

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

На правах рукописи

Лидер Андрей Маркович

**ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ
МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
В СИСТЕМАХ «МЕТАЛЛ-ВОДОРОД»**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Тюрин Юрий Иванович

Томск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
1. Научные и технические проблемы контроля дефектной структуры в системах «металл-водород»	14
1.1. Дефектная структура систем «металл-водород» как объект контроля ...	14
1.2. Неразрушающий контроль в системах «металл-водород»	16
1.3. Обоснование направления диссертационного исследования.....	22
2. Методы неразрушающего контроля для анализа микроструктурных изменений в системах «металл-водород».....	25
2.1. Ультразвуковые методы контроля систем «металл-водород»	25
2.2. Электрофизические методы контроля систем «металл-водород»	31
2.2.1. Измерение термоэдс	31
2.2.2. Измерение электрического сопротивления.....	38
2.3. Методы позитронного контроля.....	41
2.4. Выводы по главе 2.....	46
3. Аппаратурные разработки позитронных спектрометров и комплексов на их основе	47
3.1. Калибровка и настройка аналоговых спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов	47
3.2. Разработка гибридного цифрового спектрометрического комплекса позитронной спектроскопии	63
3.2.1. Модуль спектрометрии временного распределения аннигиляции позитронов	66
3.2.2. Модуль спектрометрии совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии	72
3.3. Выводы по главе 3.....	87
4. Позитронная спектроскопия дефектов в системах титан-водород и цирконий-водород.....	89
4.1. Влияние концентрации водорода на дефектную структуру и свойства сплавов	97
4.2. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов методом Ритвельда.....	126

4.3. Влияние скорости охлаждения и температуры наводороживания на дефектную структуру.....	136
4.4. Влияние высокотемпературного отжига на стабильность водород-индуцированных дефектов	139
4.5. Контроль дефектной структуры титановых и циркониевых сплавов при термоводородном циклировании	145
4.6. Сравнение результатов неразрушающего контроля и позитронной спектроскопии	158
4.7. Выводы по главе 4.....	161
5. Контроль поверхностно-модифицированных материалов, легированных водородом, методами позитронной спектроскопии.....	163
5.1. Влияние обработки поверхности на водородопроницаемость и дефектную структуру циркониевых сплавов.....	163
5.1.1. Влияние обработки импульсным электронным пучком на структурно-фазовое состояние циркониевого сплава Zr-1Nb	168
5.1.2. Влияние наводороживания на структурно-фазовое состояние сплава Zr-1Nb до и после модификации импульсным электронным пучком	177
5.1.3. Позитронная спектроскопия дефектной структуры сплава Zr-1Nb после обработки импульсным электронным пучком и наводороживания.....	190
5.2. Выводы по главе 5.....	196
6. Контроль объемно-модифицированных материалов, легированных водородом, методами позитронной спектроскопии	198
6.1. Влияние размера элементов зеренной структуры на динамику накопления водорода и дефектов	201
6.2. Влияние ионизирующего излучения на выход, перераспределение водорода и структурно-фазовое состояние в системах «металл-водород» с различным размером элементов зеренной структуры	209
6.3. Позитронная спектроскопия дефектной структуры сплава с различным размером зеренной структуры при наводороживании и облучении электронным пучком	217
6.4. Выводы по главе 6.....	222
Заключение	223

Список использованных источников	226
Приложение А	249
Приложение Б	250
Приложение В.....	251
Приложение Г	252

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Водород оказывает существенное влияние на эксплуатационные характеристики многих промышленно важных металлов и сплавов, проникая в их структуру во время плавки, а также в процессе последующей обработки или эксплуатации. Проблема водородного охрупчивания является актуальной для авиа- и ракетостроения, химической и нефтегазовой промышленности, равно как для ядерной, термоядерной и водородной энергетики. Большой вклад в исследование вопросов взаимодействия водорода с металлами и сплавами внесли научные группы под руководством Колачева Б.А., Ильина А.А., Займовского А.С., Спивака Л.В., Тарасова Б.П. и др.

Известно, что наличие дефектов в металлах и сплавах оказывает большое влияние на параметры поглощения и распределения водорода в материалах. В то же время индуцированные водородом дефекты вызывают во многих случаях необратимые изменения физико-механических свойств металлов и сплавов. Так, образование и накопление вакансионных и водород-вакансионных комплексов являются одной из причин водородной хрупкости многих металлов. В процессе пластической деформации нагруженных материалов в них имеет место аномальное увеличение концентрации вакансий, а также коагуляция вакансий, стабилизированных водородом. При этом для изучения такого рода дефектов в основном используют теоретические расчеты, которые ограничены изучением энергии формирования водород-вакансионных комплексов и не рассматривают кинетику и механизмы их создания и эволюции.

Несмотря на многочисленные исследования в данной области, инструменты влияния водорода на структурно-фазовое состояние и механические свойства металлических материалов еще не до конца установлены. Нерешенные до настоящего времени проблемы ухудшения свойств металлов, насыщенных водородом, а также проблемы создания новых конструкционных материалов для эксплуатации в водородсодержащих средах актуализируют необходимость

разработки новых и усовершенствования известных методов контроля дефектов в системах «металл-водород».

В настоящее время для неразрушающего контроля конструкционных материалов, подверженных наводороживанию, используются методы измерения электросопротивления, термоэлектродвижущей силы, а также определения скорости затухания рэлеевской акустической волны. Однако на изменение параметров контроля существенное влияние оказывает не только накопление водорода, но и накопление дефектов, что затрудняет интерпретацию полученных данных.

С учетом того, что для раннего обнаружения водородного охрупчивания металлов и сплавов важно контролировать взаимодействие дислокаций и водород-вакансионных комплексов, следует дополнять полученные данные сторонними методами. В частности, необходимо изучать механизмы и динамику возникновения дефектов, превращения одного типа в другой, причины их укрупнения и исчезновения, миграции по поверхности и объему исследуемого материала, устанавливать реальные размеры и концентрацию, а также выявлять параметры влияния на физико-механические свойства. Сравнительный анализ экспериментальных данных показал, что для контроля взаимодействия водорода с дефектами и выявления механизмов формирования дефектов водородного происхождения наиболее эффективны методы позитронной спектроскопии, обладающие высокой чувствительностью и позволяющие определять не только тип и концентрацию дефектов, но и их химическое окружение.

Применение позитронов для контроля дефектов в материале основывается на возможности существования позитрона в твёрдых телах в двух состояниях: делокализованном в кристаллической решётке и локализованном в окрестности дефектов. Поскольку аннигиляционные фотоны несут информацию об электронном окружении позитрона (либо об электронном строении внешних электронных оболочек атомов твёрдого тела, определяющих его основные свойства, либо о типе дефектов и концентрации их в кристалле), естественно

ожидать существенного различия аннигиляционных характеристик для данных состояний.

В работах [1–16] показана эффективность применения методов позитронной спектроскопии для изучения и контроля систем «металл-водород». Однако при этом используются стандартные аппаратные решения, методики и подходы для получения и анализа полученных экспериментальных данных, без учета особенностей, характерных для водородсодержащих систем.

Несмотря на то, что в последнее время появились новые позитронные спектрометры и спектрометрические комплексы, развитию и адаптации методов аннигиляции позитронов для изучения и контроля структурных дефектов в системах «металл-водород» посвящено незначительное количество работ. Возросший интерес к областям объемно- и поверхностно-модифицированных материалов, работающих в водородсодержащих средах, актуализирует задачу развития методов позитронной спектроскопии для изучения и контроля структурных дефектов в системах «металл-водород».

Цель данной работы заключается в развитии методов и аппаратуры позитронной спектроскопии для систем «металл-водород», а также в разработке неразрушающих методов контроля и высокоэффективных способов управления физико-механическими свойствами сплавов на основе металлов IV группы в различных структурно-фазовых состояниях при наводороживании.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать и создать гибридный цифровой комплекс позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации на основе модулей спектрометрии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии.

2. Разработать методику идентификации структуры и определения коэффициента захвата позитронов для водород-вакансионных комплексов методами позитронной спектроскопии.

3. Провести комплексный анализ и контроль микроструктурных изменений в титане ВТ1-0 с использованием методов позитронной спектроскопии

для определения типов и концентрации дефектов в зависимости от содержания водорода, температуры наводороживания, скорости охлаждения и последующего высокотемпературного вакуумного отжига.

4. Определить влияние параметров обработки поверхности сильноточным импульсным электронным пучком и наводороживания на дефектную структуру циркониевого сплава Zr-1Nb.

5. Установить влияние размера элементов зеренной структуры на характеристики позитронной аннигиляции в титановом сплаве Ti-6Al-4V при накоплении водорода и дефектов.

6. Проанализировать структурно-фазовое состояние в системах «титановый сплав-водород» с различным размером элементов зеренной структуры при воздействии ионизирующего излучения.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что разработан уникальный гибридный цифровой комплекс позитронной спектроскопии времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии с системой внешней синхронизации, обеспечивающий высокие технические характеристики.

Использование комплекса позволило развить новые представления об обусловленной концентрацией водорода эволюции дефектной структуры технически чистого титана при наводороживании из газовой среды. Установлено, что вакансионные комплексы (mV), простые (V-nH) и сложные (mV-nH) водород-вакансионные комплексы формируются последовательно, в зависимости от содержания водорода и фазовых переходов, определяемых условиями наводороживания. Причем переход от простых комплексов к сложным осуществляется вблизи границы фазовых переходов $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$. Для определения структуры и расчета размера водород-вакансионных комплексов разработан полуэмпирический метод определения размера дефектов по времени жизни локализованных позитронов на основе модели Графутина-Прокопьева.

Развиты новые представления о механизмах обратимых и необратимых микроструктурных изменений в металлах и сплавах при наводороживании, связанные с накоплением вакансионных и водород-вакансионных дефектов.

Впервые исследованы закономерности изменения дефектного состояния циркониевого сплава Zr-1Nb под действием низкоэнергетического сильноточного импульсного пучка и последующего наводороживания. Установлено, что облучение импульсным электронным пучком циркониевого сплава приводит к отжигу дефектов в объеме материала. При этом в результате коалесценции имеющихся вакансий и междоузельных атомов формируется развитая дефектная структура, в которой преобладающим типом дефектов являются дислокации. Наводороживание приводит к росту концентрации вакансий без смены преобладающего типа дефектов.

Показано, что в титановом сплаве Ti-6Al-4V в мелкозернистом и ультрамелкозернистом состояниях после наводороживания позитроны в основном захватываются водород-вакансионными комплексами, обогащенными примесями или атомами легирующих элементов. Комплексы распадаются при облучении непрерывным электронным пучком с последующей десорбцией водорода.

Практическая значимость состоит в том, что разработанный гибридный цифровой комплекс позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации на основе модулей спектрометрии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии может быть использован для прецизионного контроля дефектной структуры различных материалов.

Результаты исследований системы «титан-водород», полученные с помощью цифрового комплекса позитронной спектроскопии, позволили разработать технологические подходы формирования и управления структурой титановых и циркониевых сплавов, обеспечивающие различные физико-механические свойства.

Разработанная методика идентификации структуры и определения коэффициента захвата позитронов водород-вакансионных комплексов на основе

анализа временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов может быть применена для контроля различных конструкционных материалов, подверженных насыщению водородом. Экспериментальные данные о структуре и концентрации дефектов, полученные с помощью позитронной спектроскопии, могут быть использованы для первопринципных расчетов, а также моделирования процессов, протекающих в системах «металл-водород», методами молекулярной динамики.

Установлены факторы влияния окисной пленки, формируемой на поверхности циркониевых сплавов при облучении импульсным электронным пучком, на водородопроницаемость и накопление водорода. Полученные результаты расширяют представления о механизмах снижения сорбции циркониевыми сплавами при облучении концентрированными потоками энергии.

Практическая значимость подтверждается выполнением автором в качестве руководителя или соисполнителя научно-исследовательских работ, посвященных различным аспектам исследования систем «металл-водород», поддержанных российскими фондами и организациями и высокой цитируемостью работ автора.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гибридный цифровой комплекс позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации на основе модулей спектрометрии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии.
2. Методика идентификации структуры и определения коэффициента захвата позитронов для водород-вакансионных комплексов на основе анализа временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов.
3. Экспериментальное обоснование возможности использования метода позитронной спектроскопии для контроля изменения структуры и концентрации вакансионных и водород-вакансионных комплексов в системе «титан-водород».
4. Результаты позитронного контроля структуры циркониевого сплава Zr-1Nb при облучении импульсным электронным пучком и последующем наводороживании.

5. Результаты позитронного контроля дефектной структуры в титановом сплаве Ti-6Al-4V в мелкозернистом и ультрамелкозернистом состояниях после наводороживания и последующего облучения электронным пучком.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректной постановкой исследовательских задач и их физической обоснованностью, использованием современной элементной базы и комплексного подхода к исследованиям, большим объемом экспериментальных данных и их корректной обработкой с применением методов статистики и специальных программных продуктов, сопоставлением данных, полученных в работе, с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад соискателя заключается в непосредственном участии в разработке спектрометров для анализа временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов, экспериментах по изучению микроструктурных изменений в титановых и циркониевых сплавах после модификации импульсным электронным пучком и наводороживания на всех этапах каждой из работ, включая планирование и подготовку экспериментов, получение и обработку данных, в формулировке основных выводов и положений.

Диссертация является обобщением результатов исследований, проведенных автором на кафедре общей физики ФТИ ТПУ в период с 2000 г. по настоящее время, связанных с разработкой и применением методов позитронной спектроскопии для изучения поверхностно- и объемно-модифицированных материалов, легированных водородом. Работа выполнена с использованием результатов, полученных лично автором или при его активном творческом участии.

