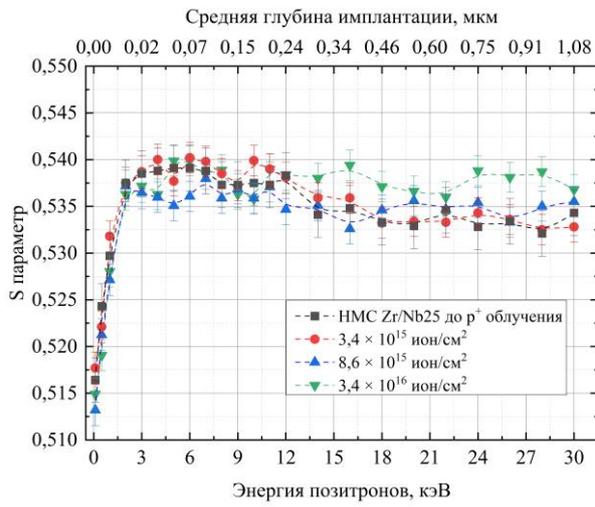
При повышении флюенса протонного облучения от $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² закономерности изменения параметров импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии в НМС Zr/Nb с различной толщиной слоев существенно не изменяются (рисунок 77).



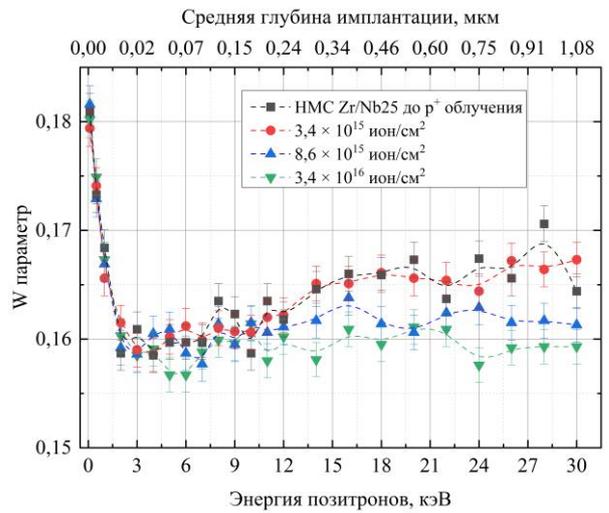
(а)



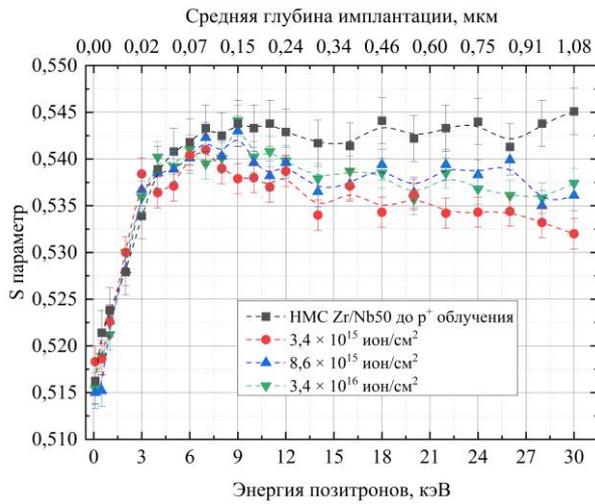
(б)



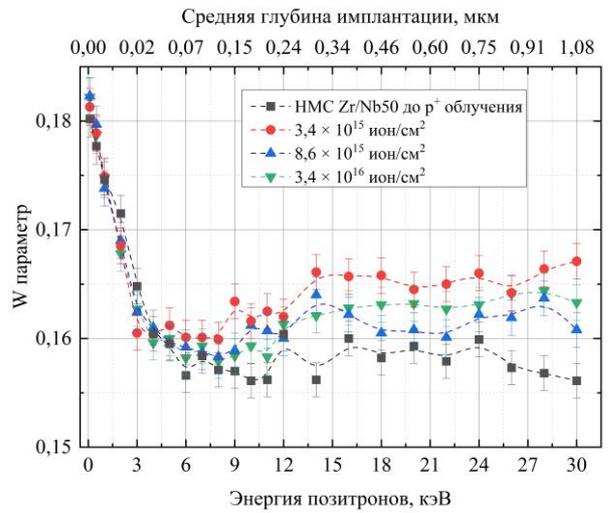
(в)



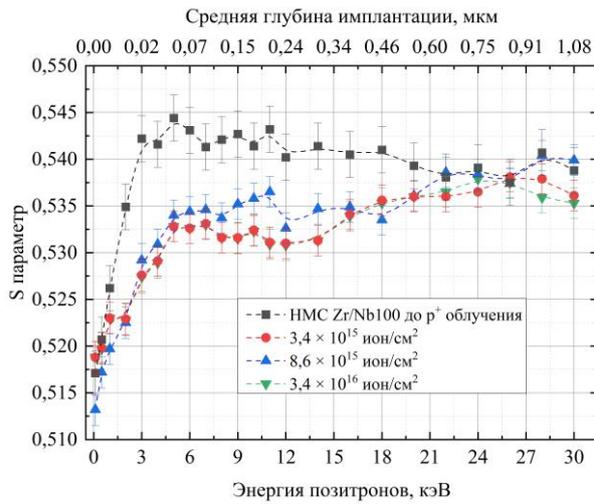
(г)



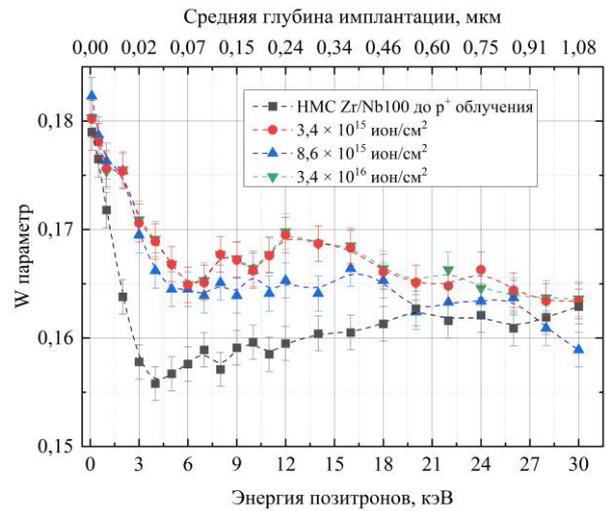
(д)



(е)



(ж)



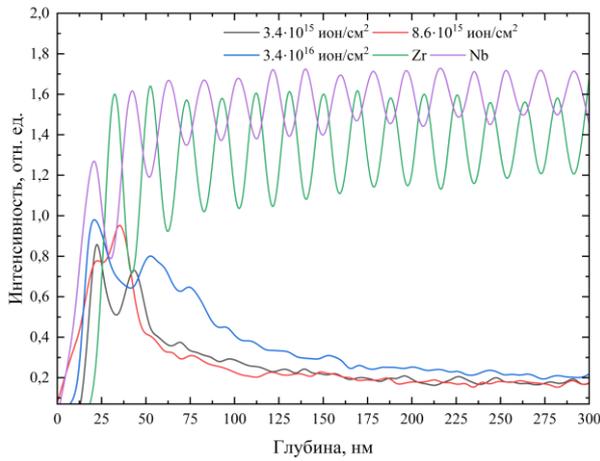
(з)

Рисунок 77 – 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)

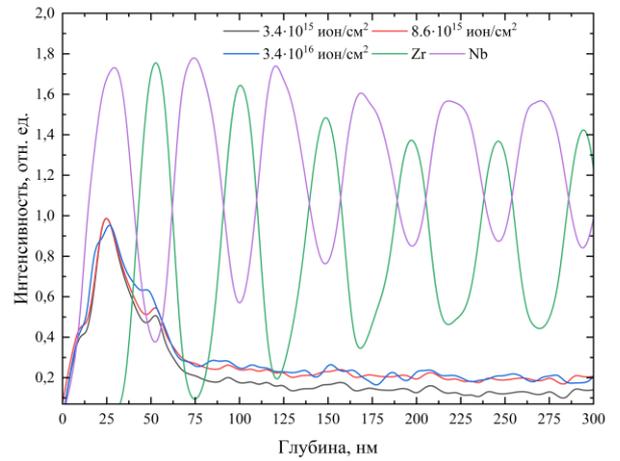
Для НМС Zr/Nb10 не наблюдается существенного изменения аннигиляционных параметров при увеличении флюенса протонного облучения до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см², значения параметров S и W в области высадки протонов ((100 ± 20) нм) практически не изменяются. Профили изменения параметров S и W имеют характерные 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. Профили изменения S и W параметров для НМС Zr/Nb10 и Zr/Nb25 в целом схожи. Некоторые различия связаны с разным количеством границ раздела и соответствующими микроструктурными

особенностями после протонного облучения. С увеличением флюенса, при энергии позитронного пучка более 11 кэВ в НМС Zr/Nb50 наблюдается уменьшение значений S параметров и увеличение W параметров, что свидетельствует о частичном отжиге дефектов в более глубоких слоях (> 200 нм). 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.

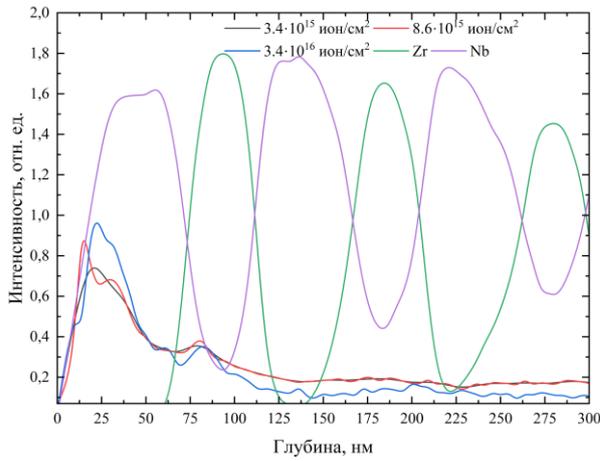
Профили распределения основных элементов НМС Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев в зависимости от флюенса протонного облучения представлены на рисунке 78. С увеличением флюенса протонного облучения в НМС Zr/Nb также наблюдается неравномерное накопление атомов водорода на границах раздела Nb/Zr. В слоях циркония, вследствие низкой диффузионной подвижности водорода, происходит его локализация в соответствии с брегговским распределением. В то время как в слоях Nb, благодаря быстрой диффузии, происходит интенсивная миграция атомов водорода и их накопление на ближайшей границе раздела. При этом в НМС Zr/Nb10 при максимальном флюенсе облучения ($3,4 \times 10^{16}$ ион/см²) наблюдается отклонение от данной зависимости и более интенсивный сигнал Н на глубине ($50 \div 130$) нм, что связано с частичным разрушением структуры границ.



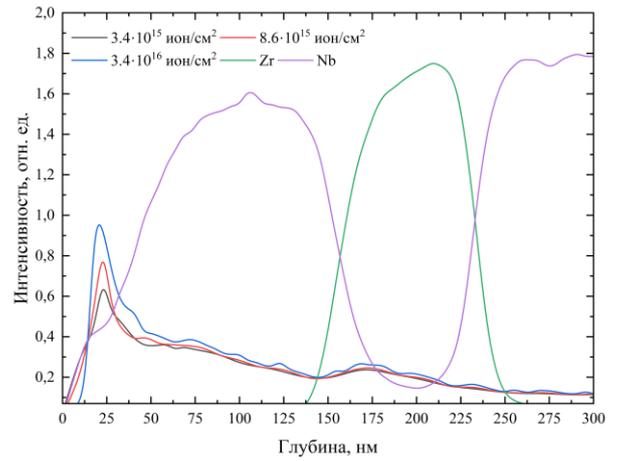
(а)



(б)



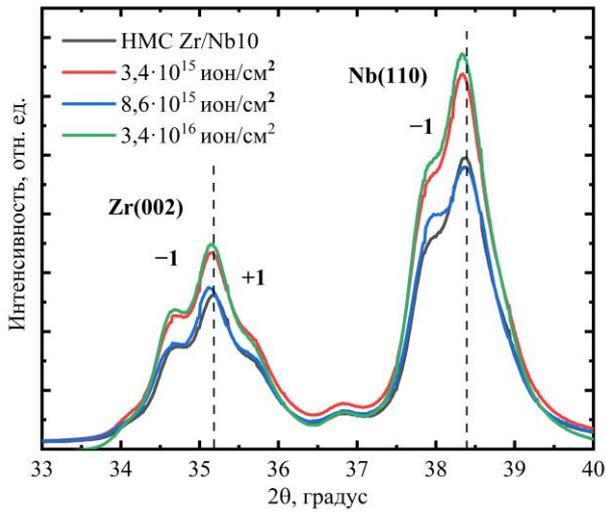
(в)



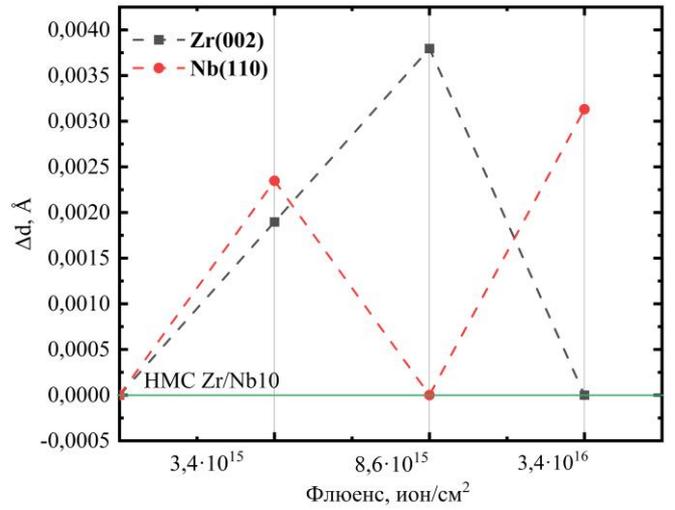
(г)

Рисунок 78 – Профили распределения основных элементов НМС Zr/Nb в зависимости от флюенса протонного облучения. Базовый уровень N в НМС Zr/Nb до протонного облучения равен $(0,16 \pm 0,05)$ отн.ед.

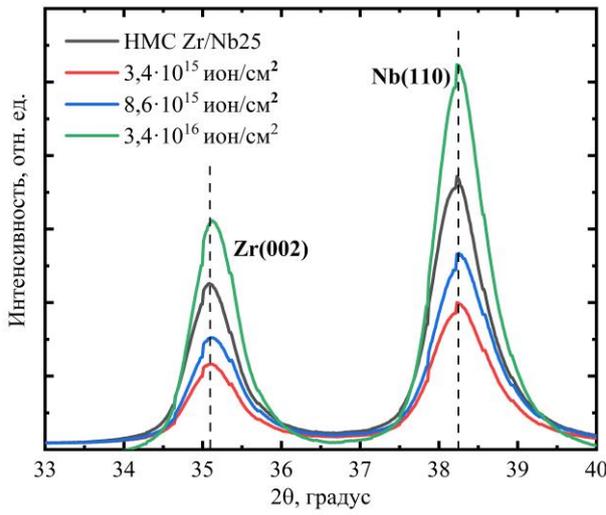
Дифрактограммы и относительное изменение межплоскостного расстояния в зависимости от флюенса протонного облучения НМС Zr/Nb с различными толщинами индивидуальных слоев представлены на рисунке 79.