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры общей физики ФТИ ТПУ Чернову И.П., Тюрину Ю.И., Никитенкову Н.Н., Ларионову В.В., Крючкову Ю.Ю., Пушилиной Н.С., Степановой Е.Н., Лаптеву Р.С., Гаранину Г.В., Бордулеву Ю.С., Кудиярову В.Н., являющимися основными соавторами публикаций по совместно проведенным исследованиям.

Результаты работы внедрены в образовательный процесс на кафедре общей физики ФТИ ТПУ в рамках дисциплин: «Аккумулирующие свойства

водорода в металлах и сплавах», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «Специальный физический практикум», в учебный процесс на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета в методических материалах следующих дисциплин: «Нанотехнологии и наноматериалы» и «Технология композиционных материалов и сварки», а также в практическую деятельность предприятий: Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на международных, российских конференциях и симпозиумах, некоторые работы были отмечены дипломами и грамотами: II Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Ресурсоэффективные технологии для будущих поколений», Томск, Россия, 2010; II Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых «Конструкционные наноматериалы», Москва, Россия, 2011; XLII Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва, Россия, 2012; Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, Россия, 2013; Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2013; 12th China-Russia Symposium, Kunming, China, 2013; The 9th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2014), Chittagong, Bangladesh, 2014; The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Salford, Great Britain, 2014; 17th International Conference on Positron Annihilation, Wuhan, China, 2015; 42th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San-Diego, USA, 2015; X Международная школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие водорода с конструкционными материалами», Москва, Россия, 2015.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 77 работ, из них: 34 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 коллективные монографии, 2 учебных пособия, 5 патентов, а также 33 статьи в зарубежных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, четырех приложений и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 253 страницы, включая 106 рисунков, 30 таблиц и список литературы из 278 наименований.

1. НАУЧНЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ «МЕТАЛЛ-ВОДОРОД»

Наличие водорода в металлах представляет важную техническую и научную проблему, т.к. водород, проникая в конструкционные материалы, инициирует различные типы дефектов: трещины, ухудшения пластических свойств (водородное охрупчивание), которые приводят к разрушению изделий. Проблема водорода является центральной для конструкционных материалов нефтегазовой отрасли, ядерной и водородной энергетики, а также химической промышленности. Материалы, эксплуатируемые в водородсодержащих средах, должны являться промышленной продукцией гарантированного качества с заданными показателями надежности и ресурса.

В настоящей главе рассмотрены научные и технические проблемы контроля дефектной структуры систем «металл-водород». Проведен анализ особенностей дефектообразования в металлических системах, легированных водородом, а также представлены основные проблемы неразрушающего контроля водородоиндуцированных микроструктурных изменений.

1.1. Дефектная структура систем «металл-водород» как объект контроля

Несмотря на многочисленные исследования, механизмы влияния водорода на структурно-фазовое состояние и механические свойства еще не до конца изучены. Так, например, при макроскопических испытаниях на растяжение наблюдаются как эффекты упрочнения материала, так и разупрочнения. Кроме того, поверхности разрушения охрупченных водородом материалов обычно содержат признаки, указывающие на ярко выраженную пластическую деформацию. В связи с этим изучение взаимодействия водорода с дефектами, в том числе с дислокациями – первичными носителями пластических свойств, имеет большое значение.

Открытым остается вопрос о влиянии водорода на подвижность дислокаций. Согласно модели Коттрелла, диффундирующие атомы вызывают сопротивление движению дислокаций за счет формирования атмосферы вокруг ядра

дислокации [17]. Однако в работах [18, 19] было показано, что атомы водорода создают экранирующий эффект, что облегчает движение дислокаций одного знака за счет уменьшения дальнедействующего упругого взаимодействия между ними. Стоит отметить, что в данном эксперименте не гарантированы постоянные условия воздействия, поскольку водород напускался непосредственно в камеру просвечивающего электронного микроскопа. В работах [20, 21] на основе расчетов из первых принципов также отмечено уменьшение упругого взаимодействия, снижение подвижности дислокаций. При этом данные результаты не являются взаимоисключающими, поскольку на взаимодействие водорода с дислокациями оказывает влияние несколько факторов, таких как концентрация, температура, скорость деформации, а также тип и наличие примесей [22, 23]. Энергии связи водорода с дислокациями определены практически для всех металлов и сплавов, имеющих прикладное значение, включая многие виды сталей, они находятся в диапазоне $(0,07 \div 0,3)$ эВ [24].

Накопление водорода в большинстве металлов и сплавов приводит к увеличению концентрации вакансий на несколько порядков [25–28]. В англоязычной литературе данное явление носит название «superabundant vacancy formation», то есть аномальное образование вакансий (АОВ). В этом случае дислокации будут либо притягивать вакансии, и двигаться совместно некоторое время, либо будут их поглощать [29]. Причём поведение дислокаций будет существенным образом изменяться в присутствии вакансий, стабилизированных водородом. При этом концентрация подобных комплексов может превышать концентрацию водорода, что оказывает негативное влияние на физико-механические свойства материалов [30]. Избыточное образование вакансий, стабилизированных водородом, является предпосылкой к формированию микроповреждений и является начальным моментом водородной хрупкости [15, 31–35].

Наиболее вероятный механизм стабилизации вакансий – это формирование водород-вакансионных комплексов. Исследования данных комплексов в основном проводятся с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT)

[36, 37]. Расчеты показывают, что водород-вакансионные комплексы обладают достаточно высокой стабильностью в различных металлах и могут выступать в качестве зародышей для формирования нано- и микропустот. В ОЦК и ГЦК металлах есть шесть положений для локализации атомов водорода вблизи одиночной вакансии [38, 39]. При увеличении количества атомов водорода в комплексе расстояние между ними и моновакансией изменяется. Энергия захвата водорода вакансиями уменьшается с ростом концентрации водорода [40].

Вопрос взаимодействия дислокаций и водород-вакансионных комплексов подробно рассмотрен в работе [41]. Показано, что внешнее воздействие индуцирует активное движение дислокаций, при пересечении двух дислокаций формируются водород-вакансионные комплексы, образуя петлю обратной связи все более интенсивной локализации [29,34]. Для негидридообразующих металлов в настоящее время общепринятым считается механизм водородного охрупчивания за счет водородного усиления локальной пластичности (HELP – hydrogen-enhanced localized plasticity) [20, 42], основная идея которого состоит в том, что локализованные на дислокациях атомы водорода не блокируют дислокации, а увеличивают их подвижность. В данном эксперименте показано, что накопление водород-вакансионных комплексов приводит к упрочнению материала в начальный момент времени, однако в последующем наступает существенное разупрочнение из-за активного движения свободных дислокаций с сегрегированными комплексами. Разупрочнение будет наиболее сильным в области вершины микротрещины, где напряжения будут максимальными.

Таким образом, для раннего обнаружения и контроля водородного охрупчивания металлов и сплавов необходимо исследовать взаимодействие дислокаций и водород-вакансионных комплексов.

1.2. Неразрушающий контроль в системах «металл-водород»

В связи со спецификой контроля в системах «металл-водород» периодический контроль должен быть основан на неразрушающих методах,

чувствительных либо к изменению физико-механических и структурных параметров материала, либо к непосредственному накоплению водорода.

Среди известных методов контроля наиболее чувствительными и приемлемыми для решения поставленной проблемы являются акустические и электрофизические методы: термоэдс и измерения электросопротивления [43]. Поэтому ниже приведены краткие характеристики данных методов применительно к диагностике систем «металл-водород».

Акустические методы. Метод акустической эмиссии (АЭ) нашел широкое применение в промышленности и научных исследованиях благодаря значительному прогрессу в области электронной и вычислительной техники, а также фундаментальным исследованиям в области физики материалов [43–45]. Регистрация сигналов, определение параметров и координат источников сигналов АЭ позволяют на ранних стадиях структурных изменений контролировать скорость накопления дефектов и оценивать степень опасности охрупчивания и разрушения материалов, вызванных присутствием водорода [46–48]. Перспективным методом является обнаруженная существенная корреляция между скоростью звуковых волн и временем жизни позитронов в металлах в зависимости от содержания водорода [47–51].

В работе [52] показана корреляционная зависимость скорости звука и среднего времени жизни позитронов от времени наводороживания титана. Наблюдаемый рост среднего времени жизни позитронов, по-видимому, обусловлен увеличением концентрации дефектов при увеличении времени насыщения титана водородом. При этом увеличение скорости звука связано с изменением упругих свойств металла (ростом E) при наводороживании. Поскольку аннигиляционные характеристики и скорость звука изменяются через длительное время, можно заключить, что после наводороживания имеют место релаксационные процессы [52].

В работе [53] для исследования свойств конструкционных материалов атомной энергетики, находящихся в поле механических напряжений, развит метод измерения скорости затухания рэлеевской волны, ранее для систем «металл-

водород» не применявшийся из-за сложной зависимости между скоростью ультразвуковых волн и физико-механическими параметрами.

Метод термоэдс. Метод основан на эффекте Зеебека. Величина термоэдс (ε) пропорциональна электронной плотности металла и обратно пропорциональна удельному электрическому сопротивлению. Высокая чувствительность позволяет с помощью метода термоэдс определять небольшие изменения содержания примесей и дефектов структуры в образцах, которые не улавливаются с помощью других методов.

В работах [43, 45, 46, 48] методом термоэдс проведено исследование влияния водорода на дефектную структуру сталей и циркония. Измерено распределение значения термоэдс по поверхности для образцов циркония, насыщенных водородом в течение 4 часов. После наводороживания практически на всей поверхности образцов (включая область, не подвергнутую насыщению H) наблюдается снижение уровня электронной плотности. Кроме того, отмечена значительная неравномерность изменения значений термоэдс в различных точках.

Проведённые исследования однозначно доказывают высокую чувствительность представленных методов к накоплению водорода в объеме материалов. Однако стоит отметить, что полученные зависимости имеют сложную форму, обычно наблюдается несколько экстремальных точек. При этом значимые изменения обнаруживаются при достаточно высоких концентрациях (от 0,03 масс.%). Кроме того, полученные результаты не позволяют установить причины изменения физико-механических и структурных параметров материалов. Отмечается, что на изменение параметров контроля оказывают существенное влияние не только накопление водорода, но и накопление дефектов, а также микроструктурные изменения. С учетом этого, для раннего обнаружения водородного охрупчивания металлов и сплавов необходимо контролировать взаимодействие дислокаций и водород-вакансионных комплексов, причём необходимо полученные данные дополнять сторонними методами. В частности, необходимо изучить механизмы и динамику возникновения данных дефектов, превращение одного типа в другой, укрупнение и их исчезновение, миграцию по

поверхности и объему исследуемого материала, установить реальные размеры и концентрацию, провести анализ их влияния на физико-механические свойства металлов и сплавов.

Спектрометрические методы чувствительны к концентрации дефектов, соответственно, недостаточное их количество в объеме материала вызывает трудности или невозможность интерпретации спектров. Применение радиационных методов ограничивается из-за проблем миграции дефектов по поверхности металла вследствие воздействия анализирующего пучка.

Недостатком методов растровой микроскопии является сложность определения глубины залегания дефектов. Растровая микроскопия является методом поверхностного анализа и не позволяет исследовать процессы образования гидридов в объеме образца. В таком случае необходимо использовать просвечивающую микроскопию, а значит проводить специальную подготовку срезов (сколов) исследуемого материала, что ограничивает в дальнейшем многократное исследование образцов. Не стоит забывать, что на возможность обнаружения и исследования дефектов влияют форма, толщина образца, шероховатость, а также наличие покрытий на материале исследования. К тому же использование методов электронной микроскопии не позволяет проводить исследование массивных металлических образцов. Некоторая конкретная информация о типе дефекта может быть получена электронно-микроскопическими методами, но такие изменения как смещение атомов вокруг дефекта на расстояние порядка межатомного трудно обнаружить даже с высоким разрешением. В данной ситуации необходимо обращаться к дифракционным методам.

Несмотря на бурное развитие рентгеновской дифрактометрии, в том числе с использованием синхротронного излучения, данный метод не может полностью быть использован для решения всех вопросов кристаллографии. Достаточно трудно, а иногда практически невозможно, трактовать спектры легких элементов, окруженных тяжелыми или имеющих близкие атомные номера. Наблюдаемые сдвиги рентгеновских линий могут быть обусловлены не только наличием вакансий, но и дефектами макроскопического типа, например, дислокационными

петлями. Такие протяженные дефекты, как дислокации уже при малой концентрации способны вызвать уширение линий на рентгенограмме или нейтронограмме. При высоких плотностях дислокаций создаваемое ими уширение рентгеновских линий оказывается значительным и легко обнаруживается экспериментально.

Информация о дефектах кристаллического строения, возникших в результате конденсации из пара, фазовых превращениях, облучения протонами, насыщении водородом, может быть получена из анализа уширения рентгеновских линий поликристалла [54]. Уширение линий дифрактограммы обусловлено дальнедействующими полями смещения атомов из узлов кристаллической решетки. Такие дефекты называют дефектами кристаллического строения II класса (плотность дислокаций). Плотность дислокаций в поликристаллических материалах определяется из экспериментальных значений среднеквадратичных нормальных искажений материала с помощью методов гармонического анализа, либо аппроксимации [55].

Оценку величины плотности дислокаций в материале можно произвести используя формулу Вильямсона-Холла [56]. Основной идеей метода является расчет внутренних напряжений ε и размеров областей когерентного рассеяния D из анализа дифракционных картин.

Ширина дифракционного рефлекса на полувысоте определяется выражением:

$$\beta = \beta_D + \beta_\varepsilon + \beta_{\text{инстр}}, \quad (1)$$

где β_D – уширение, связанное с размером кристаллитов, β_ε – уширение, связанное с внутренними напряжениями, $\beta_{\text{инстр}}$ – инструментальное уширение.

Связь между уширением дифракционных линий и параметрами ε и D описывается формулой:

$$\beta - \beta_{\text{инстр}} = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \tan \theta \Rightarrow \cos \theta (\beta - \beta_{\text{инстр}}) = \frac{\lambda}{D} + 2\varepsilon \sin \theta, \quad (2)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения.

Плотность дислокаций ρ рассчитывается по формуле:

$$\rho = k \frac{\varepsilon^2}{b^2}, \quad (3)$$

где b – вектор Бюргера, k – константа, зависящая от типа кристаллической решетки.

Необходимо отметить, что при оценке плотности дислокаций рентгеновскими методами погрешность может возникать за счет дефектов кристаллической структуры исходного материала, текстурных эффектов и внутренних напряжений, возникших в результате предварительного воздействия [57].

В работе [58] показано влияние концентрации водорода на характер изменения плотности дислокаций в циркониевых сплавах, используемых в активной зоне ядерных реакторов. Установлено, что основной вклад в уширение дифракционных рефлексов вносит увеличение плотности дислокаций как для циркониевых сплавов (гексагональная сингония), так и для гидридов циркония (кубическая сингония). Анализ дифракционных картин также показал наличие анизотропии упругих свойств исследуемого материала. Увеличение плотности дислокаций с ростом концентрации водорода в материалах с кубической кристаллической решеткой также были получены в работах [57, 59].

Комплексного исследования дефектов типа вакансии, вакансионные кластеры, а также водород-вакансионные комплексы методами рентгеновской дифракции не проводилось.

Виды термического анализа, такие как термодесорбция, могут дать информацию об энергии связи водорода в том или ином типе дефекта. Низкое значение энергии для десорбции при температурах 249–315°С может быть связано с присутствием водорода в микроструктурных дефектах: вакансиях, границах зерен и краевых дислокациях. Обычно при термодесорбции наблюдается несколько пиков, отвечающих за различную энергию активации. Пик десорбции, который обладает значительно более высоким значением энергии активации для выделения водорода, характерен для необратимого процесса. Предполагается, что этот необратимый процесс может возникнуть в результате гидридного образования и его диссоциации при повышенных температурах.

Методы позитронной спектроскопии зарекомендовали себя как эффективные методики для исследования дефектов, в том числе механизмов и динамики их

возникновения и исчезновения [3, 5, 9, 60–64]. В настоящее время уже создан комплекс позитронной спектроскопии, позволяющий проводить одновременный контроль методами спектрометрии временного распределения и импульсного распределений аннигиляции позитронов, что позволяет исследовать взаимодействие вакансионных, водород-вакансионных комплексов и дислокаций [60, 65]. Однако, несмотря на то что комплекс обладает достаточной разрешающей способностью для анализа данных дефектов, его применение сильно ограничено ввиду низкой скорости счета и отсутствием методик расшифровки и интерпретации данных, применительно к системам «металл-водород».

1.3. Обоснование направления диссертационного исследования

Проведенный обзор литературных данных позволяет заключить, что исследование систем «металл-водород» по-прежнему является актуальной задачей. В настоящее время вопрос взаимодействия водорода с дефектами часто рассматривается при разработке неразрушающих методов контроля систем «металл-водород», поскольку для раннего обнаружения и контроля водородного охрупчивания металлов и сплавов необходимо контролировать взаимодействие дислокаций и водород-вакансионных комплексов.

Методы позитронной спектроскопии (ПС) являются наиболее перспективными для контроля дефектной структуры водород содержащих систем благодаря высокой чувствительности и возможности определения типа дефектов и концентрации. Однако, несмотря на потенциальные возможности методов ПС, их применение сильно ограничено ввиду низкой скорости счета и отсутствия методик расшифровки и интерпретации данных, особенно применительно к системам «металл-водород». Для РФ ситуация усугубляется малым количеством спектрометров и их недоступностью широкому кругу исследователей.

Таким образом, основная цель работы заключается в развитии методов и аппаратуры позитронной спектроскопии для исследования систем «металл-водород», а также разработке неразрушающих методов контроля и

высокоэффективных способов управления физико-механическими свойствами сплавов на основе металлов IV группы в различных структурно-фазовых состояниях при наводороживании.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены основные задачи исследования:

1. Рассмотреть возможность применения методов позитронного контроля для уточнения результатов применения традиционных методов неразрушающего контроля (измерение электросопротивления, термоэдс и скорости затухания рэлеевской волны).

2. Разработать аппаратное обеспечение для позитронного контроля структурных дефектов в системах «металл-водород».

3. Разработать цифровой комплекс позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации с высокой разрешающей способностью и скоростью счета.

4. Провести комплексный анализ микроструктурных изменений с использованием методов позитронной спектроскопии для определения типов и концентрации дефектов в зависимости от содержания водорода.

5. Разработать методики идентификации водород-вакансионных комплексов и определения их коэффициента захвата позитронов.

6. Уточнить структуру водород-вакансионных комплексов методом Ритвельда.

7. Исследовать влияние параметров наводороживания (температуры и скорости охлаждения), а также последующего высокотемпературного вакуумного отжига на дефектную структуру системы «титан-водород».

8. Провести анализ корреляционных зависимостей, полученных методами позитронной спектроскопии и традиционными методами неразрушающего контроля: измерения электросопротивления, термоэдс и скорости затухания рэлеевской волны.

9. Исследовать влияние параметров обработки поверхности сильноточным импульсным электронным пучком и наводороживания на структурно-фазовое и дефектное состояние циркониевого сплава Zr-1Nb.

10. Исследовать влияние размера элементов зеренной структуры на динамику накопления водорода и дефектов в титановом сплаве Ti-6Al-4V.

11. Исследовать влияние ионизирующего излучения на выход и перераспределение водорода, а также структурно-фазовое состояние в системах титановый сплав-водород с различным размером элементов зеренной структуры.

2. МЕТОДЫ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ «МЕТАЛЛ-ВОДОРОД»

Разработка и применение неразрушающих методов контроля микроструктурных изменений в системах «металл-водород» позволяет снизить затраты на изготовление металлических изделий, облегчить контроль состояния изделия во время его эксплуатации в водородсодержащих средах, что в свою очередь также способствует ускоренному развитию методов защиты от проникновения водорода. В связи с этим исследование влияния водорода на различные свойства конструкционных материалов интересно не только с научной, но также и с практической точки зрения. Подобные исследования позволяют выявить зависимости изменения таких характеристик материала, как электрическое сопротивление, скорость распространения и затухания акустических волн, термоэдс от содержания водорода. Сложность заключается в том, что на указанные характеристики оказывают существенное влияние не только концентрация водорода, но и микроструктурные изменения, связанные с его накоплением и распределением. Методы позитронной спектроскопии – одни из немногих экспериментальных методов, которые позволяют анализировать эволюцию микроструктуры в системах «металл-водород», что дает необходимую информацию для разработки неразрушающего контроля материалов и изделий, подверженных наводороживанию.

В данной главе были рассмотрены электрические и электромагнитные (измерение электросопротивления, термоэдс), акустические (скорость затухания рэлеевской акустической волны) и методы позитронной спектроскопии как наиболее перспективные для анализа и неразрушающего контроля конструкционных материалов, подверженных наводороживанию.

2.1. Ультразвуковые методы контроля систем «металл-водород»

Водородное охрупчивание – серьезная проблема, связанная с выбором металлов и сплавов, работающих в условиях нагрузок и воздействий окружающей среды. Фундаментальный и практический интерес представляет определение связи

между водородом и компонентами сплава, распределенными примесями, границами внутренних поверхностей зерен сплавов [66–68]. Дальнейшее развитие космической техники, атомной энергетики, ракето- и самолетостроения, газотурбинных двигателей требует усовершенствования способов идентификации водородного охрупчивания изделий из титана для увеличения ресурсов их эксплуатации, исключения и прогнозирования причин водородной деградации изделий.

Водородное охрупчивание металлов идентифицируют по величине модуля Юнга, по предельной прочности и относительному удлинению до разрыва детали [68–70], на основе измерения микротвердости, термоэдс, вихревых токов высокой частоты [71]. Идентификацию стадий структурных изменений, деформации и разрушения металлов определяют по акустической эмиссии, возникающей при наводороживании металлов [72, 73]. Замечено, что взаимодействие атомарного водорода с сегментами дислокаций, крайние точки которых закреплены в долинах Пайерсла и содержат геометрические перегибы, влияет на диссипацию упругой энергии [70, 72] и в конечном счете на скорость распространения ультразвуковых волн (УЗВ). Поэтому наряду с перечисленными методами, для анализа применяют звуковые поверхностные волны [74].

Применение рэлеевских волн в металлах обусловлено особенностями данных волн: 1) возможностью «вывести» акустический сигнал из любой точки поверхности образца, по которому распространяется волна, 2) относительно большой концентрацией энергии в волне вследствие малости слоя локализации волны. Однако при исследовании наводороженных материалов методами УЗВ во многих случаях наблюдаются противоречивые результаты. Так, уменьшение плотности материала приводит к уменьшению скорости распространения УЗВ, при этом формирование гидридов может привести как к ее увеличению, так и уменьшению, кроме того, водород-индуцированные дефекты также оказывают существенное влияние. Поэтому исследование влияния водорода на микроструктуру и скорость распространения ультразвуковых волн (УЗ), по-прежнему, является актуальной задачей.

Физической основой данного метода является зависимость скорости распространения акустических волн от физических свойств металлов, в частности, от степени наводороженности. Наиболее эффективным методом измерения скорости распространения ультразвуковой (рэлеевской) волны в образцах является метод автоциркуляции.

Схема лабораторной установки для измерения скорости УЗ-волн приведена на рисунке 1 [47, 50].

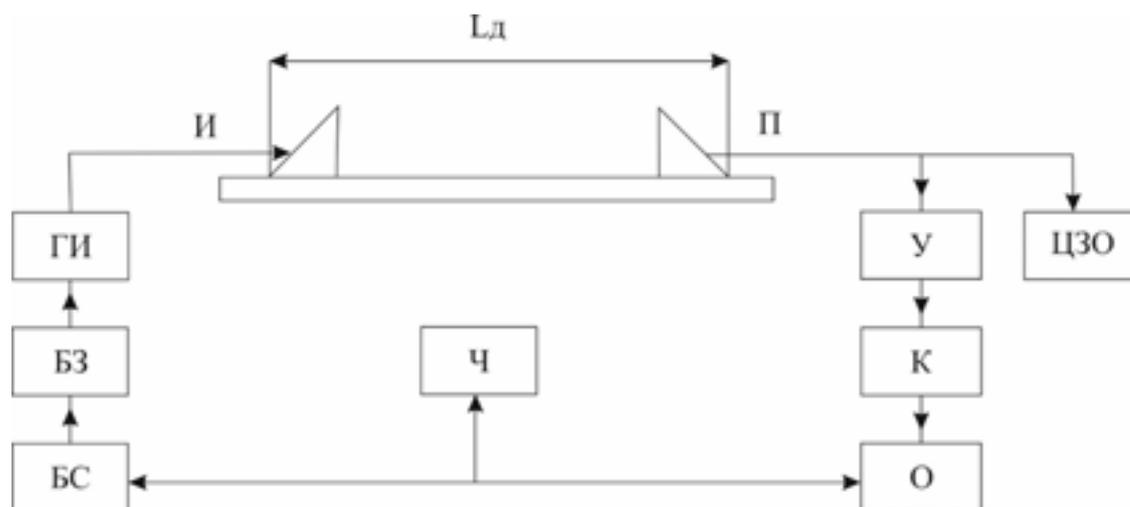


Рисунок 1. Схема лабораторной установки для измерения скорости УЗ-волн в металлах и сплавах

На рисунке 1 приняты следующие обозначения: l_d – базовое расстояние между излучателем и приемником; И – излучатель; П – приемник; У – широкополосный усилитель; К – компаратор; О – одновибратор; Ч – частотомер; БС – блок синхронизации; БЗ – блок задержки; ГИ – импульсный генератор; ЦЗО – цифровой запоминающий осциллограф.

Генератор формирует импульс, который через излучатель создает в образце рэлеевскую волну. Импульс возбуждения распространяется по образцу и регистрируется приемником. Контроль параметров импульса обеспечивается с помощью цифрового осциллографа. Далее импульс усиливается широкополосным усилителем, компаратор по заданному порогу формирует логический сигнал, который запускает одновибратор для генерации синхронизирующего импульса заданной длительности. Импульс с выхода одновибратора подается на

измерительный вход частотомера и на синхронизирующий вход генератора, замыкая тем самым петлю обратной связи генератора. Используемая система расположения датчиков установки позволяет измерять частоту автоциркуляции в зависимости от расстояния между датчиками и их как углового положения, так и по длине образца. Для автоматизации системы измерения и сбора данных используется программное обеспечение, разработанное в инженерной среде LabView.

Таким образом, определение водородного охрупчивания сводится к измерению скорости распространения релеевских волн V_R в зависимости от концентрации водорода в металле. При этом величина V_R определяется из графика зависимости V_R от $1/f_c$, а точность измерения зависит от точности изменения базы l_{Di} и частоты автоциркуляции. Между этими параметрами измерительной установки должна быть линейная связь. Линейность связи проверяется при настройке аппаратуры. Для экспериментов, представленных далее, уравнение корреляционной зависимости имеет вид:

$$y = 2857,92 \cdot x - 32,85, \quad (4)$$

где y – расстояние между датчиками, x – величина обратная частоте автоциркуляции f_c .