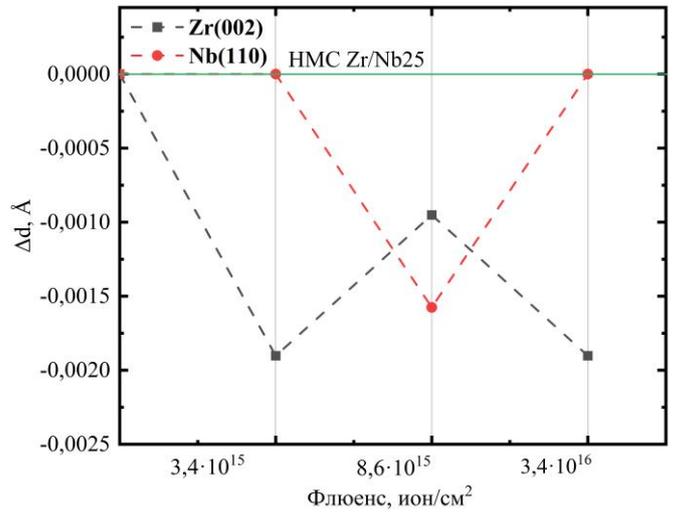
(a)



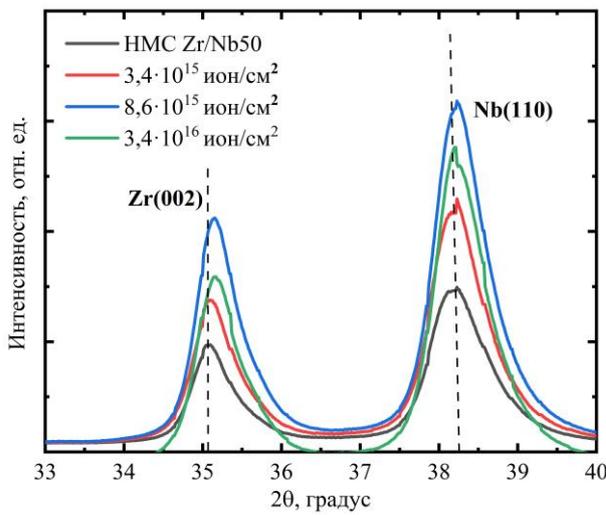
(б)



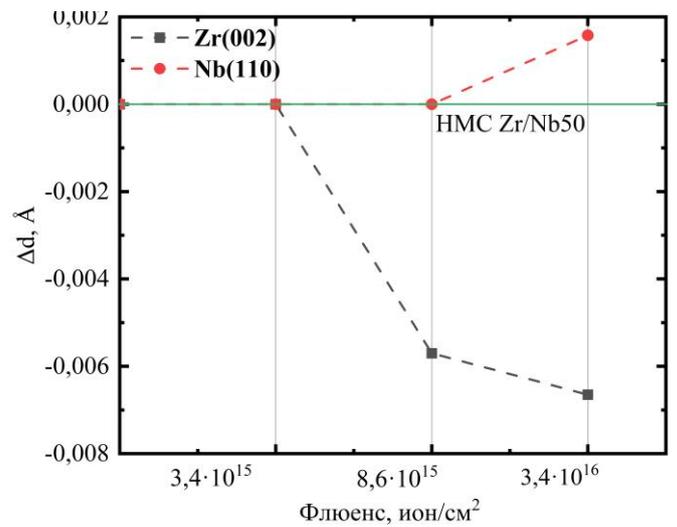
(в)



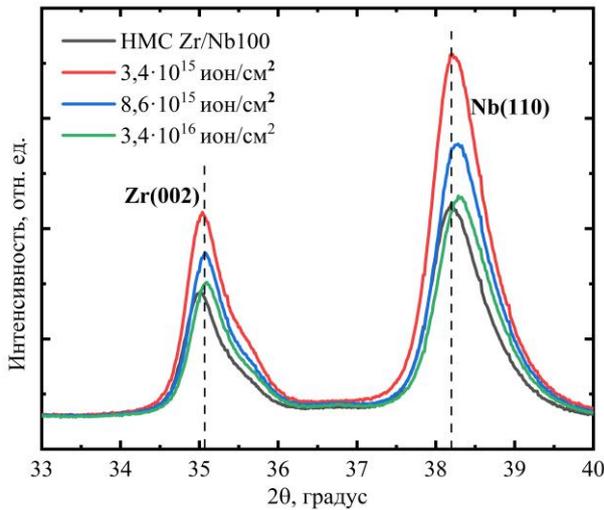
(г)



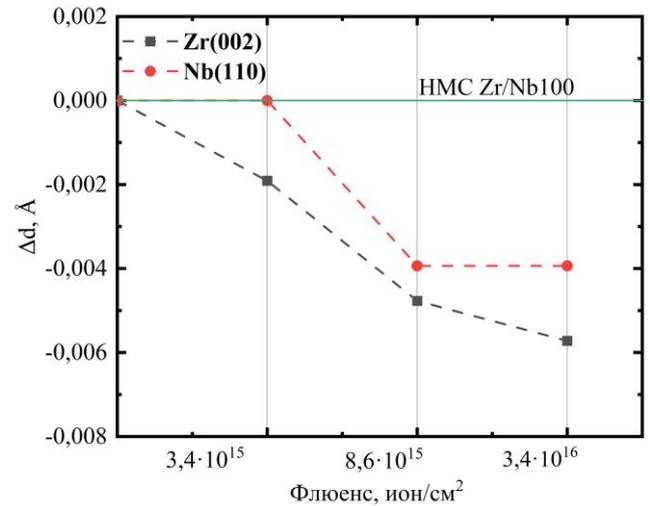
(д)



(е)



(ж)



(з)

Рисунок 79 – Дифрактограммы и относительное изменение межплоскостного расстояния в зависимости от флюенса протонного облучения НМС Zr/Nb с толщинами индивидуальных слоев 10 (а,б), 25 (в,г), 50 (д,е) и 100 нм (ж,з)

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.

Измерение нанотвердости и модуля Юнга проводилось на Indentation/scratch Tester NHT 50-183/NST 50-146 (CSM Instruments, Швейцария) при нагрузке 5 мН, время выдержки составляло 30 с. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Нанотвердость НМС Zr/Nb с толщиной слоев от 10 до 100 нм до и после облучения протонами при различных флюенсах

Толщина слоев Zr/Nb, нм	Нанотвердость до облучения, ± 20 HV	Флюенс, ион/см ²		
		3,4·10 ¹⁵	8,6·10 ¹⁵	3,4·10 ¹⁶
		Нанотвердость после облучения, ± 20 HV		
10	1150	830	810	800
25	1050	650	700	740
50	930	650	650	670
100	600	740	800	780

Увеличение флюенса протонного облучения с $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² не оказывает заметного влияния на нанотвердость НМС Zr/Nb. После облучения нанотвердость в среднем снижается на (29 ± 3) % по сравнению с исходным состоянием для НМС с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 50 нм. В случае системы НМС Zr/Nb100 протонное облучение приводит к ее повышению на ~ 20 %, что обусловлено интенсивным накоплением внедренных ионов и дефектов в первом слое, толщина которого сопоставима с максимумом брэгговского пика. Это согласуется с результатами ПАС для НМС Zr/Nb100 после протонного облучения, которые также свидетельствуют об образовании водород-вакансионных комплексов в первом слое.

Совокупность полученных экспериментальных данных характеризует особенности эволюции микроструктуры и свойств НМС Zr/Nb в зависимости от флюенса протонного облучения. 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.

Микроструктурные изменения в НМС Zr/Nb после протонного облучения свидетельствуют о повышенной радиационной стойкости и подчеркивают необходимость дальнейшего изучения при более высоких уровнях повреждающего воздействия. Однако при этом выявляется ряд особенностей и ограничений, связанных с локализацией радиационных повреждений и толщиной отдельных слоев. Системы с более тонкими слоями более эффективно поглощают дефекты за счет большого количества границ раздела, но при этом подвержены микроструктурной деградации. Границы систем с более толстыми слоями менее подвержены радиационной деградации, но их эффективность меньше и зависит от локализации внедренных ионов. Радиационная стойкость НМС снижается, если область радиационного повреждения сопоставима с толщиной индивидуального слоя.

4.5. Позитронная аннигиляционная спектроскопия и первопринципное моделирование металлических наноразмерных многослойных систем Zr/Nb до и после облучения ионами гелия

Исследовано воздействие облучения ионами гелия на микроструктуру и дефектное состояние НМС Zr/Nb с толщиной слоев 25 и 100 нм [303]. НМС 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 80).

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 (рисунок 81).

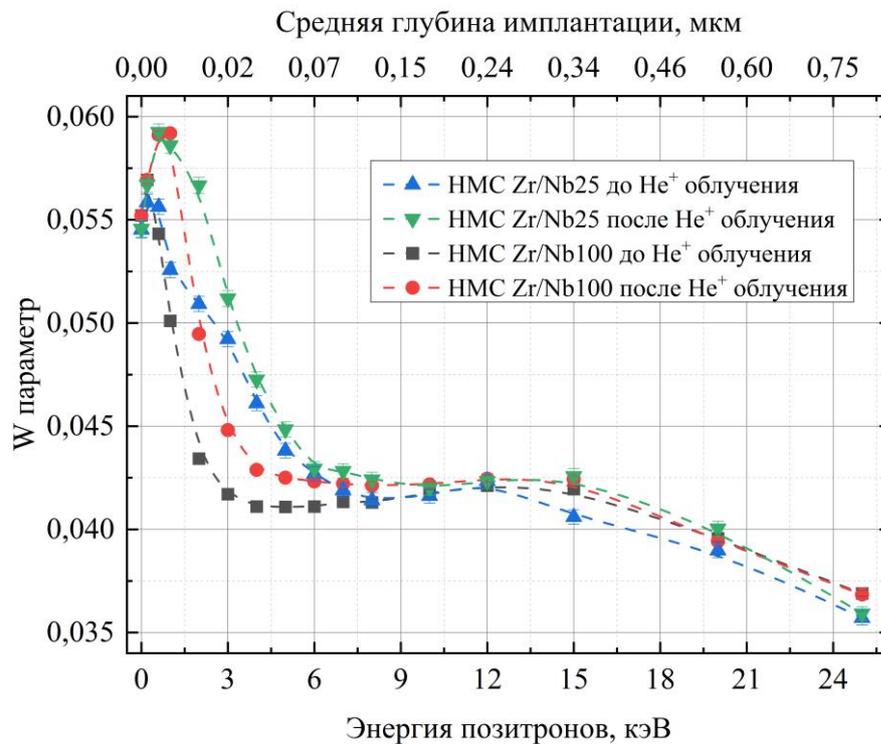
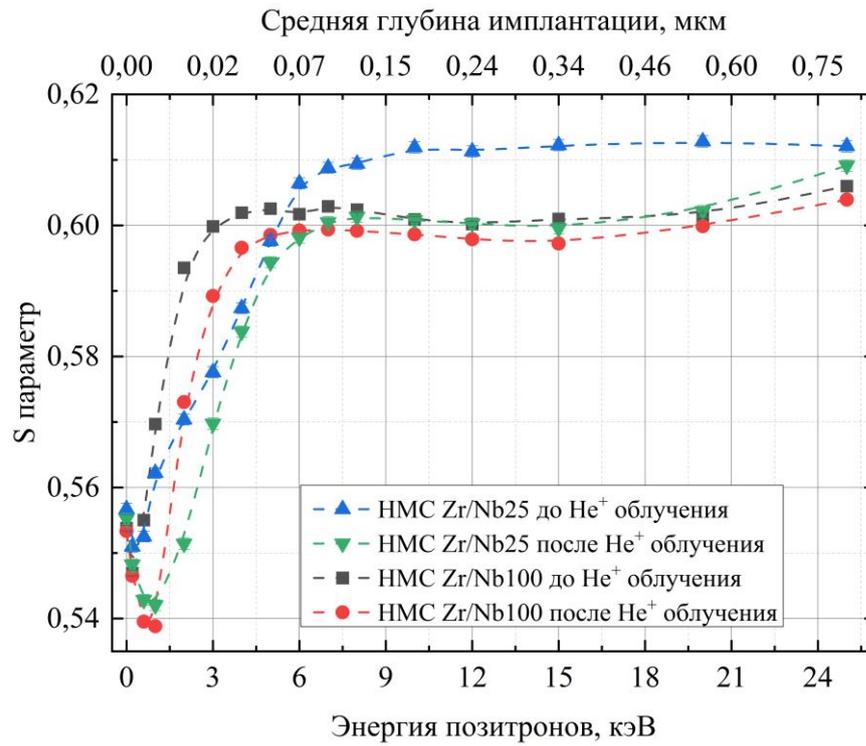


Рисунок 80 – Зависимость параметров S (а) и W (б) от энергии позитронов для HMC Zr/Nb до и после облучения ионами гелия

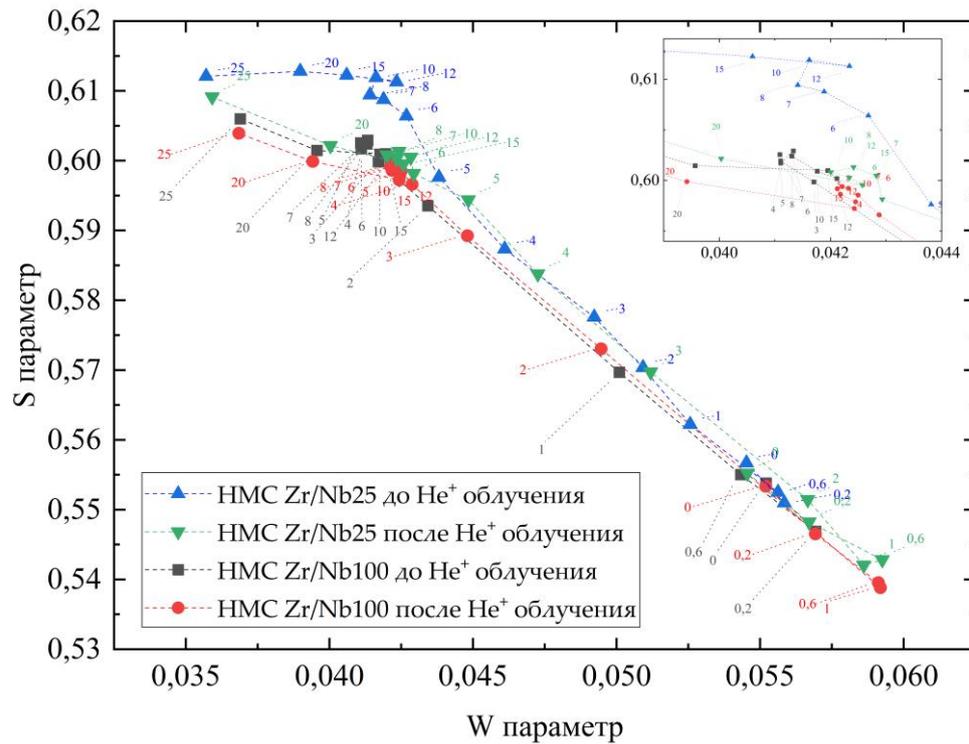
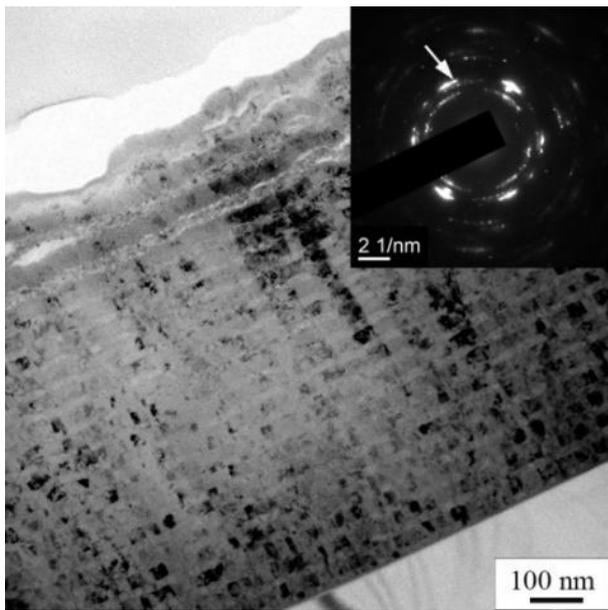


Рисунок 81 – Зависимость $S = f(W)$ для НМС Zr/Nb до и после облучения ионами гелия

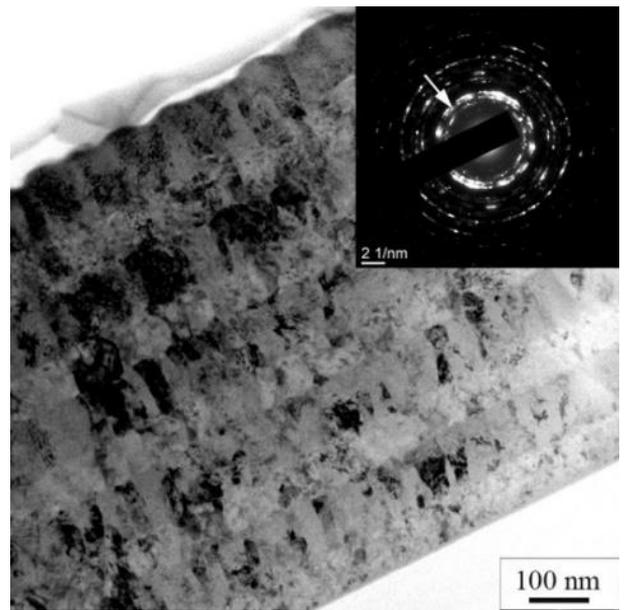
НМС Zr/Nb100 после облучения ионами гелия характеризуются более существенными изменениями импульсного распределения аннигиляции позитронов переменной энергии по сравнению с НМС Zr/Nb25. Основные отличия проявляются в области энергий позитронов от 0,6 до 4 кэВ ($S \downarrow W \uparrow$), что несколько 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.

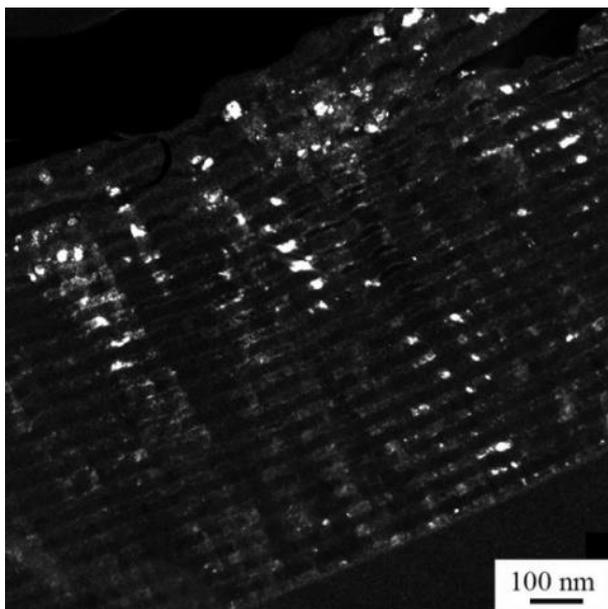
Микроструктура НМС Zr/Nb25 и Zr/Nb100 после облучения ионами гелия представлена на рисунке 82. После облучения ионами гелия в НМС Zr/Nb также отмечается присутствие отражений от различных плоскостей фаз α -Zr и β -Nb. Кроме того, для них характерно увеличение внутренних напряжений. При малой толщине 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.



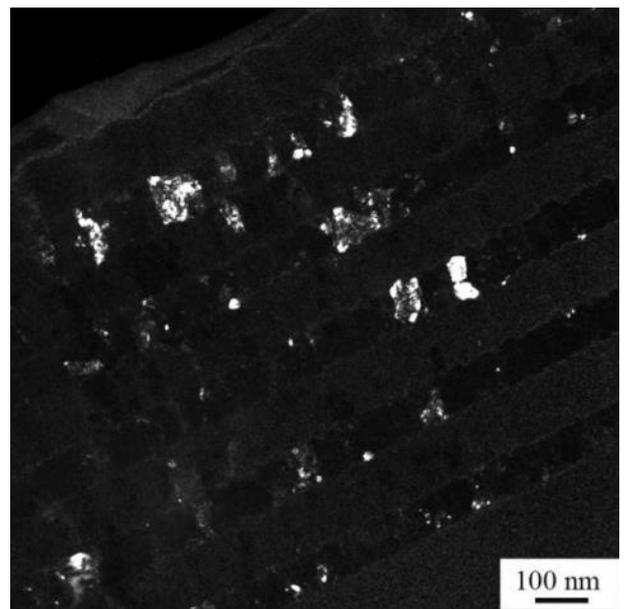
(a)



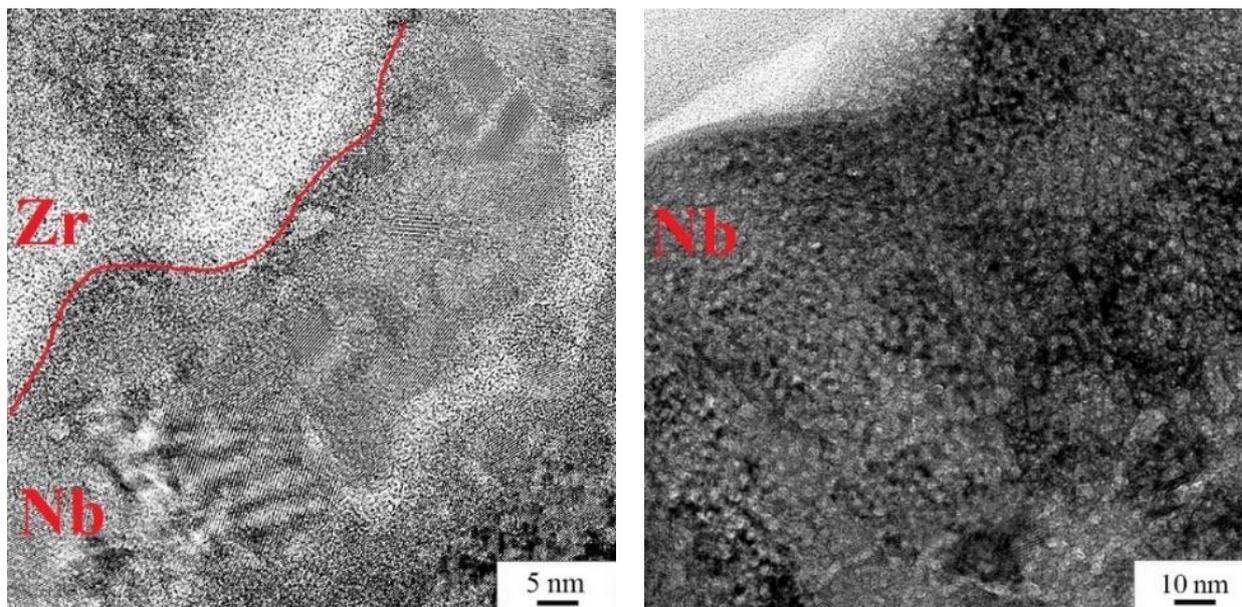
(b)



(B)



(Γ)

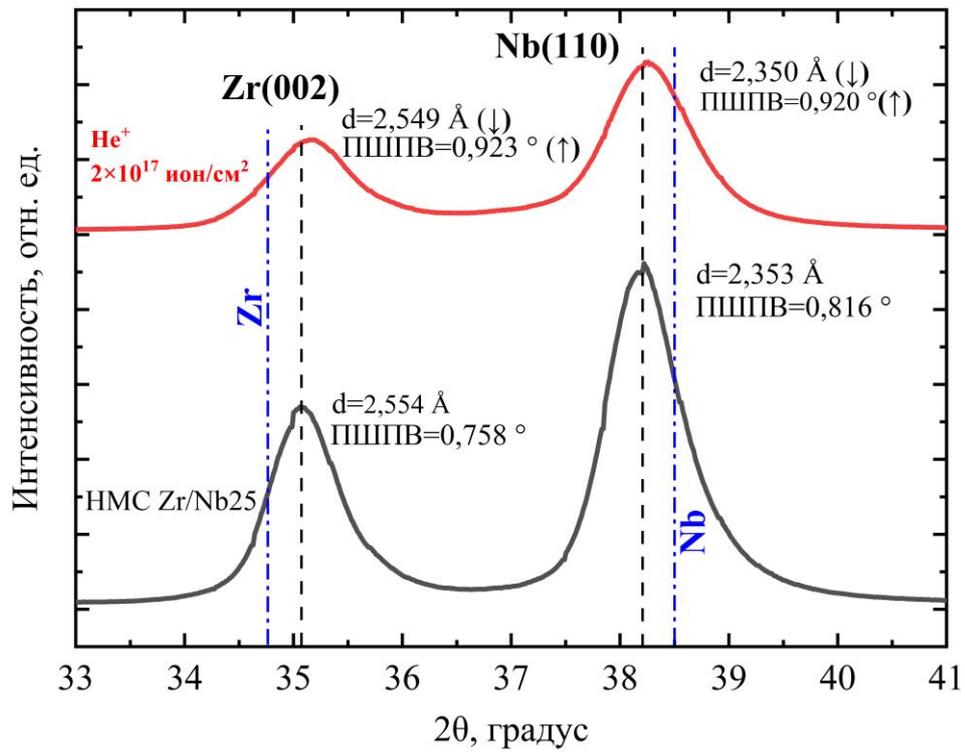


(д)

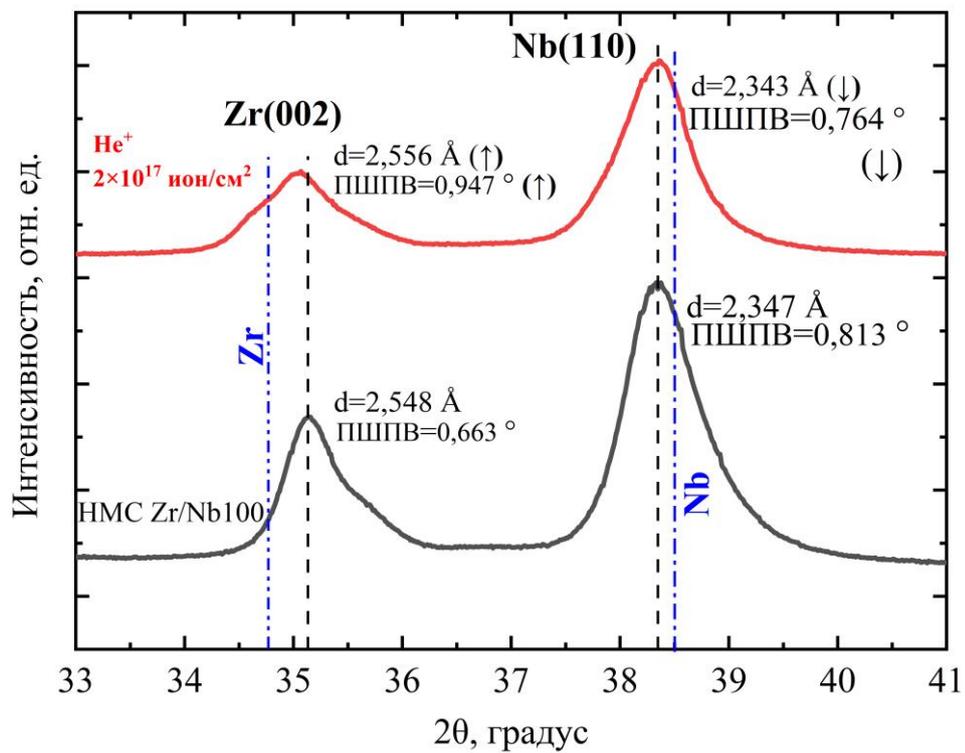
(е)

Рисунок 82 – Микроструктура в поперечном сечении НМС Zr/Nb25 (а,в,д) и Zr/Nb100 (б,г,е) после облучения ионами гелия: светлопольные изображения и соответствующие картины микродифракции (а,б), темнопольное изображение в рефлексе типа (220) Nb_β (указано стрелкой в (а)) (в), темнопольное изображение в рефлексе типа (110) Zr_α (указано стрелкой в (б)) (г), изображения ПЭМ высокого разрешения (д,е)

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 (рисунке 83).



(a)



(b)

Рисунок 83 – Результаты PCA HMC Zr/Nb с различной толщиной индивидуальных слоев до и после облучения ионами гелия: (a) Zr/Nb25, (b) Zr/Nb100

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. Таким образом, слои Zr также демонстрируют более выраженный отклик на облучение ионами гелия НМС Zr/Nb, связанный с перераспределением остаточных напряжений и увеличением величины ПШПВ, независимо от толщины индивидуальных слоев.

Расчеты из первых принципов позволяют выявить особенности эволюции микроструктуры и дефектов в НМС Zr/Nb при облучении ионами гелия [304]. Рассчитана энергия внедрения гелия и энергия образования гелий-вакансионных комплексов в НМС Zr/Nb. Для расчета в объеме слоев циркония и ниобия также использовались расчетные суперячейки из 36 атомов ниобия или циркония с одним атомом примеси, вакансия во всех случаях образовывалась удалением из ячейки одного из атомов металла (рисунок 84). Релаксация считалась завершенной при значении сил, действующих на атомы, менее 50 мэВ/Å. Полученные значения энергии внедрения гелия в НМС Zr/Nb представлены в таблице 14.

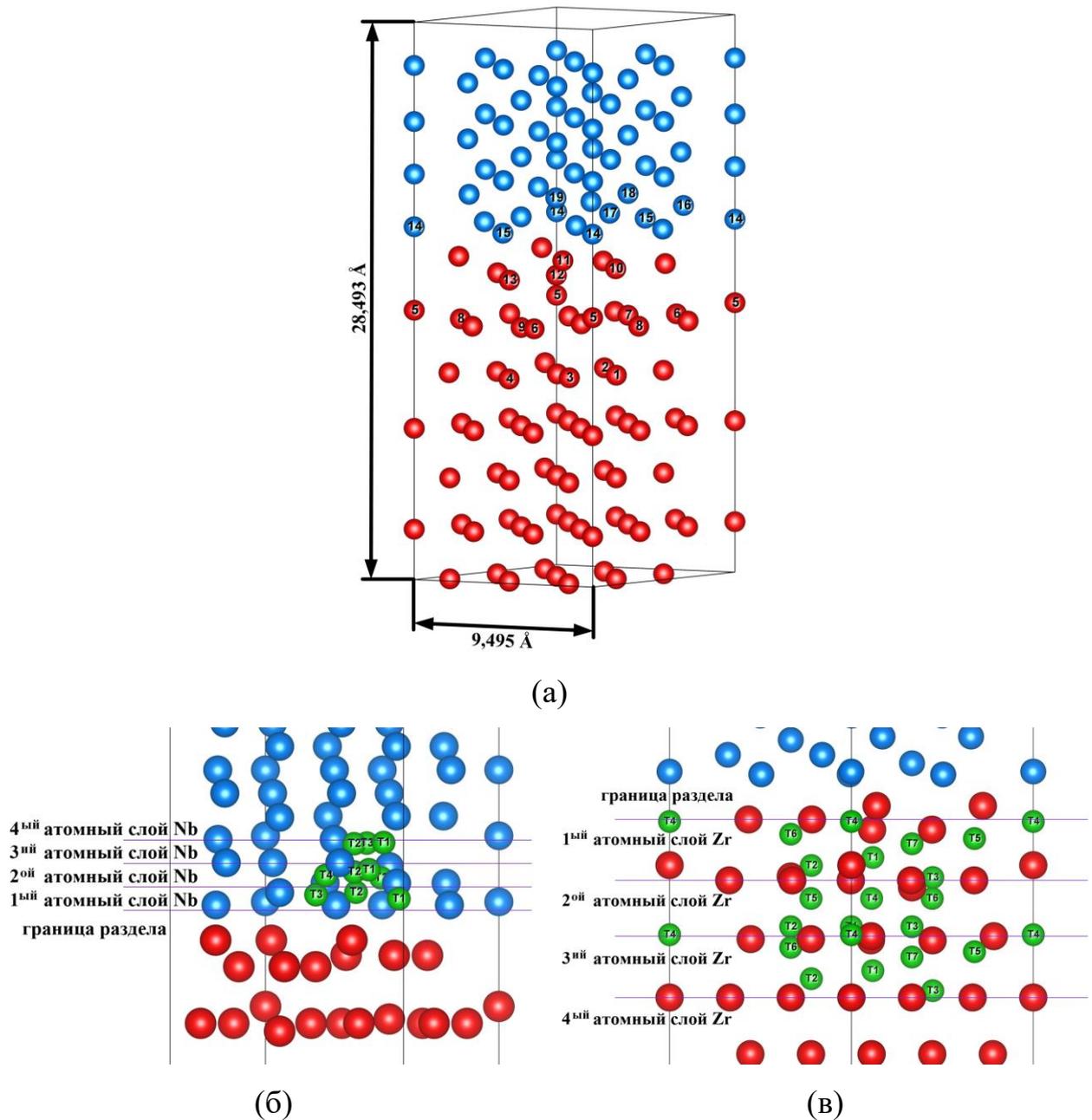


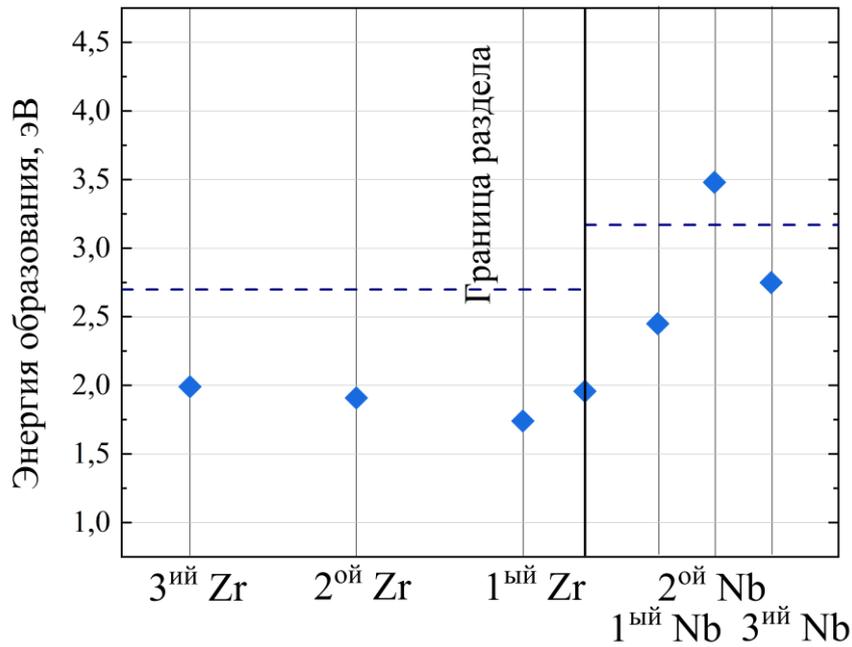
Рисунок 84 – Расчетная суперячейка НМС Zr/Nb с отрелаксированными положениями атомов металлов вблизи границы раздела (а) и расположение междоузлий, в которых размещался атом He: (б) в слое Nb, (в) в слое Zr. Для удобства обсуждения результатов расчетов атомы Zr и Nb, на месте которых образовывалась вакансии, пронумерованы. Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, а тетраэдрические междоузлия выделены зеленым ЦВЕТОМ

Таблица 14 – Расчетная энергия внедрения гелия в НМС Zr/Nb

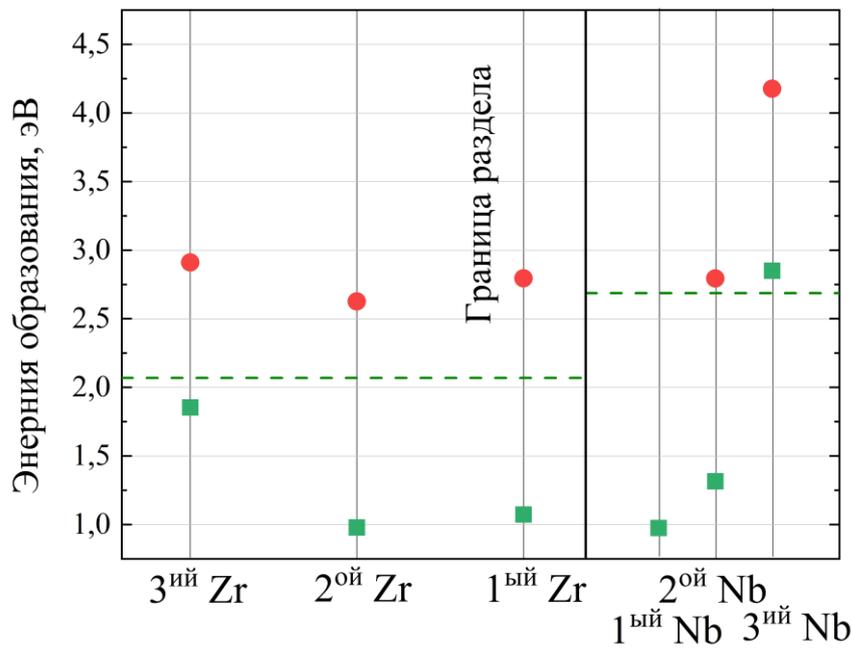
№	E _f , (эВ)					
	Zr			Nb		
	1 атомный слой	2 атомный слой	3 атомный слой	1 атомный слой	2 атомный слой	3 атомный слой
1	1,911	2,486	2,371	1,754	3,480	3,379
2	2,392	2,331	2,759	2,451	2,457	3,321
3	2,760	2,996	2,820	2,452	1,957	2,749
4	1,741	1,909	1,990	-	2,456	3,395
5	1,764	2,379	2,561	-	-	-
6	2,125	2,530	2,863	-	-	-
7	2,559	-	2,777	-	-	-

Установлено, что НМС Zr/Nb в решетке циркония октаэдрическая координация атома гелия является неустойчивой: атом гелия в результате релаксации смещается в ближайшее междоузлие в базальной плоскости атомов циркония. Минимальные значения энергии внедрения гелия наблюдаются в тетраэдрических междоузлиях атомных слоев Zr и Nb, ближайших к границе раздела: 1,741 и 1,754 эВ, соответственно. Как и в случае энергии связи водорода, значения энергии внедрения гелия варьируются в широком диапазоне для каждого атомного слоя металла. Уже во вторых слоях циркония и ниобия от границы раздела наблюдаются положения атома гелия, характеризующиеся энергиями внедрения близкими к энергиям внедрения гелия в объем слоев металлов.