Частота автоциркуляции f_c зависит от времени распространения сигнала по образцу титана и по цепям обратной связи и равна:

$$f_c = \frac{1}{t_{del} + t_{ap} + t_{samp}}, \quad (5)$$

где t_{del} – время задержки возбуждающего импульса относительно запускающего импульса; t_{ap} – время задержки сигнала, определяемое используемой аппаратурой; t_{samp} – время распространения волны в образце. Расчетная формула для V_r имеет вид:

$$V_r = \frac{l_1 - l_2}{T_{C1} + T_{C2}}, \quad (6)$$

В формуле (6) числитель – разность двух последовательных расстояний между датчиками, в знаменателе T_{C1} и T_{C2} – периоды автоциркуляции для данных

расстояний между датчиками, где $T_c = 1/f_c$. Таким образом измеряются расстояние между датчиками и соответствующая ему частота автоциркуляции.

Для измерений использованы датчики с резонансной частотой 5 МГц. Для определения скорости УЗ волн устанавливают начальное расстояние между излучателем и приемником около 20 мм. Затем увеличивают расстояние между ними последовательно с шагом в 2 мм по длине изделия не менее чем в 12 точках.

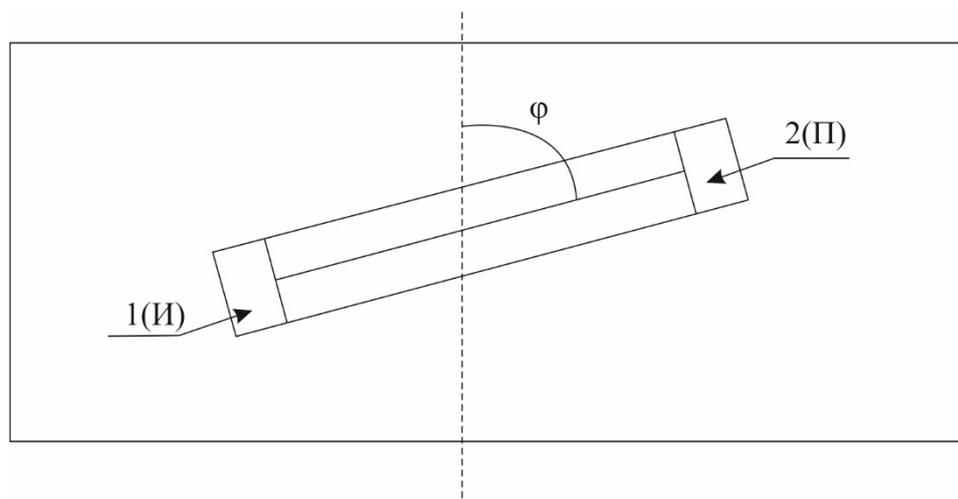


Рисунок 2. Угловое положение датчиков относительно измеряемого образца:

И – излучатель, П – приемник

При этом в каждой точке поворачивают источник и приемник излучения на углы от 0° до 360° с шагом $10-12^\circ$ (рисунок 2). В каждой точке измеряют время задержки и время распространения и по формулам (5) и (6) рассчитывают скорости распространения УЗВ V_r , каждый раз используя значения двух соседних точек, а в целом проверяя соответствие регрессионному уравнению (4).

Измеренное значение скорости распространения УЗ волн соответствует определенному содержанию водорода в металле. Для определения водородного охрупчивания металла строят зависимость скорости распространения УЗ волн в металле от содержания водорода.

Зависимости скорости распространения ультразвуковой волны и относительного удлинения образцов титана ВТ1-0 от концентрации водорода представлены на рисунке 3.

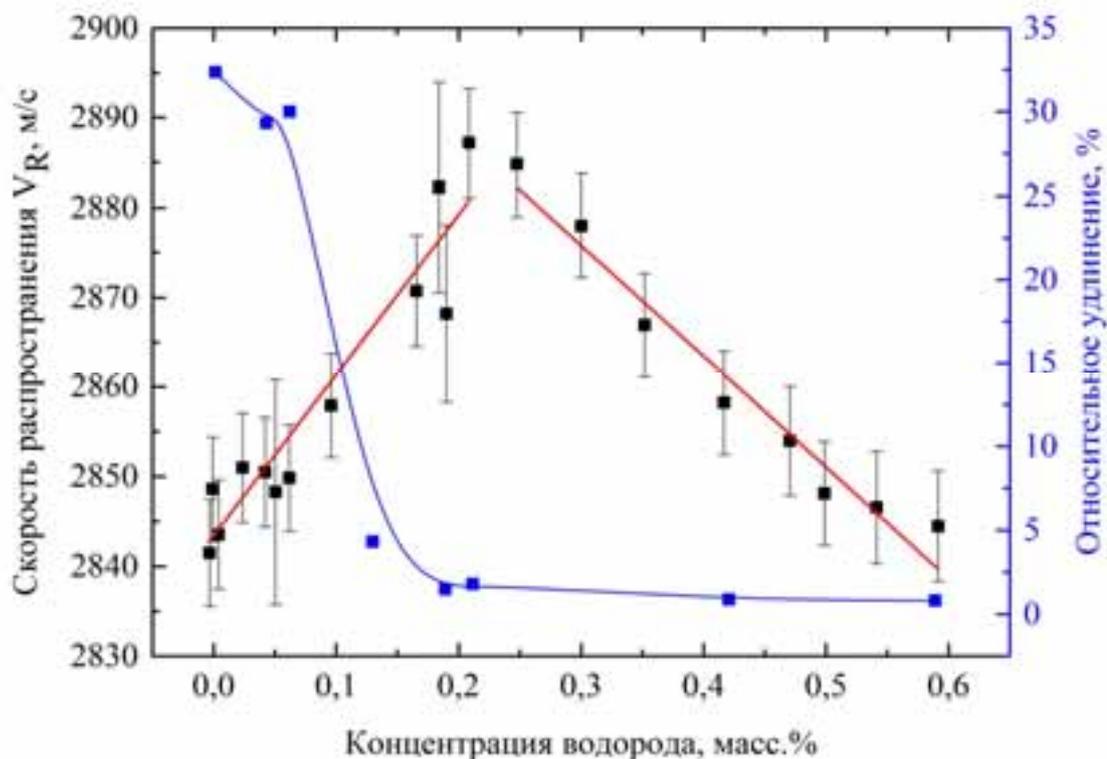


Рисунок 3. Зависимость скорости распространения ультразвуковой волны и относительного удлинения образцов титана VT1-0 от концентрации водорода

Повышение концентрации водорода до 0,21 масс. % сопровождается линейным ростом скорости распространения рэлеевской волны. Наводороживание титана VT1-0 в данном интервале концентраций приводит к росту внутренних напряжений, к росту модуля упругости (соответственно увеличению скорости распространения ультразвуковых волн). Уменьшение скорости рэлеевской волны в диапазоне концентраций водорода в образце от 0,21 до 0,60 масс. %, по всей видимости, объясняется образованием дефектов и значительным снижением прочностных характеристик материала. График зависимости имеет возрастающую и ниспадающую ветви (рисунок 3). К обеим ветвям зависимости проводят касательные линии и находят точку пересечения, из которой опускают перпендикуляр на ось концентрации водорода. Точка пересечения перпендикуляра с осью концентрации водорода определяет то содержание водорода в металле, с которого начинается охрупчивание титанового сплава [75, 76].

Для сравнения выводов, полученных акустическим методом и методом нагружения (удлинения) образцов, приведены соответствующие зависимости от концентрации водорода. Наблюдается однозначная корреляция между началом значительного увеличения скорости ультразвуковой (рэлеевской) волны в образце и потерей пластичности в нем.

Во всех экспериментах наблюдается четкая корреляция между относительным изменением скорости рэлеевской волны по длине образца и содержанием водорода. Чем больше концентрация водорода в титане ВТ1-0, тем больше отклонение точек графика функции, отражающего зависимость между относительным значением скорости рэлеевской волны и положением датчика в наводороженных образцах.

2.2. Электрофизические методы контроля систем «металл-водород»

В основе этих методов, как уже отмечалось, лежит влияние водорода на различные свойства конструкционных материалов. Основная проблема состоит в том, что многие методы по отдельности характеризуются низкой выявляемой способностью контролировать широкий спектр дефектности изделий. Исследования данной работы основаны на применении взаимного сочетания характеристик исследуемого материала, таких как электрическое сопротивление, термоэдс, аннигиляция позитронов и др. от содержания водорода. Сложность заключается в том, что на указанные характеристики оказывает существенное влияние не только концентрация водорода, но и микроструктурные изменения, связанные с его накоплением и распределением.

2.2.1. Измерение термоэдс

Высокая чувствительность электрических и термоэлектрических параметров к изменению физических свойств, простота и высокая скорость работы дают возможность применять их для контроля качества проводящих материалов. Метод измерения термоэдс получил распространение на производстве различных сталей

при контроле содержания примесей и легирующих компонентов, таких как сера, углерод и т.д.

Внедрение атомов водорода в структуру металлов и сплавов приводит к изменению физических свойств. При этом существуют несколько механизмов воздействия. Когда междоузлия заполняются атомами водорода, в металлическом гидриде появляются новые центры рассеяния, это способствует увеличению сопротивления. Данное воздействие можно рассматривать, как основной вклад в изменение исследуемой характеристики. При приближении к стехиометрии образуется новая упорядоченная фаза, что отражается в уменьшении низкотемпературного сопротивления.

Помимо данных механизмов, наличие водорода в структуре металла влияет на зонную структуру. Например, титан является переходным металлом, имеющим вакансии как на проводящем s -уровне, так и на d -уровне. Электроны внедренных атомов водорода заполняют непроводящий d -уровень. Таким образом, добавленные электроны не участвуют в проводимости. Однако заполнение вакансий в d -зоне приводит к уменьшению $s - d -$ рассеяния проводящих s -электронов на d -оболочке (понижение плотности состояний $N(E_F)$, подавление спиновых флуктуаций).

Кроме того, введение $1s$ -электрона атома водорода в электронную зону металлов усиливает связь атомов в решетке, приводя к образованию стабильных гидридов (металлы III—V подгрупп периодической системы элементов); прочность связи между атомами в решетке металлов второго типа (переходные металлы VI—VIII подгрупп) при внедрении $1s$ -электрона атома водорода в d -полосу уменьшается (водородная хрупкость). В соответствии с теорией Энгеля-Бревера, такой характер влияния растворенного водорода на прочность связи атомов металла в кристаллической решетке объясняется изменением числа неспаренных d -электронов в переходных металлах. Дополнительный $1s -$ электрон атома водорода увеличивает число неспаренных электронов в металлах, валентная зона которых заполнена менее чем наполовину, что способствует упрочнению связи между атомами решетки. В случае металлов второго типа, имеющих на

внешней оболочке более шести электронов, $1s$ – электрон атома водорода снижает общее число неспаренных электронов, ослабляя тем самым связь $M - M$ в кристалле.

Зависимость количества растворенного водорода от числа неспаренных d -электронов на внешней оболочке атома металла четко соблюдается в случае переходных металлов с малым числом d -электронов ($d^2 - d^4$; Ti, Zr, V, La, Hf и др.): элементу с наименьшим числом d -электронов отвечает наибольшая растворимость водорода и максимальное упрочнение связи $M - M$.

Вдобавок к указанным механизмам, следует отметить, что эффективное сопротивление может претерпевать изменения, связанные с образованием трещин, микрокристаллитов и других механических дефектов. То есть водород может накапливаться вблизи структурных дефектов (точечных, линейных), формируя различные «атмосферы», а также, рекомбинируя в молекулы, вызывать исключительно сильные напряжения в кристалле, в ряде случаев приводящие к нарушению их сплошности и к появлению макроскопических дефектов [77].

В настоящее время не существует стандартной аппаратуры для термоэлектрических исследований, она разрабатывается исходя из конкретных задач и требований. При этом различают интегральный и дифференциальный методы определения.

В интегральном методе температуру T_1 одного из контактов поддерживают в процессе измерений постоянной, а интегральную термоэдс U_{AB} измеряют в зависимости от температуры второго контакта. Затем вычисляют абсолютную термоэдс на основе дифференциальной формы выражения:

$$\frac{dU_{AB}}{dT_2} = S_{AB}(T_2) = S_A(T_2) - S_B(T_2), \quad (7)$$

Дифференцирование осуществляется либо графически, откладывая величину U_{AB} как функцию от T_2 и определяя наклон кривой при последовательных значениях T_2 , либо при помощи вычислений. По известной $S_B(T)'$ элемента сравнения определяют $S_A(T)'$ исследуемого материала.

В дифференциальном методе между контактами создается постоянная или близкая к постоянной разность температур $\Delta T = T_2 - T_1$, измеряется U_{AB} и от средней температуры $(T_2 - T_1)/2$ строится зависимость

$$S_{AB}(T) = S_A(T) - S_B(S) = \frac{U_{AB}}{\Delta T}. \quad (8)$$

В данном методе ΔT необходимо выбирать достаточно малой для того, чтобы в этом температурном интервале величины S_A и S_B значительно не изменялись или их зависимость от температуры можно было считать линейной. В тоже время ΔT не должна быть и слишком малой, чтобы возникающую термоэдс можно было измерить с необходимой точностью.

Интегральный метод связан с созданием больших градиентов температур, поэтому он в основном применяется для контроля образцов в виде проволок. Дифференциальный метод позволяет использовать образцы разной формы, в том числе и имеющие небольшие размеры или небольшую длину при значительном сечении. Данный метод в основном применяется в лабораторных исследованиях.

В основу разработки приборов контроля положен принцип механического контакта с изделием. Термоэлектрическая цепь создается между изделием и выполненными из заданного материала электродами, соединенными с индикаторными приборами. Между электродами поддерживается постоянная разность температур. В случае интегральной схемы измеряют интегральную термоэдс, возникающую между материалом электродов и материалом изделия. Термоэдс в других контактах разнородных металлов сводится к нулю за счет одинаковой температуры. Для повышения чувствительности и уменьшения погрешностей, связанных с измерением малых приращений сигнала на большом фоне, материал электродов подбирается близким к материалу изделия.