Минимальные значения энергий образования вакансии и гелий-вакансионного комплекса в различных атомных слоях металлов относительно границы раздела в НМС Zr/Nb представлены на рисунке 85.



(a)



(б)

Рисунок 85 – Зависимости (а) минимальных значений энергии формирования НМС Zr/Nb с гелием в междоузлии, (б) энергии образования вакансий (зеленые квадраты) и энергии образования комплекса гелий-вакансия (красные точки) от номера атомного слоя. Синим пунктиром показано значение энергии внедрения гелия в Т-позиции решеток Zr и Nb, зеленым пунктиром – значение энергии образования вакансий в чистых Zr и Nb

Энергия образования вакансии и гелий-вакансионного комплекса увеличиваются по мере удаления от границы раздела в атомных слоях металлов. В первом атомном слое ниобия наблюдается наименьшая энергия образования вакансии (0,532 эВ) и гелий-вакансионного комплекса (2,433 эВ). С увеличением номера слоя относительно границы раздела величина энергии образования вакансии и комплекса гелий-вакансия в ниобии возрастает заметно быстрее, чем в цирконии.

Рассчитанные энергии образования вакансий в НМС Zr/Nb с атомом гелия приведены в таблице 15. Размер областей с пониженной электронной плотностью оказывает влияние на энергию образования вакансий в НМС Zr/Nb. Большее значение энергии образования вакансий соответствует большей области с пониженной электронной плотностью.

Таблица 15 – Рассчитанные энергия образования вакансий в НМС Zr/Nb с атомом гелия

Номер вакансии	E_{vac} , (эВ)										
Вакансия в Zr						Вакансия в Nb					
1-й слой		2-й слой		3-й слой		1-й слой		2-й слой		3-й слой	
10	2,543	5	2,130	1	1,953	14	0,976	16	2,029	18	3,026
11	1,760	6	0,980	2	1,958	15	0,532	17	1,317	19	2,883
12	1,074	7	2,586	3	1,873	-	-	-	-	-	-
13	1,074	8	0,936	4	1,705	-	-	-	-	-	-
-	-	9	1,713	-	-	-	-	-	-	-	-

Из анализа результатов, представленных в таблице 15, следует, что разброс значений энергии образования вакансий незначителен, что приводит к практически одинаковым размерам образовавшихся областей. В положениях (1), (2) и (3) не

наблюдается смещения вакансий (рисунок 84). Однако в положении (4) атомы из верхнего слоя перемещаются к вакансии и заполняют ее, что приводит к увеличению энергии образования с 0,980 эВ до 2,586 эВ во втором слое Zr. В процессе релаксации вакансия в положении (8) перемещается из второго слоя Zr в первый. В остальных случаях вакансии остаются неподвижными, сохраняя свои исходные позиции. В первом слое Zr, для наиболее энергетически выгодного положения вакансии в позиции (13), наблюдается смещение атомов из второго слоя Zr и первого слоя Nb. В остальных случаях в данном слое какие-либо значительные релаксационные эффекты не наблюдаются. Таким образом, атомы из первого слоя стремятся восполнить вакансию во втором слое. При образовании вакансии в третьем слое также наблюдается смещение атомов из вышележащих слоев.

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 86. 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.

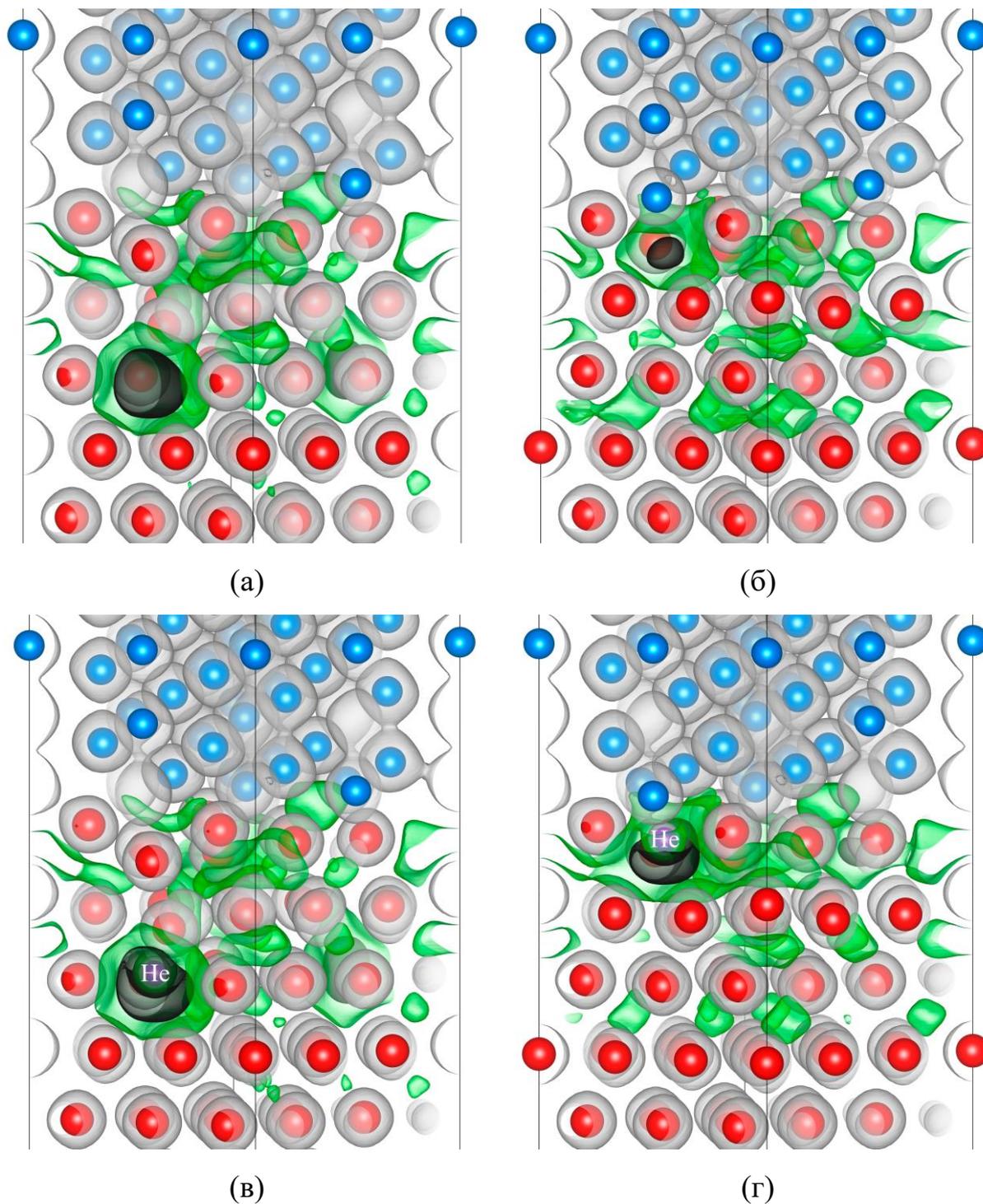


Рисунок 86 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с вакансией (а, б) и гелий-вакансионным комплексом (в, г) в третьем (а, в) и первом слоях Zr (б, г). Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, атомы гелия – фиолетовым. Черные, зеленые и светло серые изоповерхности соответствуют плотности электронов 0,01, 0,02 и 0,05 электронов/Бор³, соответственно

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 87 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 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 87 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. 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.

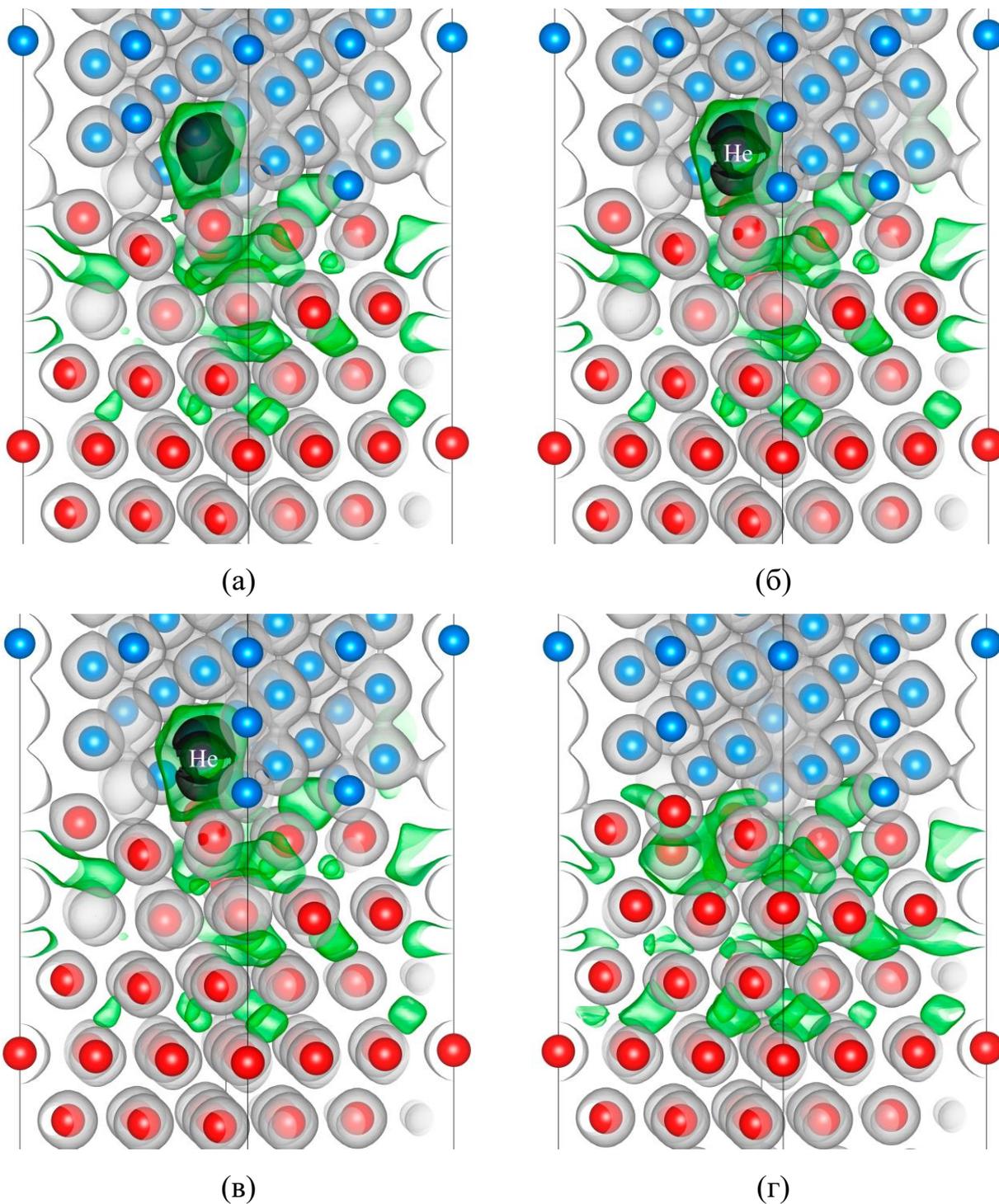


Рисунок 87 – Распределение электронной плотности на границе раздела НМС Zr/Nb с вакансией (а, в, г) и комплексом гелий-вакансия (б) в третьем (а) и первом слоях Nb (вакансия образуется в позициях (14) (в) и (15) (г)). Атомы циркония обозначены красным цветом, атомы ниобия – синим, атомы гелия – фиолетовым. Черные, зеленые и серые изоповерхности соответствуют электронной плотности 0,01, 0,02 и 0,05 электронов/Бор³, соответственно

4.6. Выводы по главе 4

Проведено исследование влияния параметров синтеза и последующего облучения протонами и ионами гелия на микроструктуру, фазовый состав и дефектное состояние композитов на основе наноразмерных многослойных систем (НМС) Zr/Nb, изготовленных методом магнетронного распыления.

1. По данным просвечивающей электронной микроскопии структура каждого слоя Zr и Nb представлена столбчатыми зёрнами нанометрового размера, средний размер которых варьируется от 20 до 50 нм. На электронограмме наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности, от различных плоскостей α -фазы Zr и от плоскости (211) β -Nb. Анализ микрофотографий просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показал наличие некогерентных границ раздела между слоями Zr и Nb. По данным рентгеноструктурного анализа, НМС Zr/Nb характеризуются наличием макро- и микродеформаций, причем в слоях циркония данные деформации несколько выше. Анализ структурных дефектов в НМС Zr/Nb проводился с применением пучков позитронов с регулируемой энергией методом спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Согласно полученным данным, дефектная структура характеризуется наличием одного преобладающего центра захвата позитронов.

2. Проведенные расчеты из первых принципов атомной структуры НМС Zr/Nb вблизи границ раздела подтверждают результаты экспериментального исследования. Согласно расчетам, на границе раздела Zr\Nb происходят значительные смещения атомов циркония из узлов идеальной ГПУ решетки преимущественно в направлении границы раздела, за счет чего формируются области с пониженной электронной плотностью, способной эффективно захватывать позитроны.

3. Изменение скорости осевого вращения позволяет сформировать композиты на основе НМС Zr/Nb с разной толщиной индивидуальных слоев. Исследование механических свойств данных покрытий методом наноиндентирования показало, что уменьшение толщины индивидуальных слоев от 100 до 10 нм приводит к росту нанотвердости с 600 до 1150 по Виккерсу, в то время как модуль Юнга практически не изменяется и находится в диапазоне (160 ± 30) ГПа.

4. Экспериментально установлено, что облучение протонами НМС Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 100 нм при флюенсах от $3,4 \times 10^{15}$ до $3,4 \times 10^{16}$ ион/см² не приводит к существенным изменениям микроструктуры. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в результате облучения протонами НМС Zr/Nb не претерпевают фазовых превращений и сохраняют свою кристаллическую структуру. При этом происходит смещение дифракционных рефлексов Zr(002) и Nb(110) в сторону больших углов, которое увеличивается с увеличением дозы облучения и достигает максимума $0,09^\circ$ для Zr(002) и $0,10^\circ$ для Nb(110), что свидетельствует о возникновении растягивающих латеральных напряжений. По данным просвечивающей микроскопии, микроструктура и границы слоев Zr/Nb не претерпевают изменений и остаются некогерентными.

5. Послойный анализ НМС Zr/Nb после протонного облучения методом ОЭСТР показал интенсивное накопление атомов водорода вблизи интерфейсов. Распределение водорода имеет преимущественно бимодальный характер. Локальные максимумы концентрации водорода наблюдаются на границах раздела Nb/Zr, в то время как на границе раздела Zr/Nb накопление значительно ниже, при этом локализация водорода вблизи интерфейсов происходит преимущественно в окрестности циркония. Преимущественная локализация водорода вблизи интерфейсов со стороны циркония обусловлена существенным отличием энергии связи водорода в каждом атомном слое в НМС Zr/Nb. С увеличением расстояния от интерфейса в слое Zr данное снижение происходит медленнее, чем в слоях Nb.

6. Анализ дефектной структуры методом ДУАЛ показал, что во всем диапазоне энергий имплантированных позитронов наблюдается тенденция к уменьшению значения S параметра и увеличению W параметра ДУАЛ, с увеличением дозы облучения. При этом на глубине, соответствующей брегговскому пику для протонов, значение S параметра для всех облученных образцов меньше, либо равно значению до облучения. Указанные изменения ($S \downarrow W \uparrow$) соответствует уменьшению избыточного свободного объема в НМС Zr/Nb после протонного облучения. В исследованных НМС Zr/Nb до и после облучения протонами сохраняется один преобладающий центр захвата позитронов - избыточный свободный объем вблизи границы раздела в окрестности циркония.

7. Установлены закономерности облучения ионами гелия. После облучения ионами гелия наблюдается сохранение слоистой структуры для НМС с толщиной слоев 25 и 100 нм. Для НМС Zr/Nb 25 нм наблюдается частичное разрушение структуры. Характерно наличие отражений α -Zr и β -Nb. Границы раздела некогерентны, присутствуют аморфные области и гелиевые пузырьки в зоне воздействия. Для НМС Zr/Nb толщиной 100 нм отмечена переориентация кристаллитов в Zr, с появлением слабовыраженных рефлексов Zr(100) и Zr(101), и существенным изменением формы главного рефлекса Zr(002). Для НМС Zr/Nb 25 и 100 нм в Zr возникают сжимающие напряжения в слоях Nb. В Zr/Nb 25 нм снижается нанотвердость после облучения ионами гелия, Zr/Nb 25 нм на 12 %. Для НМС Zr/Nb с толщиной 100 нм не происходит увеличение параметра S/S_0 выше исходного значения, что свидетельствует об отсутствии избыточного накопления радиационных дефектов.

8. Из первых принципов была рассчитана энергия связи гелия в НМС Zr/Nb. Энергия внедрения гелия в решетку Zr (2,433 эВ в октопоре и 2,699 эВ в тетрапоре) оказалась меньше, чем в решетку Nb (3,438 эВ в октаэдрическом междуузлии и 3,170 эВ в тетраэдрическом междуузлии). В решетке Zr, октаэдрическая координация атома гелия является неустойчивой, и в результате релаксации атом гелия смещается в ближайшую ГЦК-пустоту базальной плоскости

атомов Zr. В НМС Zr/Nb атом гелия размещался в различных окта- и тетраэдрических междоузлиях, ближайших к границе атомных слоев Zr и Nb. Минимальные значения энергии внедрения гелия были обнаружены в тетраэдрических междоузлиях атомных слоев Zr и Nb, ближайших к границе: 1,741 и 1,754 эВ, соответственно. Как и в случае энергии связи водорода, значения энергии внедрения гелия варьируются в широком диапазоне для каждого атомного слоя металла. При этом уже во вторых и третьих атомных слоях Zr и Nb от границы есть положения атома гелия с энергией внедрения, сопоставимой с результатами расчетов энергии внедрения гелия в объем металлов.