При дифференциальной схеме в термоэлектрическую цепь в качестве активного элемента входит материал эталона, включенного между нагреваемым электродом и индикаторным прибором. Роль термоэдс, возникающей в горячем контакте электрода с эталоном, состоит в полной или частичной компенсации измеряемой термоэдс. При условии равенства температур в контактах электрод –

изделие и электрод – эталон результирующая термоэдс равна величине ЭДС в паре изделие – эталон. Подбор материала эталона идентичного материалу изделия соответствует нулевой термоэдс. Подобный метод осуществим и в случае непостоянной разности температур между нагреваемым и холодным электродами.

Рассмотрим факторы, влияющие на термоэдс помимо температуры. К ним относятся сила прижима, площадь контактного окончания электрода и шероховатость образцов. Согласно [78], сила прижима оптимальна в пределах 2 – 4 Н, такое усилие дает хороший контакт, дальнейшее увеличение не целесообразно, так как разница сигнала становится несущественной, и возникает преждевременный износ электродов. Площадь контакта также не вносит серьезных изменений в значение ЭДС, поэтому контроль может осуществляться без постоянного контроля радиуса закругления. Что же касается шероховатости, то для $R_a \leq 1$ мкм измерения могут проводиться без учета данного параметра.

Схема установки для измерения термоэдс методом горячего зонда, реализованная на кафедре общей физики ФТИ ТПУ, представлена на рисунке 4.

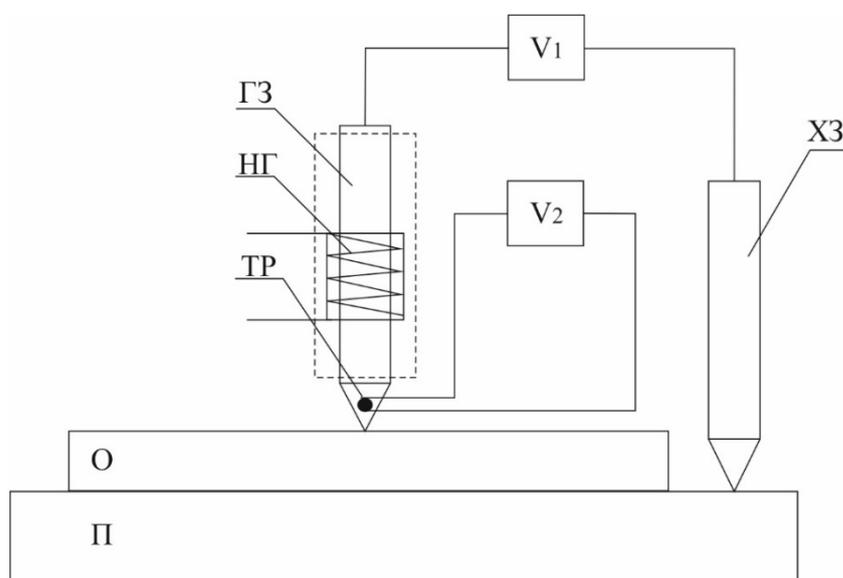


Рисунок 4. Схема установки для измерения термоэдс методом горячего зонда: О – образец, П – подложка (выполнена из меди для обеспечения постоянной температуры измеряемого образца), ГЗ – горячий зонд, ТР – терморезистор, НГ – нагреватель, ХЗ – холодный зонд

Установка выполнена по интегральной схеме и включает в себя два электрода, между которыми поддерживается постоянная разность температур, нагреватель и вольтметр для регистрации, возникающей в цепи термоэдс. Перед проведением непосредственных измерений контакт горячего электрода разогревается непроводящим нагревателем до 50 °С для оптимальной работы установки и получения стабильного сигнала [78]. Контроль за температурой горячего электрода осуществляется с помощью установленного на нем терморезистора. При достижении указанной температуры зонд опускается на образец, при этом происходит локальный разогрев образца, приводящий к появлению термоэдс. Значение термоэдс измеряется относительно другого зонда, расположенного за пределами нагретой области при комнатной температуре.

Горячий зонд изготовлен с контактом в виде острия. С одной стороны, это обусловлено тем, что при такой форме наблюдается меньше шумов в измеряемом сигнале в отличие от зондов с закругленным контактом, однако такой зонд быстро остывает. Для достижения высокой точности, измерения проводятся с помощью специального программного обеспечения. Далее исследуется зависимость относительного изменения термоэдс $\Delta U/U_0$, $\Delta U = U - U_0$, где U_0 – значение измеренной термоэдс до наводороживания, U – значение измеренной термоэдс после наводороживания (рисунок 5).

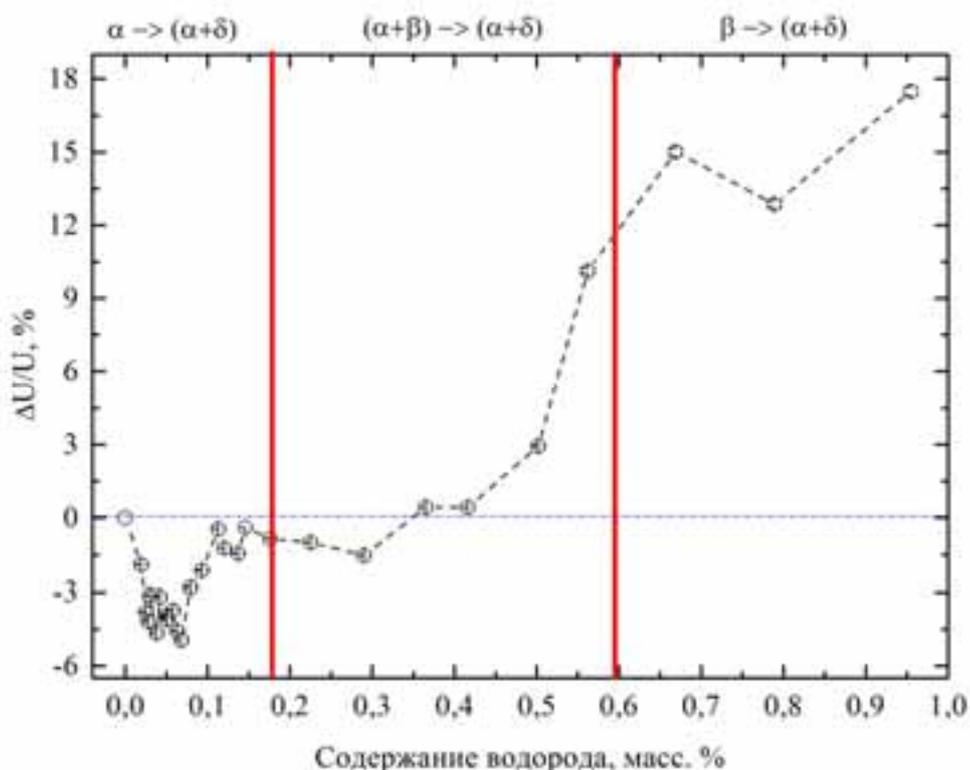


Рисунок 5. Относительное изменение термоэдс в зависимости от содержания водорода в титане VT1-0

На значение термоэдс в большей степени оказывает влияние плотность электронных состояний на уровне Ферми в зоне проводимости переходных металлов. Добавление водорода в переходный металл существенно изменяет зонную структуру металла, связанную с d-электронами, но практически не меняет зонную структуру s-состояния. Поскольку в электропереносе принимают участие в основном легкие s-электроны, то сопротивление чистого металла и упорядоченного соединения Me – H практически одно и то же. В плотность же состояний и в константу электрон-фононной связи, приводящей к увеличению проводимости, основной вклад в переходных металлах вносят d-электроны. При добавлении водорода в металлы d-зона заполняется его электронами и оказывается под поверхностью Ферми. При этом она уже не оказывает почти никакого влияния на свойства электронов на поверхности Ферми. Из-за этого резко уменьшается плотность состояний на поверхности Ферми. Уменьшение константы λ электрон-фононной связи при переходе от металла с d-электронами к металлу с почти

свободными s-электронами, как это имеет место в гидридах Nb, V и Ta, может быть связано с уменьшением матричного элемента электрон-ионного взаимодействия или с малым количеством s-электронов [79].

2.2.2. Измерение электрического сопротивления

Электросопротивление металлов является структурно чувствительным параметром. Экспериментальные исследования показывают, что весьма небольшие изменения в структуре металлов, обусловленные, например, наличием точечных дефектов или дислокаций, приводят к заметным изменениям величины электросопротивления. Электросопротивление чувствительно также к наличию в металлах атомов примесей (в том числе, атомов водорода). Растворение водорода в металлах может существенно влиять на их остаточное удельное сопротивление в силу возникновения больших упругих напряжений, формирования широкой гаммы несовершенств различного рода, а в ряде случаев и образования макровыделений новой фазы.

В соответствии с правилом Матиссена, сопротивление ρ системы Me-H представляет собой сумму парциальных сопротивлений, являющихся следствием рассеивания электронов проводимости на:

1. фонах основного металла (ρ_0);
2. междоузельных атомах водорода (ρ_H);
3. дефектах, являющихся следствием водородного насыщения (ρ_d).

Таким образом, удельное сопротивление системы Me-H может быть выражено следующей формулой:

$$\rho = \rho_0 + \rho_H + \rho_d. \quad (9)$$

Электросопротивление ρ_H прямо пропорционально концентрации водорода в междоузлиях решетки [80]:

$$\rho_H = kC_H, \quad (10)$$

также как электросопротивление ρ_d прямо пропорционально концентрации дефектов в материале:

$$\rho_d = aC_d. \quad (11)$$

Примем во внимание также тот факт, что внутри определенного диапазона концентраций водорода, концентрация созданных дефектов прямо пропорциональна концентрации водорода в материале:

$$C_d = bC_H. \quad (12)$$

В соотношениях (10-12) коэффициенты k, a, b представляют собой коэффициенты пропорциональности. Таким образом, выражение (9) может быть записано в виде:

$$\rho = \rho_0 + (k + ab)C_H. \quad (13)$$

Относительное изменение электросопротивления как функция концентрации водорода C_H :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \left(\frac{k+ab}{\rho_0}\right) C_H + 1 \quad (14)$$

В случае, когда выражение $[(k + ab)/\rho_0]$ не зависит от содержания водорода, можно ожидать линейного характера изменения относительного электросопротивления исследуемого материала от концентрации водорода. В случае, если хотя бы один из механизмов рассеяния свободных электронов меняется, наклон прямой графика $(\Delta\rho/\rho_0) = f(C_H)$ тоже должен измениться.

Таким образом, исследуя изменение удельного электрического сопротивления металла от концентрации водорода, можно сделать вывод об эволюции центров, рассеивающих электроны проводимости.

С целью исследования влияния водорода на электрическое сопротивление был разработан автоматизированный комплекс для измерения электрического сопротивления металлов и сплавов. Схема комплекса представлена на рисунке 6.

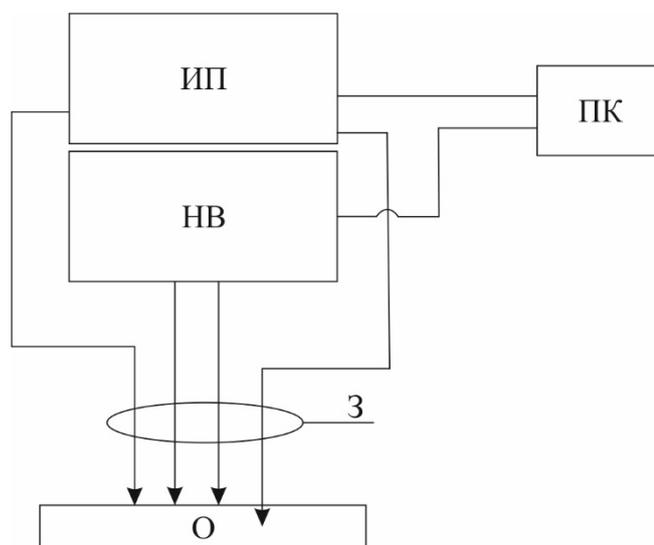


Рисунок 6. Схема автоматизированного комплекса для измерения электрического сопротивления: З – зонды, О – исследуемый образец, ИП – программируемый источник питания; НВ – программируемый нановольтметр; ПК – персональный компьютер и программное обеспечение для управления комплексом

Комплекс представляет собой систему, позволяющую проводить измерения электрического сопротивления методом вольтметра-амперметра. Основу комплекса составляют программируемые нановольтметр и источник тока, соединенные с компьютером. Управление комплексом реализуется с помощью программного обеспечения. Для устранения влияния сопротивления соединительных проводов и контактов в данном комплексе используется 4-зондовый метод соединения образцов, реализованный в блоке контактов. С помощью источника тока на образец подается известное значение силы тока через контакты, и с помощью нановольтметра регистрируется напряжение. Далее происходит расчет значения сопротивления на измеряемом участке образца. Для устранения влияния термоэдс были проведены серии измерений напряжения при различных направлениях тока через образец. Измерение электрического сопротивления исследуемых образцов проводилось при комнатной температуре. Величина электрического тока была фиксированной и составила 105 μA .

Результаты измерения относительного электрического сопротивления образцов титана VT1-0 после насыщения водородом представлены на рисунке 7.