9. Показано, что атому гелия в решетках обоих металлов энергетически более выгодно занимать вакансию. В решетке Zr имеются две стабильные конфигурации комплекса гелий-вакансия: атом гелия в центре вакансии и атом гелия смещен относительно ее центра на $\sim 0,8 \text{ \AA}$ вдоль гексагональной оси. Энергия образования вакансии в решетках Zr и Nb составила 2,069 и 2,669 эВ, соответственно, а энергия внедрения гелия в вакансию равна 1,248 и 1,642 эВ. Энергия образования гелий-вакансионного комплекса в Zr оказалась заметно меньше, чем в Nb. Значения энергий образования вакансии и гелий-вакансионного комплекса увеличиваются при отдалении от границы. Наименьшая энергия образования вакансии и гелий-вакансионного комплекса были обнаружены в первом атомном слое Nb: 0,532 и 2,433 эВ, соответственно. При этом с увеличением номера слоя величина энергии образования вакансии и комплекса гелий-вакансия в Nb растет быстрее, чем в Zr.

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* спектроскопии 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 спектроскопии 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 сокращений

- АМППЭ — Аннигиляция медленных позитронов переменной энергии
- АСМ — Атомно-силовая микроскопия
- АТ — Аддитивные технологии
- ВИК — Время-импульсная корреляция
- ВН — Высокое напряжение
- ВРАП — Временное распределение аннигиляции позитронов
- ВЭК — Вертикальный экспериментальный канал
- ГММ — Гетерогенные металлические материалы
- ГПУ — Гексогональная плотноупакованная решетка
- ГЦК — Гранецентрированная кубическая решетка
- ДУАЛ — Доплеровское уширение аннигиляционной линии
- ИПД — Интенсивная пластическая деформация
- ИРТ-Т — Исследовательский реактор типовой - Томский
- ИЭП — Импульсный электронный пучок
- МР — Магнетронное распыление
- НМС — Наноразмерные многослойные системы
- НС — Нейтронная спектроскопия
- ОМ — Оптическая микроскопия
- ОЦК — Объемноцентрированная кубическая решетка
- ОЧГ — Особо чистый германий
- ОЭСТР — Оптическая эмиссионная спектрометрия плазмы тлеющего разряда
- ПАС — Позитронная аннигиляционная спектрометрия
- ПАТР — Плазма аномального тлеющего разряда
- ПИИИ — Плазменно-иммерсионная ионная имплантация
- ПК — Персональный компьютер
- ПО — Программное обеспечение
- ППД — Полупроводниковый детектор

ПУ — Предусилитель

ПШПВ — Полная ширина на половине высоты

ПЭМ — Просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ-ВР — Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РКУП — Равноканальное угловое прессование

РСА — Рентгеноструктурный анализ

СДУАЛ — Совпадения доплеровского уширения аннигиляционной линии

СТМ — Сканирующая туннельная микроскопия

СЭЛС — Селективное электронно-лучевое сплавление

УГР — Управляемый газовый реактор

УМЗ — Ультамелкозернистая структура

УНТ — Углеродные нанотрубки

УРАФ — Угловое распределение аннигиляционных фотонов

ФГМ — Функционально-градиентный материал

ФЭУ — Фотоэлектронный умножитель

ЭПФ — Эффект памяти формы

Список литературы

1. Wu X. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties / X. Wu, Y. Zhu // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5, № 8. – P. 527–532.
2. A Review on Heterogeneous Nanostructures: A Strategy for Superior Mechanical Properties in Metals / Y. Ma, M. Yang, F. Yuan, X. Wu // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, is. 5. – P. 1–32.
3. Torquato S. Optimal Design of Heterogeneous Materials // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 101–129.
4. Parihar R. S. Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: a review / R. S. Parihar, S. G. Setti, R. K. Sahu // *Science and Engineering of Composite Materials*. – 2018. – Vol. 25 (2). – P. 309–336.
5. El-Galy I. M. Functionally graded materials classifications and development trends from industrial point of view / I. M. El-Galy, B. I. Saleh, M. H. Ahmed // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1. – P. 1–23.
6. Li Y. A Review on Functionally Graded Materials and Structures via Additive Manufacturing: From Multi-Scale Design to Versatile Functional Properties / Y. Li, Z. Feng, T. Peijs // *Advanced Materials Technologies*. – 2020. – Vol. 5, is. 6. – P. 1–32.
7. Bhattacharyya A. Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings / A. Bhattacharyya, D. Maurice // *Mechanics of Materials*. – 2019. – Vol. 129. – P. 50–56.
8. Computer Modelling of Uniaxial Tension of Functionally Gradient Material Produced by Additive Manufacturing / V. S. Sufiiarov, A. V. Orlov, E. V. Borisov [et al.] // *Technical Physics* 2021 66:1. – 2021. – Vol. 66. – P. 23–27.
9. Onishchenko D. V. Synthesis of the nanodimensional powder of tungsten carbide for the development of functional nanocomposite coatings / D. V. Onishchenko,

- A. A. Popovich, X. S. Wang // Russian Journal of Non-Ferrous Metals Aims and scope Submit manuscript. – 2013. – Vol. 54. – P. 246–251.
10. Popovich A. A. Additive Technologies as Breakthrough Solutions for Creating Advanced Functional Materials // Metal Science and Heat Treatment. – 2020. – Vol. 62. – P. 18–24.
 11. Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: Crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties / V. A. Popovich, E. V. Borisov, A. A. Popovich [et al.] // Materials & Design. – 2017. – Vol. 114. – P. 441–449.
 12. Numerical simulation of the inelastic behavior of a structurally graded material A. V. Orlov, V. S. Sufiiarov, E. V. Borisov [et al.] // Letters on Materials. – 2019. – Vol. 9 (1). – P. 97–102.
 13. Лаптев Р. С. Разработка метода аннигиляции позитронов для контроля дефектной структуры в системах металл-водород : дис. ... канд. техн. наук / Р. С. Лаптев. – Томск, 2014. – 194 с.
 14. Бордулев Ю. С. Водород-индуцированные дефекты в сплаве Zr1%Nb : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Ю. С. Бордулев. – Томск, 2020. – 128 с.
 15. Мурашкина Т. Л. Эволюция структуры интерметаллического соединения фазы Лавеса C36 TiCr2 при циклических процессах сорбции/десорбции водорода : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Т. Л. Мурашкина. – Томск, 2019. – 151 с.
 16. Кашкаров Е. Б. Формирование градиентных структур TiN/Ti/Zr-1Nb вакуумными ионно-плазменными методами для защиты от проникновения водорода : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е. Б. Кашкаров. – Томск, 2018. – 138 с.
 17. Лидер А. М. Позитронная спектроскопия для контроля микроструктурных изменений в системах “металл-водород” : дис. ... д-ра. техн. наук / А. М. Лидер. – Томск, 2017. – 235 с.

18. Čížek J. Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2018. – Vol. 34, № 4. – P. 577–598.
19. Positron-Lifetime Investigation of Thermal Stability of Ultra-Fine Grained Nickel / J. Čížek, I. Procházka, M. Cieslar [et al.] // *Physica status solidi (a)*. – 2002. – Vol. 191, is. 2. – P. 391–408.
20. Čížek J. Hydrogen-induced defects and multiplication of dislocations in Palladium / J. Čížek, O. Melikhova, I. Procházka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645. – P. S312–S315.
21. Microstructure and thermal stability of ultra fine grained Mg-based alloys prepared by high pressure torsion / J. Čížek, I. Procházka, B. Smola [et al.] // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications. – 2006. – Vol. 503-504. – P. 149–154.
22. Hydrogen-Induced Defects in Niobium Studied by Positron Annihilation / J. Čížek, I. Procházka, R. Kužel [et al.] // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications. – 2004. – Vol. 445-446. – P. 60–62.
23. The influence of microstructure on the sintering process in crystalline metal powders investigated by positron lifetime spectroscopy: II. Tungsten powders with different powder-particle sizes T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Vetter [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – Vol. 11, № 7. – P. 1787–1806.
24. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption / R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. S. Bordulev [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683. – P. 256–261.
25. Multiscale Mechanism of Fatigue Fracture of Ti—6Al-4V Titanium Alloy within the Mesomechanical Space-Time-Energy Approach / V. E. Panin, N. S. Surikova, A. M. Lider [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2018. – Vol. 21, № 5. – P. 452–463.

26. Xu F. A review on functionally graded structures and materials for energy absorption / F. Xu, X. Zhang, H. Zhang // *Engineering Structures*. – 2018. – Vol. 171. – P. 309–325.
27. Gupta A. Static and Stability Characteristics of Geometrically Imperfect FGM Plates Resting on Pasternak Elastic Foundation with Microstructural Defect / A. Gupta, M. Talha // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 43, № 9. – P. 4931–4947.
28. Gupta A. Vibration characteristics of functionally graded material plate with various boundary constraints using higher order shear deformation theory / A. Gupta, M. Talha, B. N Singh // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 94. – P. 64–74.
29. Numerical study of temperature and cooling rate in selective laser melting with functionally graded support structures / J. Song, Y. Chew, L. Jiao [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2018. – Vol. 24. – P. 543–551.
30. Development and characterization of polymer-ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application / S. Kumar, K. V. V. S. M. Reddy, A. Kumar, [et al.] // *Aerospace Science and Technology*. – 2013. – Vol. 26, № 1. – P. 185–191.
31. An overview of functionally graded additive manufacturing / G. H. Loh, E. Pei, D. Harrison, M. D. Monzón // *Additive Manufacturing*. – 2018. – Vol. 23. – P. 34–44.
32. Features of microstructure of ZrN, Si₃N₄ and ZrN/SiN_x nanoscale films irradiated by Xe ions / V. V. Uglov, G. Abadias, S. V. Zlotski [et al.] // *Vacuum*. – 2017. – Vol. 143. – P. 491–494.
33. Blister formation in ZrN/SiN multilayers after He irradiation / V. V. Uglov, G. Abadias, S. V. Zlotski [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 344. – P. 170–176.

34. Sen H. S. Vacancy-interface-helium interaction in Zr-Nb multi-layer system: A first-principles study / H. S. Sen, T. Polcar // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 518. – P. 11–20.
35. Callisti M. Structural and mechanical properties of γ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites / M. Callisti, S. Lozano-Perez, T. Polcar // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 163. – P. 138–141.
36. Radiation tolerance of Cu/W multilayered nanocomposites / Y. Gao, T. Yang, J. Xue [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – Vol. 413, № 1. – P. 11–15.
37. Length-scale-dependent mechanical behaviour of Zr/Nb multilayers as a function of individual layer thickness / E. Frutos, M. Callisti, M. Karlik, T. Polcar // *Materials Science and Engineering A*. – 2015. – Vol. 632. – P. 137–146.
38. Enikeev N. A. Radiation Tolerance of Ultrafine-Grained Materials Fabricated by Severe Plastic Deformation / N. A. Enikeev, V. K. Shamardin, B. Radiguet // *Materials Transactions*. – 2019. – Vol. 60, № 9. – P. 1723–1731.
39. Sweidan F. B. One-step functionally graded materials fabrication using ultra-large temperature gradients obtained through finite element analysis of field-assisted sintering technique / F. B. Sweidan, H. J. Ryu // *Materials & Design*. – 2020. – Vol. 192. – P. 1–12.
40. Demkowicz M. J. Atomic-scale design of radiation-tolerant nanocomposites / M. J. Demkowicz, P. Bellon, B. D. Wirth // *MRS Bulletin*. – 2010. – Vol. 35, № 12. – P. 992–998.
41. Radiation damage and irradiation-assisted stress corrosion cracking of additively manufactured 316L stainless steels / M. Song, M. Wang, X. Lou [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 513. – P. 33–44.
42. Polymers Selection for Harsh Environments to Be Processed Using Additive Manufacturing Techniques / Á. Rodríguez-Prieto, A. M. Camacho, A. M. Aragón [et al.] // *IEEE Access*. – 2018. – Vol. 6. – P. 29899–29911.

43. Effect of ionising radiation on the mechanical and structural properties of 3D printed plastics / P. Wady, A. Wasilewski, L. Brock [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2020. – Vol. 31. – P. 1–12.
44. Radiation Damage from Atomic to Meso-Scales in Extreme Environments / C. W. Barnes, M. A. Bourke, S. A. Maloy [et al.] // 52nd Annual Meeting of the APS Division of Plasma Physics : Session UP9: Poster Session VIII: Plasma Technology and Other Fusion; DIII-D Tokamak II; Stellarators; Magneto-Inertial Fusion; Beams and Coherent Radiation, Chicago, 8–12 Nov. 2010. – Chicago, 2010. – Vol. 10, № 15. – P. 1–8.
45. Enhanced ion irradiation resistance of bulk nanocrystalline TiNi alloy [et al.] / A. R. Kilmametov, D. V. Gunderov, R. Z. Valiev // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 59, № 10. – P. 1027–1030.
46. Superior radiation-resistant nanoengineered austenitic 304L stainless steel for applications in extreme radiation environments / C. Sun, S. Zheng, C. C. Wei [et al.] // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5, № 1. – P. 1–7.
47. Microstructure and mechanical behavior of neutron irradiated ultrafine grained ferritic steel / A. Alsabbagh, A. Sarkar, B. Miller [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 615. – P. 128–138.
48. Grain size threshold for enhanced irradiation resistance in nanocrystalline and ultrafine tungsten / O. El-Atwani, J. A. Hinks, G. Greaves [et al.] // *Materials Research Letters*. – 2017. – Vol. 5, is. 5. – P. 343–349.
49. Grain size effect on radiation tolerance of nanocrystalline Mo / G. M. Cheng, W. Z. Xu, Y. Q. Wang [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2016. – Vol. 123. – P. 90–94.
50. Nita N. Impact of irradiation on the microstructure of nanocrystalline materials / N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – Vol. 329–333, № 1-3, part B. – P. 953–957.
51. Positron annihilation studies of irradiation induced defects in nanostructured titanium / K. Siemek, P. Horodek, V. A. Skuratov [et al.] // *Vacuum*. Pergamon, – 2021. – Vol. 190. – P. 1–9.

52. Zinkle S. J. Designing Radiation Resistance in Materials for Fusion Energy. – DOI : 10.1146/annurev-matsci-070813-113627 / S. J. Zinkle, L. L. Snead // Annual Reviews. – 2014. – Vol. 44. – P. 241–267. – URL: <https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-matsci-070813-113627> (access date: 07.07.2024).
53. Point and extended defects in heteroepitaxial β -Ga₂O₃ films / P. Saadatkia, S. Sahil, A. Hernandez [et al.] // Physical Review Materials. American Physical Society, – 2020. – Vol. 4, is. 10. – P. 1–30.
54. Mascher P. Positron trapping rates and their temperature dependencies in electron-irradiated silicon / P. Mascher, S. Dannefaer, D. Kerr // Physical Review B. – 1989. – Vol. 40, № 17. – P. 11764–11771.
55. Mascher P. Detrapping of positrons and thermal stability of phosphorus-vacancy pairs in silicon / P. Mascher, D. Kerr, S. Dannefaer // Physical Review B. – 1987. – Vol. 35, № 6. – P. 3043–3046.
56. Improved depth profiling with slow positrons of ion implantation-induced damage in silicon / M. Fujinami, T. Miyagoe, T. Sawada, T. Akahane // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, № 7. – P. 4382–4388.
57. Metastable vacancy in the EL2 defect in GaAs studied by positron-annihilation spectroscopies / K. Saarinen, S. Kuisma, P. Hautojärvi [et al.] // Physical Review B. 1994. – Vol. 49, № 12. – P. 8005–8016.
58. Current positron studies of structural modifications in age-hardenable metallic systems / A. Dupasquier, P. Folegati, N. de Diego, A. Somoza // Journal of Physics Condensed Matter. – 1998. – Vol. 10, № 46. – P. 10409–10422.
59. Vacancies and carbon impurities in \pm -iron: Electron irradiation / A. Vehanen, P. Hautojärvi, J. Johansson [et al.] // Physical Review B. – 1982. – Vol. 25, № 2. – P. 762–780.
60. Petersen K. A positron annihilation study of the annealing of, and void formation in, neutron-irradiated molybdenum / K. Petersen, N. Thrane, R. M. J. Cotterill //

- The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 2006. – Vol. 29, is. 1. – P. 9–23.
61. Ultrasonic identification of dry intermediate storage casks // M. Kroening, A. Lider, D Demyanyuk [et al.] // 52nd Annual Conference of the British Institute of Non-Destructive Testing, Telford, 10–12 Sep. 2013. – Northampton, 2013. – P. 457–465.
 62. The impact of microwave-assisted thermal sterilization on the morphology, free volume, and gas barrier properties of multilayer polymeric films / S. Dhawan, C. Varney, G. V. Barbosa-Canovas [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131, № 12. – P. 1–8.
 63. Defects and solarization in YAG transparent ceramics / L. Zhang, J. Wu, P. Stepanov [et al.] // Photonics Research. – 2019. – Vol. 7, is. 5. – P. 549–557.
 64. Lyu J. Z. Positron Spectroscopy of Free Volume in Poly(vinylidene fluoride) after Helium Ions Irradiation / J. Z. Lyu, R. Laptev, N. Dubrova // Chinese Journal of Polymer Science (English Edition). Chinese Chemical Society and Institute of Chemistry. – 2019. – Vol. 37, № 5. – P. 527–534.
 65. Selim F. A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials- a review // Materials Characterization. – 2021. – Vol. 174. – P. 1–16.
 66. Application of Positron Annihilation Spectroscopy in Accelerator-Based Irradiation Experiments / V. Krsjak, J. Degmova, P. Noga [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, is. 21. – P. 1–30.
 67. Čížek J. Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review // Journal of Materials Science & Technology. – 2018. – Vol. 34, is. 4. – P. 577–598.
 68. Tuomisto F. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory / F. Tuomisto, I. Makkonen // Reviews of Modern Physics. – 2013. – Vol. 85, № 4. – P. 1583–1631.
 69. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material / R. S. Laptev, Viktor N. Kudiiarov, Y. S. Bordulev [et

- al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, is 1. – P. 105–111.
70. Laptev R. Hydrogen influence on defect structure and mechanical properties of EBM Ti-6Al-4V / R. Laptev, V. Kudiiarov, N. Pushilina // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 19. – P. 2084–2088.
71. Positron spectroscopy of defects in hydrogen-saturated Zirconium / Y. Bordulev, K. Lee, R. S. Laptev [et al.] // Defect and Diffusion Forum. 2016. – Vol. 373. – P. 138–141.
72. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption / R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. Bordulev [et al.] // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 256–261.
73. In Situ Investigation of Thermo-stimulated Decay of Hydrides of Titanium and Zirconium by Means of X-ray Diffraction of Synchrotron Radiation / R. S. Laptev, M. S. Syrtanov, V. N. Kudiiarov [et al.] // Physics Procedia. – 2016. – Vol. 84. – P. 337–341.
74. Hautojärvi P. Introduction to Positron Annihilation / P. Hautojärvi, A. Vehanen // Positrons in Solids. – New York, 1979. – P. 1–23.
75. Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry / ed. Y. C. Jean, P. E. Mallon, D. M. Schrader. – Singapore : World Scientific Pub Co Inc, 2003. – 424 p.
76. Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra / P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V. J. Ghosh [et al.] // Physical review letters. – 1996. – Vol. 77, № 10. – P. 2097–2100.
77. Source for In Situ Positron Annihilation Spectroscopy of Thermal—And Hydrogen-Induced Defects Based on the Cu-64 Isotope / I. Bordulev, R. Laptev, D. Kabanov [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, is. 21. – P. 1–14.
78. Application of Na-22 positron source to the investigation of ion-implanted iron samples / M. Saro, V. Kršjak, R. Lauko, V. Slugeň // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2182, № 1. – P. 0500161–050016-5.