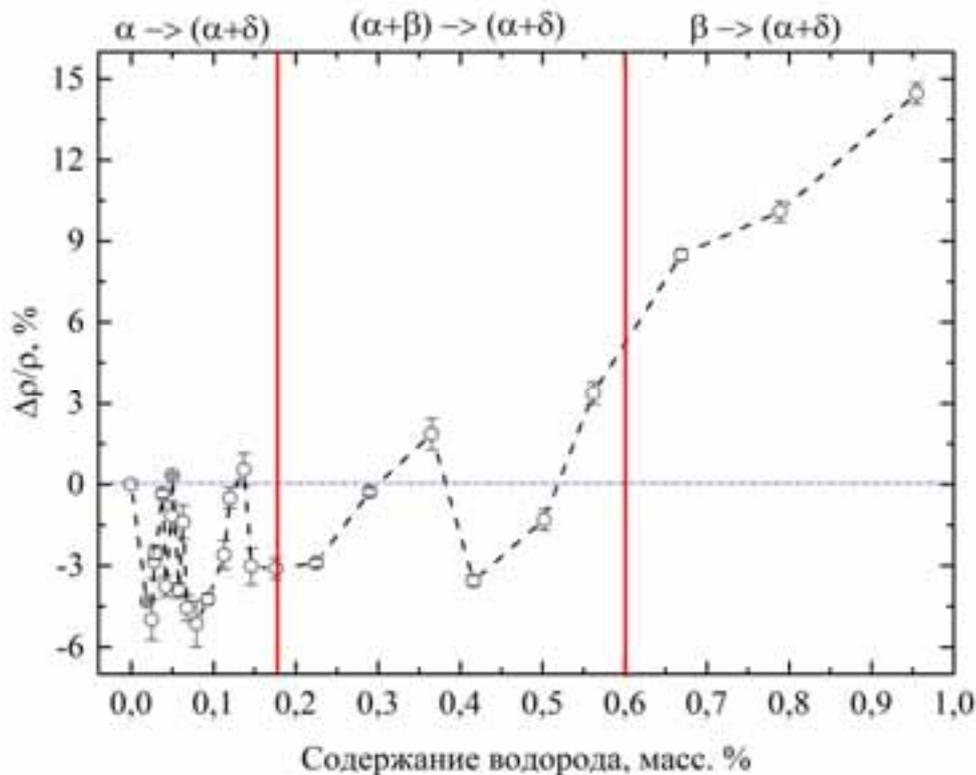


Рисунок 7. Относительное изменение электрического сопротивления образцов титана VT1-0 в зависимости от концентрации водорода

Зависимость имеет сложный характер, наблюдаются многочисленные точки перегиба вплоть до концентрации 0,4 масс.%, затем наблюдается монотонный рост, обусловленный интенсивным образованием гидридов.

2.3. Методы позитронного контроля

Применение позитронов для контроля структурных дефектов основано на том факте, что в веществе позитрон может существовать в двух состояниях: делокализованном (квазисвободном) в решётке и локализованном в окрестности дефектов, при этом аннигиляционные характеристики для этих состояний будут существенным образом отличаться [81–83].

Для исследования материалов методами позитронной спектроскопией (ПС) можно использовать лишь небольшое число радиоактивных изотопов,

претерпевающих β^+ распад, которые испускают позитроны с широким (0,2 ÷ 2) МэВ энергетическим спектром. Основные из них ^{22}Na (β^+ , γ), ^{44}Ti (β^+ , γ), ^{68}Ge (β^+ , γ), ^{58}Co (β^+ , γ).

Попадая в вещество, позитрон быстро теряет энергию за счет упругого рассеяния и неупругого рассеяния на ядрах и электронах, при уменьшении энергии позитрона менее нескольких эВ преобладает рассеяние на фононах. Данный процесс определяет глубину проникновения позитронов и называется термализацией. Время термализации зависит от энергии позитрона и материала и обычно составляет несколько пикосекунд. Длина пробега позитронов определяется выражением:

$$N(z) = \exp(-\alpha_+ \cdot z) \quad (15)$$

где $\alpha_+ [\text{см}^{-1}] \approx 17 \frac{\rho \left[\frac{\text{г}}{\text{см}^3} \right]}{E_{\text{макс}}^{1,43} [\text{МэВ}]}$, ρ – плотность материала; α_+ – коэффициент поглощения позитронов в данном материале.

Длина пробега позитронов в металлах может достигать 20–300 мкм, что позволяет эффективно исследовать электронную структуру в объеме материала. После термализации позитрон свободно диффундирует в решетке. Длина диффузии позитронов L_+ в бездефектном материале ограничена его временем жизни τ_b :

$$L_+ = \sqrt{\tau_b \cdot D_+}, \quad (16)$$

где коэффициент диффузии $D_+ = \tau_r \frac{k \cdot T}{m^*}$, τ_r – время релаксации для доминирующего механизма рассеяния, k – постоянная Больцмана, T – температура, m^* – эффективная масса позитрона, $m^* = 1,3-1,7m_0$ из-за рассеяния на фононах, экранирования позитронов электронами и влияния периодичности решетки. Средняя длина и время диффузии для металлов лежат в диапазоне 100–200 нм и 0,1–0,2 нс, соответственно.

Далее позитрон либо аннигилирует в решетке, либо захватывается дефектами. Сечение аннигиляции имеет следующий вид [83]:

$$\sigma_{2\gamma} = \frac{\pi r_0^2 c}{v} \quad (17)$$

где v – скорость позитрона, r_0 – классический радиус электрона; c - скорость света в вакууме. При этом вероятность аннигиляции λ зависит от электронной плотности n_e и будет определяться как

$$\lambda = \pi r_0^2 c \cdot n_e \quad (18)$$

Величина обратная вероятности аннигиляции является временем жизни позитрона $\tau = \frac{1}{\lambda}$.

Законы сохранения импульса (p) и энергии E в этом случае имеют вид:

$$k_1 + k_2 = p = 2mv, \quad (19)$$

$$k_1 c + k_2 c = E = 2mc^2 \quad (20)$$

где k_1 и k_2 – импульсы γ – квантов; $m = m_0/\sqrt{1 - v^2/c^2}$; m_0 – масса покоя позитрона; E – суммарная энергия пары электрон-позитрон; v – скорость движения центра масс электрон-позитронной пары.

В случае аннигиляции покоящиеся пары электрон-позитрон фотоны с энергией 0,511 МэВ разлетаются в противоположных направлениях. Если скорость пары электрон-позитрон не равна нулю, то угол разлета составляет $180^\circ \pm \theta$, а энергия фотонов равна $0,511 \text{ МэВ} \pm \Delta E$. Таким образом, поперечная p_\perp и продольная p_\parallel составляющие импульса пары электрон-позитрон определяются изменением угла θ и доплеровского сдвига ΔE , выражения имеют вид:

$$\theta = p_\perp / m_0 c, \quad (21)$$

$$\Delta E_\gamma = \frac{p_\parallel c}{2}. \quad (22)$$

На основе выражений (21) и (22) разработаны методы для исследования материалов: метод спектрометрии временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП), метод анализа углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) ($180^\circ \pm \Theta$) и метод доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) ($0,511 \text{ МэВ} \pm \Delta E$). На рисунке 8 представлены основные принципы работы методов ПС.

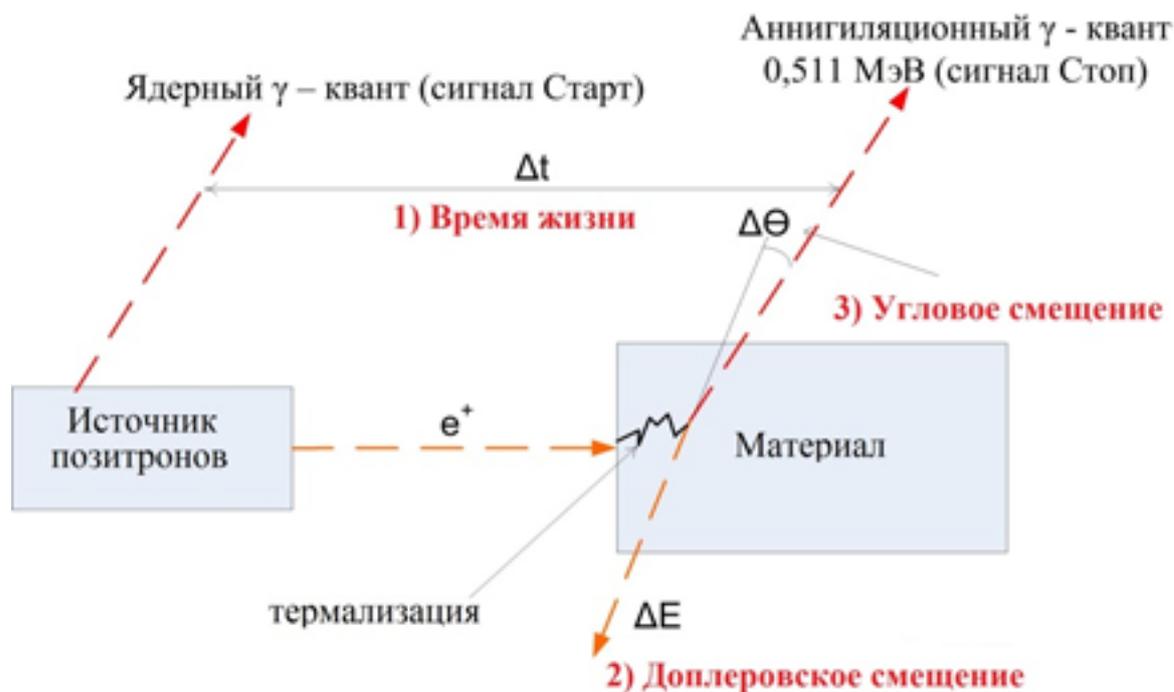
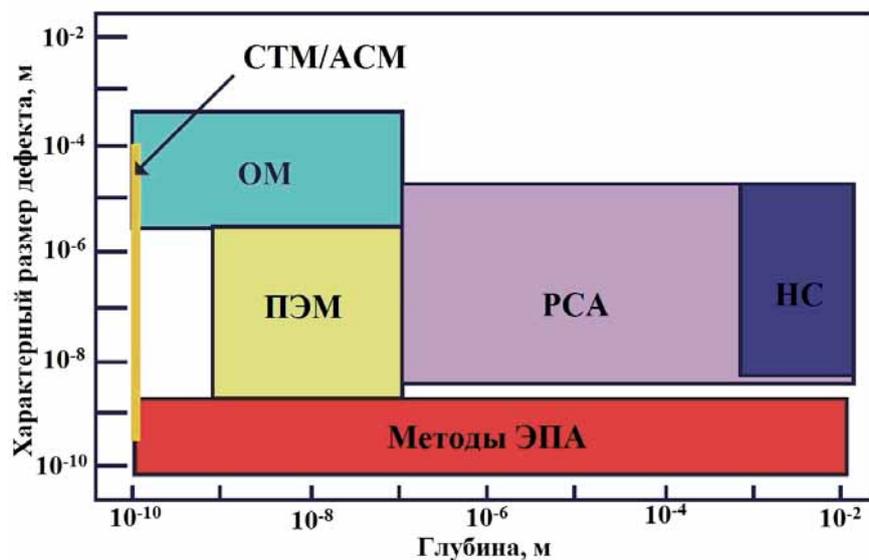


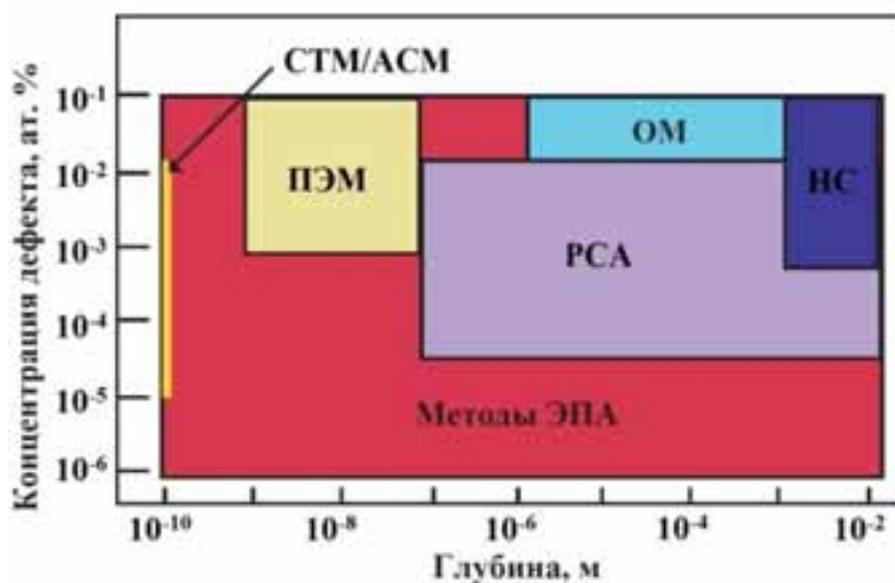
Рисунок 8. Принципы работы основных методов позитронной спектроскопии [82]

Физические основы и реализация различных экспериментальных методик ПС подробно рассмотрены в серии работ сотрудников Института теоретической и экспериментальной физики (ИТЭФ) [83, 84] и кафедры общей физики ФТИ ТПУ[49, 65, 85].

Экспериментальные возможности методов ПС, представлены на рисунке 9.



a



б

Рисунок 9. Сравнение возможностей методов ПС с другими аналитическими методами [82, 86]

Как видно из рисунка 9, методы ПС позволяют исследовать дефекты ангстремных и нанометровых размеров в широком диапазоне концентраций, что не доступно другим аналитическим методикам (ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия, РСА – рентгеноструктурный анализ, OM – оптическая микроскопия, STM/АСМ – сканирующая туннельная микроскопия/ атомно силовая микроскопия, НС – нейтронная спектроскопия).

Таким образом, методы ПС позволяют эффективно обнаруживать вакансионные, водород-вакансионные комплексы, дислокации, то есть основные типы дефектов, возникающих в металлах и сплавах при наводороживании.

2.4. Выводы по главе 2

1. Получена зависимость скорости распространения ультразвуковой волны и относительного удлинения образцов от концентрации водорода для образцов титана VT1-0, что позволяет определить предельное содержание водорода, при котором начинается водородное охупчивание ($\sim 0,2$ масс.%).

2. Получены зависимости относительного изменения термоэдс и электросопротивления от содержания водорода в титане VT1-0, зависимости имеют экстремальный характер с множеством точек перегиба, обусловленных концентрационно-зависимыми микроструктурными изменениями.

3. Доказано, что для анализа микроструктурных изменений, оказывающих влияние на скорость распространения ультразвуковой волны, относительных изменений термоэдс и электросопротивления, применимы методы позитронной спектроскопии, поскольку они обладают высокой чувствительностью и позволяют определять тип и концентрацию формирующихся дефектов в зависимости от содержания водорода.

3. АППАРАТУРНЫЕ РАЗРАБОТКИ ПОЗИТРОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ И КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В данной главе рассмотрены основные принципы построения и работы позитронных спектрометров. Представлена методика калибровки и настройки аналоговых спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП). Приведено описание позитронных спектрометров, разработанных на кафедре общей физики ФТИ ТПУ.

3.1. Калибровка и настройка аналоговых спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов

Работы по созданию и реализации позитронных спектрометров велись на кафедре общей физики ФТИ ТПУ с 2002 г. Первоначальная конфигурация спектрометра времени жизни позитронов представлена на рисунке 10 [87].

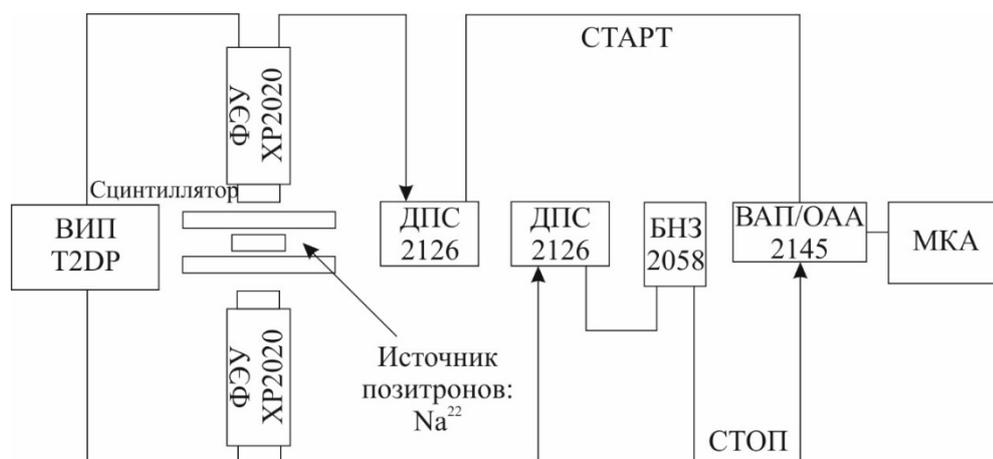


Рисунок 10. Первоначальная схема аналогового спектрометра временного распределения аннигиляции позитронов (КОФ ФТИ ТПУ, 2005 г.)

Установка выполнена по быстрой схеме, спектрометрический тракт состоит из быстрых интегральных дискриминаторов постоянной составляющей (ДПС Canberra 2126), время-амплитудного преобразователя (ВАП Canberra 2145), а также многоканального анализатора, включающего в себя АЦП (АЦП-8К-В2) и ПК с программным обеспечением для набора спектра (SpectraLine v.1.2.7). Время жизни индивидуального позитрона определяется как временная разница между

регистрацией ядерного γ – кванта, испускаемого практически одновременно с позитроном, и аннигиляционного γ – кванта с энергией 0,511 МэВ. Регистрация γ – квантов осуществляется детекторами на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ Philips XR2020) с пластиковыми сцинтилляторами (BC211). Энергетический спектр распада ^{44}Tl зарегистрированный детектором представлен на рисунке 11.

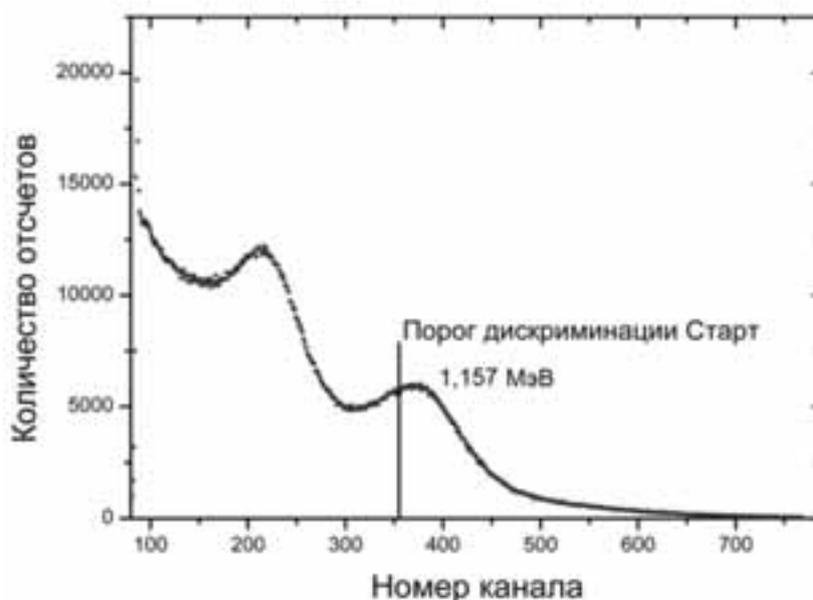


Рисунок 11. Энергетический спектр распада ^{44}Tl зарегистрированный детектором «старт» на основе ФЭУ Philips XR2020 с пластиковыми сцинтилляторами

Импульсы детекторов направляются на входы дискриминаторов, осуществляющих точную временную привязку и амплитудную селекцию. На дискриминаторе «старт» порог дискриминации устанавливается выше области пика с энергией 0,511 МэВ. Для дискриминатора «стоп» порог устанавливается выше 300 кэВ, чтобы проходили импульсы, соответствующие аннигиляционным γ – квантам. Поскольку установлен только нижний порог, то во временном спектре присутствует большое количество случайных некоррелированных старт-стоп событий от аннигиляционных квантов. На рисунке 12 представлен энергетический спектр импульсов после дискриминации. Импульсы с дискриминаторов поступают на входы время-амплитудного преобразователя, при этом импульсы «стоп» задерживаются с помощью блока наносекундной задержки (БНЗ, Canberra 2058).

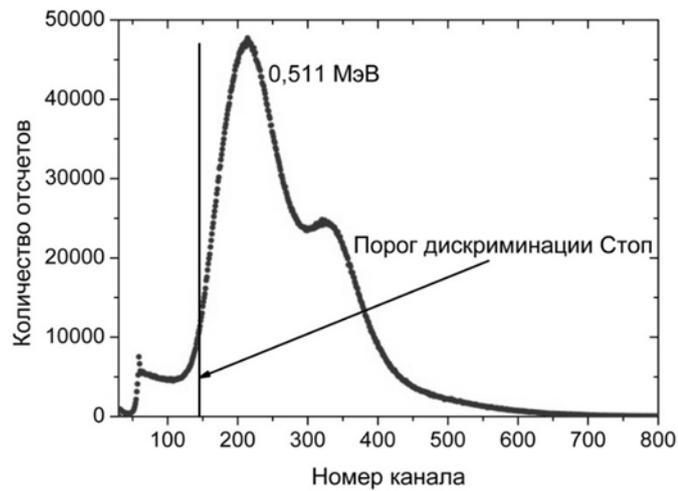


Рисунок 12. Энергетический спектр распада ^{44}Ti зарегистрированный детектором «стоп» на основе ФЭУ Philips XR2020 с пластиковыми сцинтилляторами

Временное разрешение спектрометра в такой конфигурации составляло более 400 пс, что позволяло исследовать лишь пористые материалы (цеолиты) и полимеры, время жизни в которых много больше нескольких наносекунд.

В дальнейшем была проведена существенная модернизация спектрометра [87]. В качестве источника позитронов использован изотоп ^{44}Ti активностью 0,91 МБк и максимальной энергией позитронов 1,467 МэВ. Схема распада и энергетический спектр позитронов представлены на рисунке 13, источник произведен ЗАО «Циклотрон», г. Обнинск.

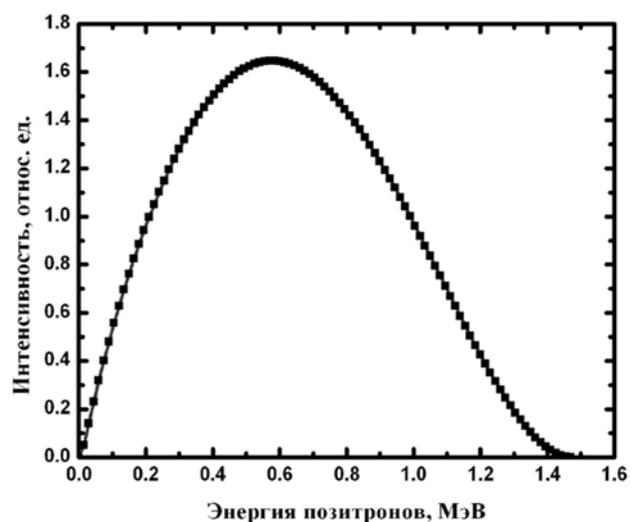
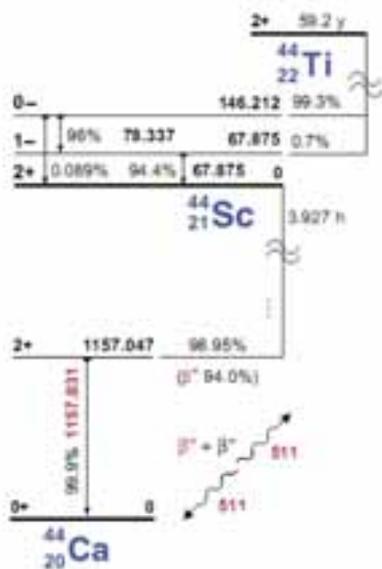


Рисунок 13. Схема распада (а) и энергетический спектр позитронов (б) изотопа ^{44}Ti [88]

Изотоп ^{44}Ti подходит для измерения как временного, так и импульсного распределений аннигиляции позитронов, поскольку практически одновременно с позитроном испускается γ – квант с энергией 1,157 МэВ. По сравнению с традиционным источником на основе ^{22}Na , данный изотоп имеет высокий выход позитронов и большой период полураспада ($T_{1/2} = 47,4$ лет), что существенно повышает эксплуатационные характеристики. Высокая энергия позитронов позволяет исследовать большинство металлов на глубинах свыше 100 мкм. Необходимо также учитывать, что изотоп герметично упакован в защитную капсулу из титана ВТ1-0, поэтому часть позитронов, особенно низкоэнергетических, будет аннигилировать в самом источнике и материале защитной капсулы, что усложняет обработку экспериментальных данных.

Схема спектрометра после модернизации представлена на рисунке 14.

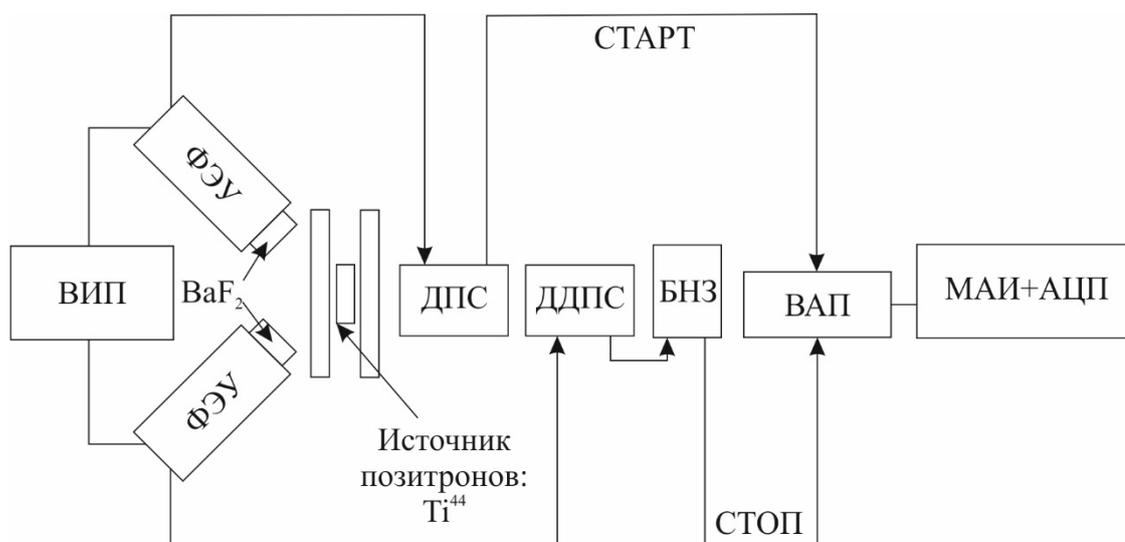


Рисунок 14. Схема аналогового спектрометра временного распределения аннигиляции позитронов после модернизации [87]

Детекторы с пластиковыми сцинтилляторами заменены на ФЭУ фирмы Hamamatsu (H3378-50) со сцинтиллятором на основе фторида бария BaF_2 . Детекторы имеют корпус с магнитной защитой и встроенный делитель напряжения. Энергетический спектр с детектора «старт» представлен на рисунке 15.