79. Photon induced positron annihilation spectroscopy: A nondestructive method for assay of defects in large engineering materials / P. K. Pujari, K. Sudarshan, R. Tripathi [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2012. – Vol. 270, № 1. – P. 128–132.
80. Gamma-induced Positron Spectroscopy (GiPS) at a superconducting electron linear accelerator / M. Butterling, W. Anwand, T. E. Cowan [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Vol. 269, № 22. – P. 2623–2629.
81. Positron annihilation spectroscopy using high-energy photons / M. Butterling, W. Anwand, G. Brauer [et al.] // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2010. – Vol. 207, № 2. – P. 334–337.
82. The upgrade of the neutron induced positron source NEPOMUC / C. Hugenschmidt, H. Ceeh, T. Gigl [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 443, № 1. – P 1–7.
83. Unprecedented intensity of a low-energy positron beam / C. Hugenschmidt, B. Löwe, J. Mayer [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2008. – Vol. 593, № 3. – P. 616–618.
84. Surface and bulk investigations at the high intensity positron beam facility NEPOMUC / C. Hugenschmidt, G. Dollinger, W. Egger [et al.] // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255, № 1. – P. 29–32.
85. Coleman P. G. Experimental studies of positron stopping in matter: The binary sample method / P. G. Coleman, J. A. Baker, N. B. Chilton // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1993. – Vol. 5, № 43. – P. 8117–8128.
86. Valkealahti S. Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids / S. Valkealahti, R. M. Nieminen // Applied Physics A Solids and Surfaces. – 1983. – Vol. 32, № 2. – P. 95–106.

87. Ritley K.A. Low-energy contributions to positron implantation // *Journal of Applied Physics* / K. A. Ritley, K. G. Lynn, V. J. Ghosh. – 1993. – Vol. 74, № 5. – P. 3479–3496.
88. Jensen K. O. Monte Carlo simulation of the transport of fast electrons and positrons in solids / K. O. Jensen, A. B. Walker // *Surface Science*. – 1993. – Vol. 292, № 1–2. – P. 83–97.
89. Brandt W. Positron implantation-profile effects in solids / W. Brandt, R. Paulin // *Physical Review B*. – 1977. – Vol. 15, № 5. – P. 2511–2518.
90. Dryzek J. Positron Profilometry: Probing Material Depths for Enhanced Understanding (SpringerBriefs in Materials) / J. Dryzek. –Berlin : Springer. – 242 p.
91. Puska M. J. Theory of positrons in solids and on solid surfaces / M. J. Puska, R. Nieminen // *Reviews of Modern Physics*. – 1994. – Vol. 66, № 3. – P. 841–899.
92. Bergersen B. Positron Effective Mass in an Electron Gas / B. Bergersen, E. Pajanne // *Physical Review*. – 1969. – Vol. 186, № 2. – P. 375–380.
93. Tuomisto F. Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory / F. Tuomisto, I. Makkonen // *Reviews of Modern Physics*. – 2013. – Vol. 85, № 4. – P. 1583–1631.
94. Staab T. E. M. Review Positron annihilation in fine-grained materials and fine powders—an application to the sintering of metal powders / T. E. M. Staab, R. Krause-Rehberg, B. Kieback // *Journal of Materials Science*. – 1999. – Vol. 34, № 16. – P. 3833–3851.
95. Application of positron spectroscopy for investigation of threshold space of oil-gas rocks / K. P. Arefyev, V. Grafutin, E. P. Prokopyev [et al.] // *Central European Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 12, № 12. – P. 1280–1284.
96. Positron spectroscopy of nanodiamonds after hydrogen sorption / L. Nikitina, R. Laptev, Y. Abzaev [et al.] // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 1–12.

97. Позитронная спектроскопия древесной структуры сосны сибирской кедровой / Ц. Цзян, К. П. Арефьев, А. В. Батрагин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 11/3. – С. 261–265.
98. Li K. Microstructural Analysis of Novel Preceramic Paper-Derived SiCf/SiC Composites / K. Li, E. Kashkarov, H. Ma // Materials. – 2021. – Vol. 14, is. 22. – P. 1–13.
99. Simulation of positron source based on the conversion of the electron beam generated by small-sized betatrons / R. S. Laptev, A. S. Gogolev, A. M. Lider [et al.] // 52nd Annual Conference of the British Institute of Non-Destructive Testing, Telford, 10–12 Sep. 2013. – Northampton, 2013. – P. 333–339.
100. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium / R. Laptev, A. Lider, Yu. Bordulev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645, № S1. – P. S193–S195.
101. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material / R. S. Laptev, V. N. Kudiiarov, Y. S. Bordulev [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, № 1. – P. 105–111.
102. Refinement of the structure of hydrogen–vacancy complexes in titanium by the Rietveld method / Y. A. Abzaev, A. M. Lider, V. A. Klimenov [et al.] // Physics of the Solid State. – 2016. – Vol. 58, № 10. – P. 1939–1944.
103. Investigation of commercially pure titanium structure during accumulation and release of hydrogen by means of positron lifetime and electrical resistivity measurements / Y. S. Bordulev, R. S. Laptev, V. N. Kudiiarov [et al.] // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 93–100.
104. Investigation of defects in hydrogen-saturated titanium by means of positron annihilation techniques / R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. S. Bordulev [et al.] // Defect and Diffusion Forum. – 2015. – Vol. 365. – P. 232–236.
105. Larionov V. V. Control of changes in the defect structure of titanium saturated with hydrogen / V. V. Larionov, A. M. Lider, R. S. Laptev // Issues of Physics

- and Technology in Science, Industry and Medicine : VIII International Scientific Conference, Tomsk, 1–3 June 2016. – Tomsk, 2016. – Vol. 135, № 1. – P. 1–5.
106. Titanium defect structure change after gas-phase hydrogenation at different temperatures and cooling rates / A. A. Mikhaylov, R. S. Laptev, V. N. Kudiiarov, T. L. Volokitina // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1783, № 1. – P. 020152-1–020152-5.
107. Effect of hydrogen on the structural and phase state and defect structure of titanium alloy / E. Stepanova, Y. Bordulev, V. Kudiiarov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 030016-1–030016-6.
108. Investigation of hydrogen sorption-desorption processes at gas-phase hydrogenation and defects formation in titanium by means of electron-positron annihilation techniques / V. L. Tatyana, R. S. Laptev, V. N. Kudiiarov [et al.] // Defect and Diffusion Forum. – 2016. – Vol. 373. – P. 317–323.
109. Monitoring the Changes in Titanium Defect Structure during Titanium Hydrogen Saturation / A. M. Lider, V. Larionov, S. Xu, R. Laptev // Russian Journal of Nondestructive Testing. – 2019. – Vol. 55, № 12. – P. 928–934.
110. Hydrogen calibration of GD-spectrometer using Zr-1Nb alloy / A. A. Mikhaylov, T. S. Priamushko, M. N. Babikhina [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 432. – P. 85–89.
111. Glow Discharge Optical Emission Spectrometer Calibration Using Hydrogenated Zr-2.5Nb Alloy Standard Samples / T. S. Priamushko, A. A. Mikhaylov, M. N. Babikhina [et al.] // Metals. – 2018. – Vol. 8, № 5. – P. 372.
112. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy / I. Bordulev, V. Kudiiarov, L. Svyatkin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 798. – P. 685–694.
113. Copper-64 Radiopharmaceuticals: Production, Quality Control and Clinical Applications / International Atomic Energy Agency. – Vienna : International Atomic Energy Agency, 2022. – 125 p.

114. Dryzek J. The SP-SE program // Institute of Nuclear Physics PAN. – Krakow, 2024. – URL: <https://www.ifj.edu.pl/~mdryzek/downloads/SP-SE> (access date: 17.05.2024).
115. Application of Automated Complex Gas Reaction Controller for Hydrogen Storage Materials Investigation / V. N. Kudiyarov, L. V. Gulidova, A. M. Lider, N. S. Pushilina // *Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 740. – P. 690–693.
116. Кудияров В. Н. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP / В. Н. Кудияров, А. М. Лидер // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – Т. 10, № 10–15. – С. 3466–3471.
117. Positron Annihilation Spectroscopy Complex for Structural Defect Analysis in Metal–Hydrogen Systems / I. Bordulev, R. Laptev, V. Kudiyarov [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, is. 5. – P. 1–15.
118. Four-dimensional positron age-momentum correlation / U. Ackermann, B. Löwe, M. Dickmann [et al.] // *New Journal of Physics*. – 2016. – Vol. 18, № 11. – P. 1–12.
119. Saito H. A Positron Annihilation Age-Momentum Correlation Measurement System / H. Saito, Y. Nagashima, T. Hyodo // *Materials Science Forum*. – 1992. – Vol. 105–110. – P. 1967–1970.
120. Current State of $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ Radionuclide Generator Systems and Separation Chemistry / C. E. Schmidt, L. Gajecki, M. A. Deri, V. A. Sanders // *Current Radiopharmaceuticals*. – 2023. – Vol. 16, № 2. – P. 95–106.
121. Reaction rate sensitivity of ^{44}Ti production in massive stars and implications of a thick target yield measurement of $^{40}\text{Ca}(\alpha, \gamma)^{44}\text{Ti}$ / R. D. Hoffman, S. A. Sheets, J. T. Burke // *The Astrophysical Journal*. – 2010. – Vol. 100. – P. 1–45.
122. Petriska M. CDBTools - Evaluate Positron Annihilation Coincidence Doppler Broadening Spectrum / M. Petriska, V. Sabelová, V. Slugeň // *Defect and Diffusion Forum*. – 2017. – Vol. 373. – P. 71–74.

123. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023685834. Программное обеспечение для обработки результатов *in situ* позитронной аннигиляционной спектроскопии методом доплеровского уширения аннигиляционной линии / П. И. Хомидзода (RU) ; Правообладатель: федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет». – 2023685739 ; заявл. 30.11.2023 ; опубл. 30.11.2023. – 1 с. – URL: <https://fips.ru/EGD/e72af8f1-fe2c-4f9c-8253-71a35c1fdc0a> (дата обращения: 02.06.2024).
124. Electronic and bonding properties of MgH₂-Nb containing vacancies / C. R. Luna, C. E. Macchi, A. Juan, A. Somoza // *International Journal of Hydrogen Energy*. – Vol. 25, is. 22. – P. 12421-12427.
125. Campillo R. J. Positron Lifetime Calculation of the Elements of the Periodic Table / R. J. Campillo, E. Ogando, F. Plazaola // *Journal of physics*. – 2007. – Vol. 19. – P. 176222–176242.
126. Dryzek J. The subsurface zone in magnesium alloy studied by positron annihilation techniques / J. Dryzek, E. Dryzek // *Tribology International*. – 2007. – Vol. 40, № 9. – P. 1360–1368.
127. Trapping of positrons at vacancies in magnesium / P. Hautojärvi, J. Johansson, A. Vehanen [et al.] // *Applied Physics A*. – 1982. – Vol. 27, № 1. – P. 49–56.
128. Enhanced kinetics of hydride-metal phase transition in magnesium by vacancy clustering / R. Checchetto, N. Bazzanella, A. Kale // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 84, is. 5. – P. 1–7.
129. Defects in Ultra-Fine Grained Mg and Mg-Based Alloys Prepared by High Pressure Torsion Studied by Positron Annihilation / J. Čížek, I. Prochazka, B. Smola [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2005. – Vol. 107, № 5. – P. 738–744.
130. Gradient Microstructure Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT) in Magnesium Studied Using Positron Annihilation Spectroscopy and

- Complementary Methods / K. Skowron, E. Dryzek, M. Wróbel // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 1–24.
131. Thermal Stability of Mg_yTi_{1-y} Thin Films Investigated by Positron Annihilation Spectroscopy / A. Anastasopol, S. W. H. Eijt, H. Schut [et al.] // *Physics Procedia*. – 2012. – Vol. 35. – P. 16–21.
132. Особенности аннигиляции позитронов в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок / Кудияров В. Н., Лаптев Р. С., Бордулев Ю. С. [и др.] // *Физическая мезомеханика*. – 2022. – Т. 35, № 3. – С. 75–83. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=49138569> (дата обращения: 02.06.2024). – Режим доступа: для зарегистр. пользователей.
133. Positron annihilation during dehydrogenation of a composite based on magnesium hydride and carbon nanotubes / V. N. Kudiyarov, R. S. Laptev, Yu. S. Bordulev [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2022. – Vol. 25, № 3. – P. 75–83.
134. The phase transitions behavior and defect structure evolution in magnesium hydride/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes / V. Kudiiarov, R. Elman, N. Kurdyumov, R. Laptev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 953. – P. 1–11.
135. The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes / V. N. Kudiiarov, N. Kurdyumov, R. R. Elman [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 966. – P. 1–14.
136. Analysis of the Vacancy System of Restructured Zinc by the Positron Annihilation Method / E. M. Solov'ev, B. V. Spitsyn, R. S. Laptev [et al.] // *Technical Physics*. – 2018. – Vol. 63, № 6. – P. 834–837.
137. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer / V. N. Kudiiarov, Y. S. Bordulev, R. S. Laptev [et al.] // *Issues of Physics and Technology in Science, Industry and Medicine : VIII International*

- Scientific Conference, Tomsk, 1–3 June 2016. – Tomsk, 2016. – Vol. 135, № 1. – P. 1–6.
138. Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr_2 intermetallic compound of Laves phase C36-type / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 21. – P. 10732–10743.
139. Positron spectroscopy of defects in submicrocrystalline nickel after low-temperature annealing / P. V. Kuznetsov, Y. P. Mironov, A. I. Tolmachev [et al.] // *Physics of the Solid State*. – 2015. – Vol. 57, № 2. – P. 219–228.
140. Positron annihilation spectroscopy of vacancy type defects in submicrocrystalline copper under annealing / P. V. Kuznetsov, A. M. Lider, Y. S. Bordulev [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1783. – P. 020126-1–020126-5.
141. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition / E. Kashkarov, N. Nikitenkov, A. Sutygina [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 732. – P. 80–87.
142. Microstructure changes in Zr-1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation / N. S. Pushilina, V. N. Kudiiarov, R. S. Laptev [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 284. – P. 63–68.
143. Hydrogen Effect on the Defect Structure Formation in the Zr 1 WT.% Nb Alloy Under Pulsed Electron Beam Irradiation / I. P. Mishin, G. P. Grabovetskaya, E. N. Stepanova [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2019. – Vol. 62, № 5. – P. 854–860.
144. Grain-subgrain structure and vacancy-type defects in submicrocrystalline nickel at low temperature annealing / P. Kuznetsov, A. M. Lider, Y. Bordulev [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2015. – Vol. 128, № 4. – P. 714–717.
145. Positron Annihilation Spectroscopy Study of Metallic Materials after High-Speed Cutting / J. Li, R. Laptev, I. Bordulev [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, is. 3. – P. 1–13.

146. Structural defects in TiNi-based alloys after warm ECAP / A. Lotkov, A. Baturin, V. Kopylov [et al.] // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, № 9. – P. 1–12.
147. Crystal Structure Defects in Titanium Nickelide after ABC Pressing at Lowered Temperature / A. Lotkov, V. Grishkov, R. Laptev [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, is. 12. – P. 1–15.
148. Cyclic stability of the C36-type TiCr₂ Laves phase synthesized in the abnormal glow discharge plasma under hydrogenation / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev, A. M. Lider // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 13. – P. 6709–6719.
149. Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr₂ intermetallic compound of Laves phase C36-type / T. L. Murashkina, M. S. Syrtanov, R. S. Laptev, A. M. Lider // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. – Vol. 44, № 21. – P. 10732–10743.
150. Alvarez A. M. Hydrogen embrittlement of a metastable β -titanium alloy / A. M. Alvarez, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum // *Acta Materialia*. – 2004. – Vol. 52, № 14. – P. 4161–4175.
151. Madina V. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys / V. Madina, I. Azkarate // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34, № 14. – P. 5976–5980.
152. Effect of hydrogen on fracture behavior of Ti–6Al–4V alloy by in-situ tensile test / B. G. Yuan, H. P. Yu, C. F. Li, D. L. Sun // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, № 4. – P. 1829–1838.
153. Чернов И. П. Методы исследования систем металл-водород / И. П. Чернов, Ю. П. Черданцев, Ю. И. Тюрин. – М. : Энергоатомиздат, 2004. – 270 с.
154. Tal-Gutelmacher E. Hydrogen cracking in titanium-based alloys / E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – Vol. 404. – P. 621–625.

155. Eliezer D. Hydrogen effects in titanium alloys / D. Eliezer, T. H. Böllinghaus // *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. – 2012. – P. 668–706.
156. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов / Б. А. Колачев. – М. : *Металлургия*, 1985. – 216 с.
157. Metal Fabrication by Additive Manufacturing Using Laser and Electron Beam Melting Technologies / L. E. Murr, S. M. Gaytan, D. A. Ramirez [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2012. – Vol. 28, № 1. – P. 1–14.
158. Additive manufacturing of metals / D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 117. – P. 371–392.
159. Corrosion resistance characteristics of a Ti-6Al-4V alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo / B. Zhao, H. Wang, N. Qiao [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – Vol. 70, № Pt 1. – P. 832–841.
160. Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM) / H. Galarraga, D. A. Lados, R. R. Dehoff [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2016. – Vol. 10. – P. 47–57.
161. Microstructure, defects and mechanical behavior of beta-type titanium porous structures manufactured by electron beam melting and selective laser melting / Y. J. Liu, S. J. Li, H. L. Wang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 113. – P. 56–67.
162. Massive transformation in Ti-6Al-4V additively manufactured by selective electron beam melting / S. L. Lu, M. Qian, H. P. Tang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 104. – P. 303–311.
163. Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting / X. Tan, Y. Kok, Y. J. Tan [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 97. – P. 1–16.

164. Preparation of weak-textured commercially pure titanium by electron beam melting / K. Yamanaka, W. Saito, M. Mori [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2015. – Vol. 8. – P. 105–109.
165. Tebaldo V. Influence of the heat treatment on the microstructure and machinability of titanium aluminides produced by electron beam melting / V. Tebaldo, M. G. Faga // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2017. – Vol. 244. – P. 289–303.
166. Guo C. Effects of scanning parameters on material deposition during Electron Beam Selective Melting of Ti-6Al-4V powder / C. Guo, W. Ge, F. Lin // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2015. – Vol. 217. – P. 148–157.
167. Surface texture metrology for metal additive manufacturing: a review / A. Townsend, N. Senin, L. Blunt [et al.] // *Precision Engineering*. – 2016. – Vol. 46. – P. 34–47.
168. Spatial and geometrical-based characterization of microstructure and microhardness for an electron beam melted Ti–6Al–4V component / P. Wang, X. Tan, M. L. S. Nai [et al.] // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 95. – P. 287–295.
169. Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing / S. K. Everton, M. Hirsch, P. Stravroulakis [et al.] // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 95. – P. 431–445.
170. Frazier W. E. Metal Additive Manufacturing: A Review // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2014. – Vol. 23, № 6. – P. 1917–1928.
171. 3D Volume Rendering and 3D Printing (Additive Manufacturing) / R. A. Katkar, R. M. Taft, G. T. Grant // *Dental Clinics of North America*. – 2018. – Vol. 62, № 3. – P. 393–402.
172. Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: A review / H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, M. S. Dargusch // *International Journal of Machine Tools and Manufacture*. – 2018. – Vol. 133. – P. 85–102.

173. Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science / L. E. Murr, E. Martinez, K. N. Amato [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2012. – Vol. 1, № 1. – P. 42–54.
174. Beam Current Effect on Microstructure and Properties of Electron-Beam-Melted Ti-6Al-4V Alloy / N. S. Pushilina, V. A. Klimenov, R. O. Cherepanov [et al.] // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2019. – Vol. 28. – P. 6165–6173.
175. Influence of Manufacturing Parameters on Microstructure and Hydrogen Sorption Behavior of Electron Beam Melted Titanium Ti-6Al-4V Alloy / N. Pushilina, M. Syrtanov, E. Kashkarov [et al.] // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, is. 5. – P. 1–12.
176. Hydrogen-induced phase transformation and microstructure evolution for Ti-6Al-4V parts produced by electron beam melting / N. Pushilina, A. Panin, M. Syrtanov [et al.] // *Metals*. – 2018. – Vol. 8, № 5. – P. 1–16.
177. Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life / B. Vayssette, N. Saintier, C. Brugger [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2018. – Vol. 213. – P. 89–97.
178. Evaluation of microstructural development in electron beam melted Ti-6Al-4V / A. Safdar, L. Y. Wei, A. Snis, Z. Lai // *Materials Characterization*. – 2012. – Vol. 65. – P. 8–15.
179. Murr L. E. Metallurgy of additive manufacturing: Examples from electron beam melting // *Additive Manufacturing*. – 2015. – Vol. 5. – P. 40–53.
180. The Origin of Microstructural Diversity, Texture, and Mechanical Properties in Electron Beam Melted Ti-6Al-4V / S. S. Al-Bermani, M. L. Blackmore, W. Zhang, I. Todd // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2010. – Vol. 41, № 13. – P. 3422–3434.
181. Influence of beam current on microstructure of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy / R. Laptev, N. Pushilina, E. Kashkarov [et al.] // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2019. – Vol. 29, № 4. – P. 440–446.

182. Hydrogen-Induced Defects in Titanium / P. Hruška, J. Čížek, F. Lukáč [et al.] // Defect and Diffusion Forum. – 2017. – Vol. 373. – P. 122–125.
183. Positron Annihilation Studies of Defects in Ti-6Al-4V Subjected to Heat Treatments and Rolling / N. Sultana, P. M. G. Nambissan, S. Datta, M. K. Banerjee // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 35. – P. 40–44.
184. Nancheva N. M. Positron annihilation in shock loaded titanium and titanium alloy BT14 / N. M. Nancheva, K. Saarinen, G. S. Popov // Physica Status Solidi (a). – 1986. – Vol. 95, № 2. – P. 531–536.
185. Shirai Y. Studies of vacancies and dislocations in TiAl by positron annihilation / Y. Shirai, M. Yamaguchi // Materials Science and Engineering: A. – 1992. – Vol. 152, № 1–2. – P. 173–181.
186. Mechanical Properties and Dislocation Structure Evolution in Ti6Al7Nb Alloy Processed by High Pressure Torsion / M. Janeček, J. Stráský, J. Čížek [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions – 2014. – Vol. 45, № 1. – P. 7–15.
187. Позитронная спектроскопия дефектов в субмикроструктурном никеле после низкотемпературного отжига / П. В. Кузнецов, Ю. П. Миронов, А. И. Толмачев [и др.] // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 2. – С. 209–218.
188. Vacancy clusters in ultra fine grained metals prepared by severe plastic deformation / Čížek, O Melikhova, Z Barnovská [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 443, № 1. – P. 1–6.
189. Krause-Rehberg R. Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies / H. S. Leipner, R. Krause-Rehberg. – Berlin : Springer, 1999. – 378 p.
190. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material / R. S. Laptev, V. N. Kudiiarov, Y. S. Bordulev [et al.] // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, is. 1. – P. 105–111.
191. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium / R. Laptev, A. Lider, Y. Bordulev [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 645, № S1. – P. S193–S195.

192. Multiscale Mechanism of Fatigue Fracture of Ti—6Al-4V Titanium Alloy within the Mesomechanical Space-Time-Energy Approach / V. E. Panin, N. S. Surikova, A. M. Lider [et al.] // *Physical Mesomechanics*. – 2018. – Vol. 21, № 5. – P. 452–463.
193. Microstructural modification of Ti–6Al–4V by using an in-situ printed heat sink in Electron Beam Melting® (EBM) / M. Jamshidinia, M. Mazar Atabaki, M. Zahiri [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2015. – Vol. 226. – P. 264–271.
194. An experimental study of the (Ti–6Al–4V)–xH phase diagram using in situ synchrotron XRD and TGA/DSC techniques / P. Sun, Z. Z. Fang, M. Koopman [et al.] // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol. 84. – P. 29–41.
195. The effect of thermal aging on the strength and the thermoelectric power of the Ti-6Al-4V alloy / H. Carreon, D. S. Martin, F. G. Caballero, V. E. Panin // *Physical Mesomechanics*. 2017. – Vol. 20, № 4. – P. 447–456.
196. Positron annihilation study of lattice defects induced by hydrogen absorption in some hydrogen storage materials / Y. Shirai, H. Araki, T. Mori [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 330–332. – P. 125–131.
197. Vacancies and their clusters in Ti₃Al studied by positron lifetime spectrometry / Y. Shirai, T. Murakami, N. Ogawa, M. Yamaguchi // *Intermetallics*. – 1996. – Vol. 4, № 1. – P. 31–35.
198. Hydrogen-Induced Phase Transformation and Microstructure Evolution for Ti-6Al-4V Parts Produced by Electron Beam Melting / N. Pushilina, A. Panin, M. Syrtanov [et al.] // *Metals*. – 2018. – Vol. 8, № 5. – P. 1–16.
199. Hydrogen effect on Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si parts produced by electron beam melting / E. Stepanova, N. Pushilina, M. Syrtanov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 55. – P. 29380–29388.
200. Investigation of defects in hydrogen-saturated titanium by means of positron annihilation techniques / R. S. Laptev, A. M. Lider, Y. S. Bordulev [et al.] //

- Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications. – 2015. – Vol. 365. – P. 232–236.
201. Positron Spectroscopy of Hydrogen-Loaded Ti-6Al-4V Alloy with Different Defect Structure / R. Lapter, E. Stepanova, N. Pushilina, M. Syrtanov [et al.] // *Acta Physica Polonica A*. – 2020. – Vol. 137, № 2. – P. 242–245.
202. Structure and properties of parts produced by electron-beam additive manufacturing / V. Klimenov, A. Klopotov, V. Fedorov [et al.] // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1909, № 1. – P. 020085.
203. Forming and deformation behavior of the ultrafine-grained Zr-1Nb alloy / G. P. Grabovetskaya, I. P. Mishin, E. N. Stepanova [et al.] // *Steel in Translation*. – 2015. – Vol. 45, № 2. – P. 111–115.
204. Callisti M. Structural and mechanical properties of γ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites / M. Callisti, S. Lozano-Perez, T. Polcar // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 163. – P. 138–141.
205. Callisti M. T. Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening / M. Callisti, M. Karlik, T. Polcar // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 152. – P. 31–35.
206. Callisti M. Combined size and texture-dependent deformation and strengthening mechanisms in Zr/Nb nano-multilayers / M. Callisti, T. Polcar // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 124. – P. 247–260.
207. Ham B. High strength Mg/Nb nanolayer composites / B. Ham, X. Zhang // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – Vol. 528, № 4–5. – P. 2028–2033.
208. Investigation of nanoindentation on Co/Mo multilayers by the continuous stiffness measurement technique / G. H. Yang, B. Zhao, Y. Gao, F. Pan // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 191, № 1. – P. 127–133.
209. The microstructure and mechanical behavior of Mg/Ti multilayers as a function of individual layer thickness / Y. Y. Lu, R. Kotoka, J. P. Ligda [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 63. – P. 216–231.

210. Length scale-dependent deformation behavior of nanolayered Cu/Zr micropillars / J. Y. Zhang, S. Lei, Y. Liu [et al.] // *Acta Materialia*. – 2012. – Vol. 60, № 4. – P. 1610–1622.
211. Claire A. D. L. Diffusion // *Treatise on Solid State Chemistry*. – Boston, 1976. – P. 1–59.
212. Kocks U. F. Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case / U. F. Kocks, H Mecking. // *Progress in Materials Science*. – 2003. – Vol. 48, № 3. – P. 171–273.
213. Heslop J. The ductile-brittle transition in the fracture of α -iron: II / J. Heslop, N. J. Petch // *A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. – 2006. – Vol. 3, № 34. – P. 1128–1136.
214. Valiev R. Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // *Progress in Materials Science*. – 2000. – Vol. 45, № 2. – P. 103–189.
215. Zhilyaev A. P. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // *Progress in Materials Science*. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 893–979.
216. Valiev R. Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3, № 8. – P. 511–516.
217. Fukai Y. Formation of Superabundant Vacancies in Pd Hydride under High Hydrogen Pressures / Y. Fukai, N. Ōkuma // *Physical Review Letters*. – 1994. – Vol. 73, № 12. – P. 1640–1643.
218. Čížek J. Hydrogen-induced defects and multiplication of dislocations in Palladium / J. Čížek, O. Melikhova, I. Procházka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 645, № S1. – P. S312–S315.
219. Zinkle S. J. Structural materials for fission & fusion energy / S. J. Zinkle, J. T. Busby // *Materials Today*. – 2009. – Vol. 12, № 11. – P. 12–19.

220. Odette G. R. Irradiation-tolerant nanostructured ferritic alloys: Transforming helium from a liability to an asset / G. R. Odette, D. T. Hoelzer // *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. – 2010. – Vol. 62, № 9. – P. 84–92.
221. The microstructure and associated tensile properties of irradiated fcc and bcc metals / M. Victoria, N. Baluc, C. Bailat [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2000. – Vol. 276, № 1–3. – P. 114–122.
222. Zinkle S. J. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials / S. J. Zinkle, N. M. Ghoniem // *Fusion Engineering and Design*. – 2000. – Vol. 51–52. – P. 55–71.
223. Stubbins J. F. Void swelling and radiation-induced phase transformation in high purity Fe-Ni-Cr alloys // *Journal of Nuclear Materials*. – 1986. – Vol. 141–143, Part. 2. – P. 748–753.
224. Ham B. High strength Mg/Nb nanolayer composites / B. Ham, X. Zhang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2011. – Vol. 528, № 4–5. – P. 2028–2033.
225. Mg/Ti multilayers: Structural and hydrogen absorption properties / A. Baldi, G. K. Pálsson, M. Gonzalez-Silveira [et al.] // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81. – P. 1–10.
226. Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission / X. M. Bai, A. F. Voter, R. G. Hoagland [et al.] // *Science*. – 2010. – Vol. 327, № 5973. – P. 1631–1634.
227. He ion irradiation damage in Fe/W nanolayer films / N. Li, E. G. Fu, H. Wang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 389, № 2. – P. 233–238.
228. Interface-enhanced defect absorption between epitaxial anatase TiO₂ film and single crystal SrTiO₃ / M. J. Zhuo, E. G. Fu, L. Yan [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65, № 9. – P. 807–810.
229. Suppression of irradiation hardening in nanoscale V/Ag multilayers / Q. M. Wei, N. Li, N. Mara, [et al.] // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59, № 16. – P. 6331–6340.

230. Accumulation and recovery of defects in ion-irradiated nanocrystalline gold / Y. Chimi, A. Iwase, N. Ishikawa [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2001. – Vol. 297, № 3. – P. 355–357.
231. Singh B.N. Effect of grain size on void formation during high-energy electron irradiation of austenitic stainless steel // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. – 1974. – Vol. 29, № 1. – P. 25–42.
232. Effects of irradiation on the microstructure and mechanical properties of nanostructured materials / N. Nita, R. Schaeublin, M. Victoria, R. Z. Valiev // *Philosophical Magazine*. 2005. – Vol. 85. – P. 723–735.
233. Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄ / T. D. Shen, S. Feng, Ming Tang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 90, № 26. – P. 263115-1–263115-3.
234. Computer Simulation of Displacement Cascades in Nanocrystalline Ni / M. Samaras, P. M. Derlet, H. V. Swygenhoven [et al.] // *Physical Review Letters*. American Physical Society, 2002. – Vol. 88, № 12. – P. 125505-1–125505-3.
235. Comparisons of radiation damage in He ion and proton irradiated immiscible Ag/Ni nanolayers / K. Y. Yu, Y. Liu, E.G. Fu [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 440, № 1–3. – P. 310–318.
236. Surface damage and mechanical properties degradation of Cr/W multilayer films irradiated by Xe²⁰⁺ / F. Chen, X. Tang, H. Huang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 357. – P. 1225–1230.
237. Size dependent enhancement of helium ion irradiation tolerance in sputtered Cu/V nanolaminates / E. G. Fu, J. Carter, G. Swadener [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 385, № 3. – P. 629–632.
238. Demkowicz M. J. Interface Structure and Radiation Damage Resistance in Cu-Nb Multilayer Nanocomposites / M. J. Demkowicz, R. G. Hoagland, J. P. Hirth // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100, № 13. – P. 136102-1–136102-4.

239. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites / A. Misra, M. J. Demkowicz, X. Zhang, R. G. Hoagland // *Journal of The Minerals.* – 2007. – Vol. 59, № 9. – P. 62–65.
240. Nanostructured Cu/Nb multilayers subjected to helium ion-irradiation / X. Zhang, N. Li, O. Anderoglu [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2007. – Vol. 261, № 1-2. – P. 1129–1132.
241. He implantation of bulk Cu–Nb nanocomposites fabricated by accumulated roll bonding / W. Z. Han, N. A. Mara, Y. Q. Wang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials.* – 2014. – Vol. 452, № 1–3. – P. 57–60.
242. Li N. Defect structures and hardening mechanisms in high dose helium ion implanted Cu and Cu/Nb multilayer thin films / N. Li, M. Nastasi, A. Misra // *International Journal of Plasticity.* – 2012. – Vol. 32–33. – P. 1–16.
243. Compressive flow behavior of Cu thin films and Cu/Nb multilayers containing nanometer-scale helium bubbles / N. Li, N. A. Mara, Y. Q. Wang [et al.] // *Scripta Materialia.* – 2011. – Vol. 64, № 10. – P. 974–977.
244. Quantitative comparison of sink efficiency of Cu–Nb, Cu–V and Cu–Ni interfaces for point defects / S. Mao, S. Shu, J. Zhou [et al.] // *Acta Materialia.* – 2015. – Vol. 82. – P. 328–335.
245. Mechanisms of He escape during implantation in CuNb multilayer composites / M. J. Demkowicz, Y. Q. Wang, R. G. Hoagland, O. Anderoglu // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2007. – Vol. 261, № 1-2. – P. 524–528.
246. Misra A. Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites / A. Misra, J. P. Hirth, R. G. Hoagland // *Acta Materialia.* – 2005. – Vol. 53, № 18. – P. 4817–4824.
247. Suppression of irradiation hardening in nanoscale V/Ag multilayers / Q. M. Wei, N. Li, N. Mara [et al.] // *Acta Materialia.* – 2011. – Vol. 59, № 16. – P. 6331–6340.

248. Wei Q. Transmission Electron Microscopy Study of Microstructure and Crystallographic Orientation Relationships in V/Ag Multilayers / Q. Wei, A. Misra // *Microscopy and Microanalysis*. – 2010. – Vol. 16, № S2. – P. 1632–1633.
249. Period-thickness dependent responses of Cu/W multilayered nanofilms to ions irradiation under different ion energies / L. Dong, H. Zhang, H. Amekura [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – Vol. 497, № 1. – P. 117–127.
250. Microstructure and strengthening mechanisms in Cu/Fe multilayers / Y. Chen, Y. Liu, C. Sun [et al.] // *Acta Materialia*. Pergamon, 2012. – Vol. 60, № 18. – P. 6312–6321.
251. Modification of Fe/Cu multilayers under 400 keV Xe 20+ irradiation / K. F. Wei, C. B. Li, Z. G. Wang [et al.] // *Chinese Physics C (HEP & NP)*. 2008. – Vol. 32. – P. 117.
252. Investigation of structural stability and magnetic properties of Fe/Ni multilayers irradiated by 300 keV Fe¹⁰⁺ / F. Chen, X. Tang, Y. Yang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 452, № 1–3. – P. 31–36.
253. Mechanical properties of sputtered Cu/V and Al/Nb multilayer films / [et al.] / E. G. Fu, N. Li, A. Misra // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. – Vol. 493, № 1–2. – P. 283–287.
254. The effect of excess atomic volume on He bubble formation at fcc–bcc interfaces / M. J. Demkowicz, D. Bhattacharyya, I. Usov [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97, № 16. – P. 161903-1–161903-3.
255. Interface enabled defects reduction in helium ion irradiated Cu/V nanolayers / E. G. Fu, A. Misra, H. Wang [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – Vol. 407, № 3. – P. 178–188.
256. Development of interface-dominant bulk Cu/V nanolamellar composites by cross accumulative roll bonding / L. F. Zeng, R. Gao, Z. M. Xie [et al.] // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7, № 1. – P. 1–9.
257. Hirth J.P. The influence of grain boundaries on mechanical properties // *Metallurgical Transactions*. – 1972. – Vol. 3, № 12. – P. 3047–3067.

258. Menezes S. Wavelength-Property Correlation in Electrodeposited Ultrastructured Cu-Ni Multilayers / S. Menezes, D. P. Anderson // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137, № 2. – P. 440–444.
259. Tench D. M. Tensile Properties of Nanostructured Ni-Cu Multilayered Materials Prepared by Electrodeposition / D. M. Tench, J. T. White // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1991. – Vol. 138, № 12. – P. 3757–3758.
260. Tench D. Enhanced Tensile Strength for Electrodeposited Nickel-Copper Multilayer Composites / D. Tench, J. White // *Metallurgical Transactions A*. 1984. – Vol. 15A. – P. 2039–2040.
261. Phillips M. A. Microstructure and nanoindentation hardness of Al/Al₃Sc multilayers / M. A. Phillips, B. M. Clemens, W. D. Nix // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51, № 11. – P. 3171–3184.
262. Hardness in Ag/Ni, Au/Ni and Cu/Ni multilayers / K. O. Schweitz, J. Chevallier, J. Bttiger [et al.] // *Philosophical Magazine*. – 2009. – Vol. 81, № 8. – P. 2021–2032.
263. Misra A. Deformation Behavior of Nanostructured Metallic Multilayers / A. Misra, H. Kung // *Advanced Engineering Materials*. – 2001. – Vol. 4. – P. 217–222.
264. Clemens B. M. Structure and Strength of Multilayers / B. M. Clemens, H. Kung, S. A. Barnett // *Materials Research Society Bulletin*. – 1999. – Vol. 24, № 2. – P. 20–26.
265. Misra A. Preface to the viewpoint set on: deformation and stability of nanoscale metallic multilayers / A. Misra, H. Kung, J. D. Embury // *Scripta Materialia*. – 2004. – Vol. 50, № 6. – P. 707–710.
266. *Mechanic and Dielectric Properties : Advances in Research and Development.* / ed. M. H. Francombe, J. L. Vossen. – London : Academic Press, 1993. – 397 p.
267. Sproul W. D. New routes in the preparation of mechanically hard films // *Science*. – 1996. – Vol. 273, № 5277. – P. 889–892.

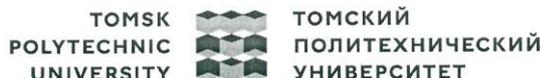
268. Was G. S. Deformation and fracture in microlaminates / G. S. Was, T. Foecke // *Thin Solid Films*. – 1996. – Vol. 286, № 1–2. – P. 1–31.
269. Li J. C. M. Circular dislocation pile-ups / J. C. M. Li, G. C. T. Liu // *Philosophical Magazine*. – 2006. – Vol. 15, № 137. – P. 1059–1063.
270. The limiting grain size dependence of the strength of a polycrystalline aggregate. – DOI: 10.1080/14786436608244765 / R. W. Armstrong, Y. T. Chou, R. M. Fisher, N. Louat // *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*. – 1996. – Vol. 14, № 131. – P. 943–951.
271. Pande C. S. Pile-up based hall-petch relation for nanoscale materials / C. S. Pande, R. A. Masumura, R. W. Armstrong // *Nanostructured Materials*. – 1993. – Vol. 2, № 3. – P. 323–331.
272. Marcinkowski M. J. Dislocation Analysis of Crack Lamellae / M. J. Marcinkowski, R. W. Armstrong // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 43, № 6. – P. 2548–2554.
273. Huang H. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers / H. Huang, F. Spaepen // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48, № 12. – P. 3261–3269.
274. Structure and mechanical properties of Cu-X (X = Nb,Cr,Ni) nanolayered composites / A Misra, M Verdier, Y. C Lu [et al.] // *Scripta Materialia*. – 1998. – Vol. 39, № 4–5. – P. 555–560.
275. Friedman L. H. Scaling Theory of the Hall-Petch Relation for Multilayers / L. H. Friedman, D. C. Chrzan // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 81, № 13. – P. 2715–2718.
276. Anderson P.M. Hall-Petch relations for multilayered materials / P. M. Anderson, C. Li // *Nanostructured Materials*. – 1995. – Vol. 5, № 3. – P. 349–362.
277. Rao S. I. Atomistic simulations of dislocation–interface interactions in the Cu-Ni multilayer system / S. I. Rao, P. M. Hazzledine // *Philosophical Magazine A*. – 2009. – Vol. 80, № 9. – P. 2011–2040.

278. On the strengthening effects of interfaces in multilayer fee metallic composites / R. G. Hoagland, T. E. Mitchell, J. P. Hirth, H. Kung // On the strengthening effects of interfaces in multilayer fee metallic composites // Philosophical Magazine A. – 2009. – Vol. 82, № 4. – P. 643–664.
279. Hoagland R. G. Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites / R. G. Hoagland, R. J. Kurtz, C. H. Henager // Scripta Materialia. – 2002. – Vol. 50, № 6. – P. 775–779.
280. Feng X. Critical layer thicknesses for inclined dislocation stability in multilayer structures / X. Feng, J. P. Hirth // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 72, № 4. – P. 1386–1394.
281. Hirth J. P. Critical layer thickness for misfit dislocation stability in multilayer structures / J. P. Hirth, X. Feng // Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 67, № 7. – P. 3343–3349.
282. Growth of Y-Shaped Nanorods through Physical Vapor Deposition / J. Wang, H. Huang, S. V. Kesapragada, D. Gall // Nano Letters. – 2005. – Vol. 5, № 12. – P. 2505–2508.
283. Wang J. Novel deformation mechanism of twinned nanowires / J. Wang, H. Huang // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 88, № 20. – P. 1–3.
284. Detwinning mechanisms for growth twins in face-centered cubic metals / J. Wang, N. Li, O. Anderoglu [et al.] // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58, № 6. – P. 2262–2270.
285. Dislocation structures of $\Sigma 3$ {112} twin boundaries in face centered cubic metals / J. Wang, O. Anderoglu, J. P. Hirth [et al.] // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 95, № 2. – P. 1–3.
286. Sansoz F., Huang H., Warner D. H. An atomistic perspective on twinning phenomena in nano-enhanced fcc metals / F. Sansoz, H. H. Huang, D. H. Warner // Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2008. – Vol. 60, № 9. – P. 79–84.

287. Effects of deposition parameters on residual stresses, hardness and electrical resistivity of nanoscale twinned 330 stainless steel thin films / X. Zhang, A. Misra, H. Wang [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97, № 9. – P. 1–5.
288. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper / L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu // *Science*. – 2009. – Vol. 323, № 5914. – P. 607–610.
289. Plastic flow stability of nanotwinned Cu foils / O. Anderoglu, A. Misra, J. Wang, R. G. Hoagland // *International Journal of Plasticity*. – 2010. – Vol. 26, № 6. – P. 875–886.
290. Hirth J. P. *Dislocations in Solids : a Tribute to F.R.N. Nabarro* / J. P. Hirth. – Amsterdam : Elsevier, 2008. – 650 p.
291. Microstructures and strength of nanoscale Cu–Ag multilayers / J. McKeown, A. Misra, H. Kung [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2002. – Vol. 46, № 8. – P. 593–598.
292. Phase stability in Al/Ti multilayers / R. Banerjee, X.-D. Zhang, S. A. Dregia, H. L. Fraser // *Acta Materialia*. – 1999. – Vol. 47, № 4. – P. 1153–1161.
293. A Comparison of Pseudomorphic Bcc Phase Stability in Zr/Nb and Ti/Nb Thin Film Multilayers / G. B. Thompson, R. Banerjee, S. A. Dregia [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19, № 3. – P. 707–715.
294. Investigation of interfaces in Mg/Nb multilayer thin films / A. Junkaew, B. Ham, X. Zhang, R. Arróyave // *Computational Materials Science*. – 2015. – Vol. 108. – P. 212–225.
295. Stability of nano-scaled Ta/Ti multilayers upon argon ion irradiation / M. Milosavljević, V. Milinović, D. Peruško // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2011. – Vol. 269, № 19. – P. 2090–2097.
296. Bagchi S. Effect of swift heavy ion irradiation in W/Co multilayer structures / S. Bagchi, S. Anwar, N. P. Lalla // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – Vol. 268, № 10. – P. 1601–1606.

297. Effect of implantation of C, Si and Cu into ZrNb nanometric multilayers / N. Daghbouj, M. Karlik, J. Lorincik, T. Polcar // 28th International Conference on Metallurgy and Materials : Conference Proceedings, Brno, 22-24 May 2019. – Brno, 2019. – P. 944–949.
298. Effect of Proton Irradiation on the Defect Evolution of Zr/Nb Nanoscale Multilayers / R. S. Laptev, A. Lomygin, D. Krotkevich [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, № 4. – P. 535–547.
299. Dryzek J. The SP-16K program // Institute of Nuclear Physics PAN. – Krakow, 2024. – URL: <https://www.ifj.edu.pl/~mdryzek/downloads/SP16K> (access date: 17.05.2024).
300. First-principles calculations and experimental study of h⁺-irradiated zr/nb nanoscale multilayer system / R. S. Laptev, L. A. Svyatkin, D. Krotkevich [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11, № 4. – P. 627–644.
301. Distribution of Hydrogen and Defects in the Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings after Proton Irradiation / R. S. Laptev, E. N. Stepanova, N. S. Pushilina [et al.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, is. 9. – P. 3332–3349.
302. Effect of Proton Irradiation on Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structure and Properties / R. Laptev, D. Krotkevich, A. Lomygin // Metals. – 2023. – Vol. 13, № 5. – P. 903–915.
303. The Microstructure of Zr/Nb Nanoscale Multilayer Coatings Irradiated with Helium Ions / R. S. Laptev, E. N. Stepanova, N. S. Pushilina [et al.] // Coatings. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 193–204.
304. Svyatkin L. A. Features of helium-vacancy complex formation at the Zr/Nb interface / L. A. Svyatkin, D. V. Terenteva, R. S. Laptev // Materials. – 2023. – Vol. 16, № 10. – P. 1–11.

Приложение Б. Акт внедрения результатов в ТПУ (справочное)



**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
«National Research Tomsk Polytechnic University» (TPU)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO (National Classification of Enterprises and Organizations): 02069303,
Company Number: 027000890168,
VAT/KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 016902004

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (ТПУ)
Ленина, пр., д. 30, г. Томск, 634050, Россия
тел.: +7-3822-606333, +7-3822-701779,
факс: +7-3822-606444, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02069303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 016902004

№ _____



УТВЕРЖДАЮ

Директор Инженерной школы
Ядерных технологий ТПУ

О.Ю. Долматов

» 12 _____ 2023 г.

Акт

внедрения результатов диссертационной работы
Лаптева Романа Сергеевича

Комиссия в составе:

Председатель: профессор ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.п.н., профессор Ларионов В.В., члены комиссии: профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П., профессор-консультант ОЭФ ИЯТШ ТПУ, д.ф.-м.н., профессор Крючков Ю.Ю., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ, к.п.н., доцент Складорова Е.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лаптева Романа Сергеевича «Контроль и анализ дефектной структуры гетерогенных металлических материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии», представленная на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.2.8 – Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, используются в учебном процессе отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета в лекционных и методических материалах следующих дисциплин: «Приборы и установки для анализа твердого тела», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «Специальный физический практикум», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами отделения.

Председатель комиссии

Члены комиссии

В.В. Ларионов

И.П. Чернов

Ю.Ю. Крючков

Е.А. Складорова

Приложение В. Акт внедрения результатов в ТГАСУ (справочное)



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
"ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"

пл. Соляная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-39-30, факс (3822) 65-25-52, e-mail: rector@tsuab.ru
ОКПО 02069295690001, ОГРН 1027000882886 ИНН/КПП 702000080/701701001



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по УР ТГАСУ
О.Г. Волокитин
« 14 » 12 2023 г

Акт внедрения результатов диссертационной работы Лаптева Романа Сергеевича

Комиссия в составе: председатель: профессор, д.т.н., Г.Г. Волокитин и члены комиссии: профессор, д.ф.-м.н., А.А. Клопотов, профессор, д.ф.-м.н., О.Г. Волокитин, профессор, д.т.н., Н.К. Скрипникова, доцент, к.ф.-м.н., С.В. Мелентьев, доцент, к.т.н., В.А. Литвинова составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лаптева Романа Сергеевича ««Контроль и анализ дефектной структуры гетерогенных металлических материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии», представленная на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.2.8 - Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, используются в учебном процессе на кафедре Прикладной механики и материаловедения Томского Государственного архитектурно-строительного университета в лекционных и методических материалах следующих дисциплин: «Технология конструкционных материалов», «Нanomатериалы и нанотехнологии в строительстве» и «Системы защиты от коррозии оборудования нефтегазового комплекса», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами отделения.

Председатель комиссии

Г.Г. Волокитин

Члены комиссии:

А.А. Клопотов

Н.К. Скрипникова

Приложение Г. Акт внедрения результатов в ИФПМ СО РАН
(справочное)



УТВЕРЖДАЮ

Директор д.т.н. Е.А. Колубаев

«15» декабря 2023 г.

Акт
внедрения результатов диссертационной работы
Лаптева Романа Сергеевича

Комиссия в составе:

Председатель: д.ф.-м.н., профессор, г.н.с. Лотков А.И., д.ф.-м.н., в.н.с. Литовченко И.Ю., д.ф.-м.н., г.н.с. Найдёнкин Е.В., к.ф.-м.н., ст.н.с. Кузнецов П.В. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лаптева Романа Сергеевича «Контроль и анализ дефектной структуры гетерогенных металлических материалов методами позитронной аннигиляционной спектроскопии», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.2.8 – Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды, использованы в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН при выполнении госзадания по проекту «Ш.23.1.1-Мезомеханика самоорганизации процессов в мультискейлинге нелинейных иерархических структур и научные основы аддитивных технологий создания многослойных материалов» и используются при выполнении исследований по госзаданию по проекту «FWRW-2021-0004-Разработка научных основ формирования структурно-фазовых состояний в сплавах и композитных материалах с ультрамелкозернистой структурой, обеспечивающих высокие физико-механические свойства».

Председатель комиссии

А.И. Лотков

Члены комиссии

П.В. Кузнецов

И.Ю. Литовченко

Е.В. Найдёнкин

Благодарности. Автор искренне благодарит своего научного консультанта А.М. Лидера за многолетнюю всестороннюю поддержку и помощь в проведении исследований. Особая благодарность — коллегам Кузнецову П.В., Пушилиной Н.С., Степановой Е.Н., Кудиярову В.Н., Бордулеву Ю.С., Сыртанову М.С., Кашкарову Е.Б., Мурашкиной Т.Л., Никитиной Л.В., в соавторстве с которыми были получены основные экспериментальные данные; Михайлову А.А., Прямушко Т.С., Ломыгину А.Д., Сиделеву Д.В., Кроткевичу Д.Г., Хомидзода П.И., Круглякову М.А. — за помощь в подготовке экспериментальных образцов и проведении некоторых измерений; Толкачеву О.С. — за подготовку проб и электронную микроскопию; Святкину Л.А., Огневу С.О., Терентьевой Д.В. — за вклад в теоретическое обоснование полученных экспериментальных данных. Отдельная благодарность — Гаранину Г.В. за неоценимую помощь в разработке и настройке комплексов позитронной аннигиляционной спектроскопии, а также Семеку К., Хородеку П., Кобецу А.Г., Сидорину А.А. и Орлову О.С. — за подготовку оборудования и проведение измерений с применением пучков позитронов. Автор высоко ценит поддержку и ценные замечания следующих коллег: Чернова И.П., Тюрина Ю.И., Склярской Е.А., Абзаева Ю.А., Клопотова А.А., Арефьева К.П., Крючкова Ю.Ю., Карповой А.Ю., Ларионова В.В., Углова В.В., Лоткова А.И., Панина А.В., Двиласа Э.С., Мостовщикова А.В., Седановой Е.П. и др.