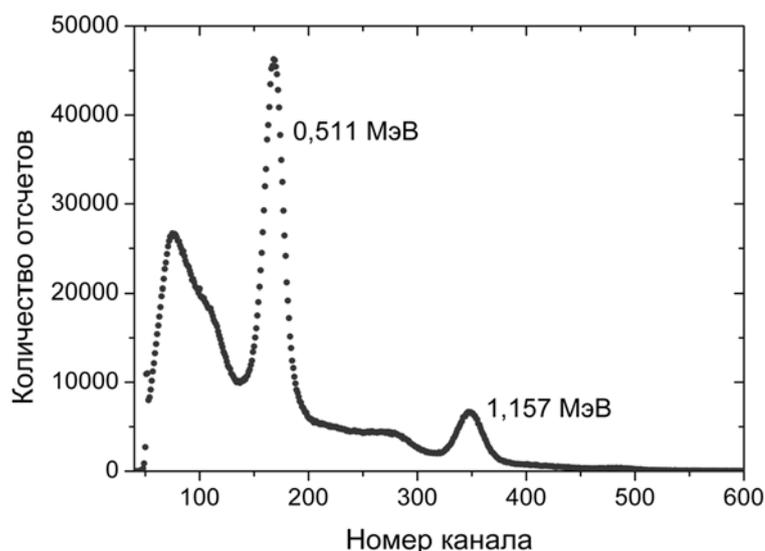


Рисунок 15. Энергетический спектр распада ^{44}Ti зарегистрированный детектором на основе ФЭУ Hamamatsu H3378-50 с BaF_2 сцинтиллятором

Из рисунка 15 видно, что детекторы Hamamatsu H3378-50 с BaF_2 сцинтиллятором имеют лучшее энергетическое разрешение, в спектре хорошо различимы комптоновские линии и фотопики ядерных и аннигиляционных γ -квантов. Напряжение на детекторах подбиралось таким образом, чтобы обеспечить амплитуду импульса около 200 мВ. Сигналы с детекторов «старт» и «стоп» представлены на рисунке 16, напряжение на ФЭУ 2 и 2,4 кВ, соответственно.

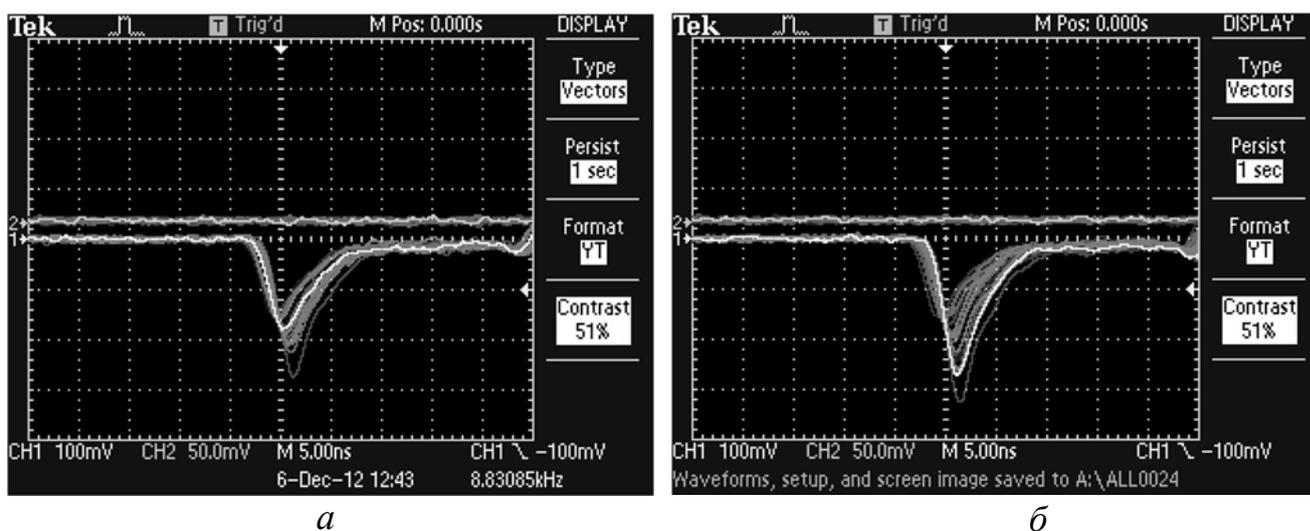


Рисунок 16. Форма сигналов со сцинтилляционных детекторов «старт» (а) и «стоп» (б)

Для уменьшения влияния некоррелированных старт-стоп событий интегральный дискриминатор Canberra 2126 был заменен на дифференциальный ДПС Ortec 583В.

Для корректной работы ДПС необходимо настроить ширину выходного импульса и зависимость временной привязки выходного импульса от амплитуды. Ширина выходного импульса согласовывается с входом ВАП и должна составлять порядка 500 нс. Логический сигнал с дискриминатора после настройки представлен на рисунке 17.

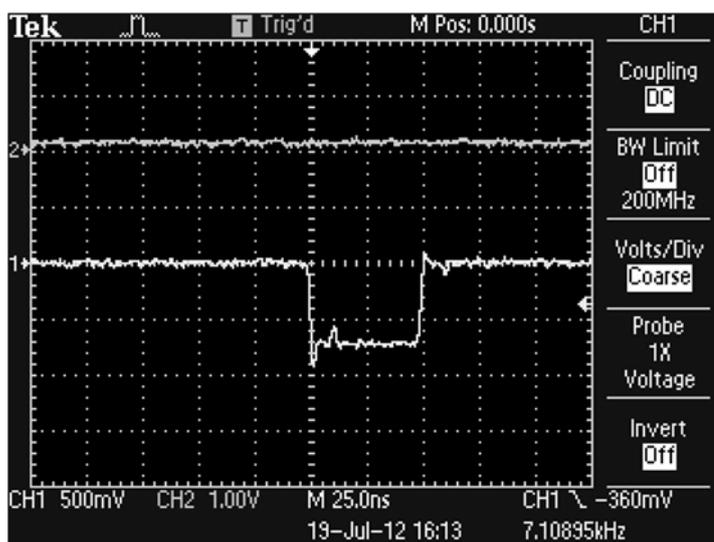


Рисунок 17. Сигнал с логического выхода ДПС после настройки

Настройка временной привязки выходного импульса осуществляется по следующей схеме (рисунок 18).

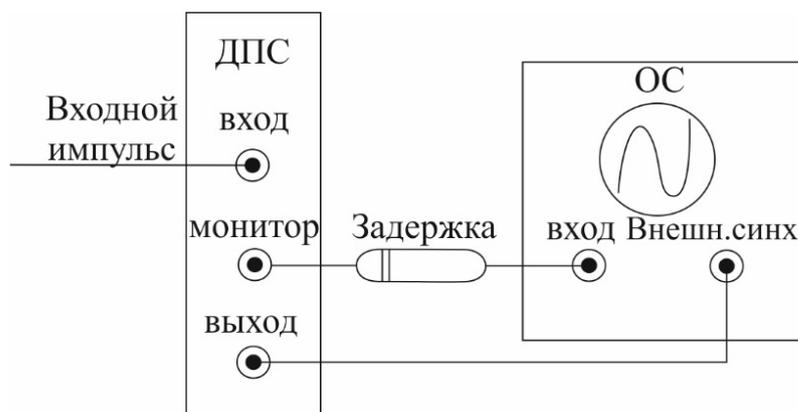


Рисунок 18. Настройка временной привязки выходного сигнала с ДПС

Оптимальная временная привязка выходного импульса дискриминаторов Ortec 583В и Canberra 2126 соответствует ситуации, когда импульсы с различными амплитудами пересекают базовую линию одновременно (рисунок 19) [89]. Колебания, наблюдающиеся после переднего фронта (рисунок 19), являются наложением нескольких входных сигналов дискриминатора.

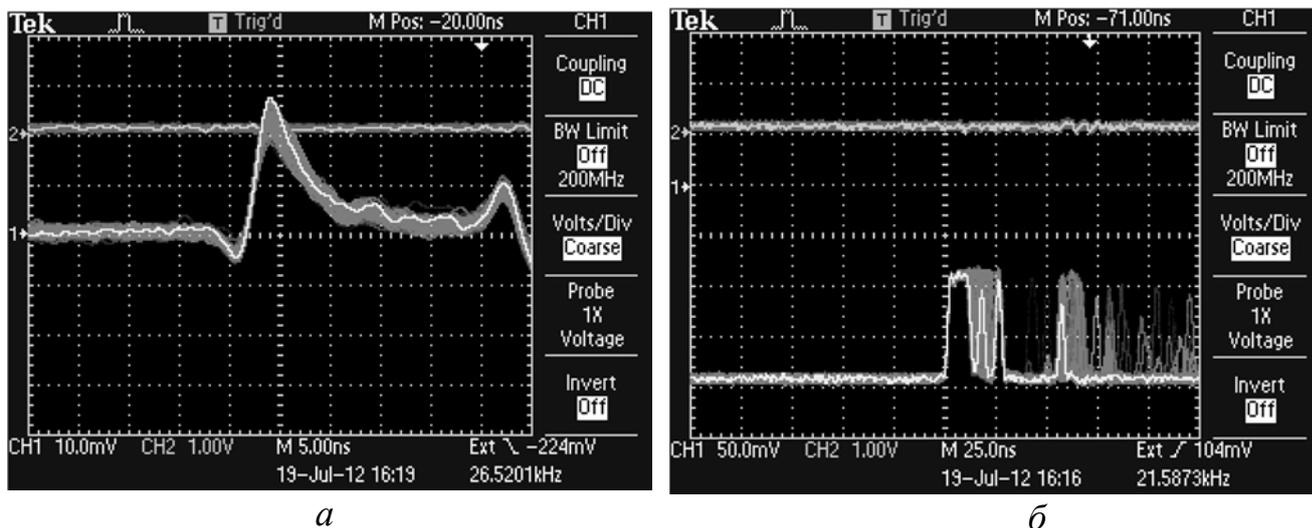


Рисунок 19. Настройка временной привязки для ДПС Ortec 583В (а) и ДПС Canberra 2126 (б)

После настройки ширины выходного импульса и временной привязки для дискриминаторов необходимо провести настройку порогов дискриминации. На рисунке 20 представлена схема настройки порогов для ДПС.

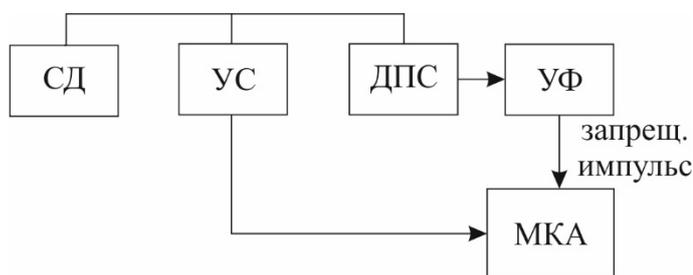
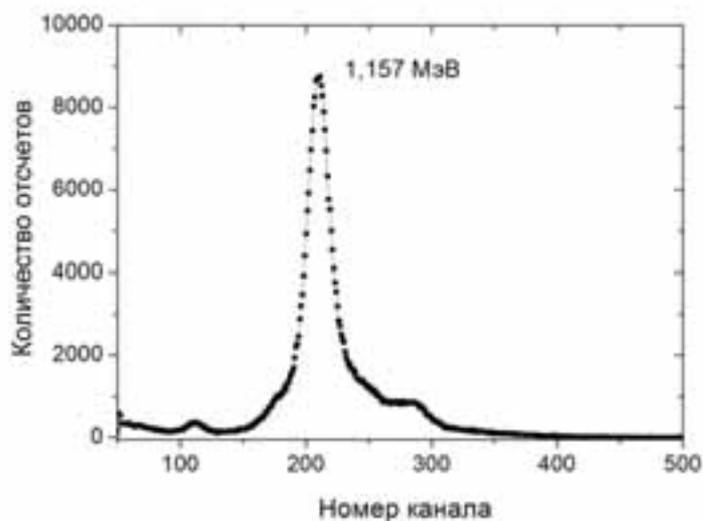
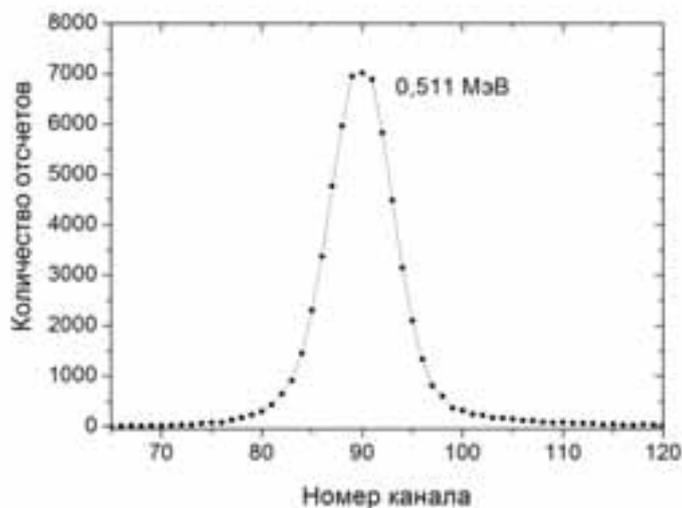


Рисунок 20. Схема для настройки порогов дискриминации:
 СД – сцинтилляционный детектор, УС – усилитель, ДПС – дискриминатор постоянной составляющей, УФ – формирующий усилитель, МКА – многоканальный анализатор

Схема позволяет осуществлять сбор сигналов и формировать энергетический спектр с детекторов в режиме реального времени. При включении АЦП в режим анти-совпадений возможно регистрировать энергетический спектр с детекторов с учетом порогов дискриминации. Для данного спектрометра порог дискриминации для интегрального ДПС «старт» составил 0,89 мВ, верхний и нижний пороги для дифференциального ДПС «стоп» составили 0,89 и 0,9 мВ, соответственно (рисунок 21).



a



б

Рисунок 21. Энергетический спектр распада после определения порогов дискриминации для детекторов «старт» (а) и «стоп» (б)

Проведенная настройка формирует оптимальный спектрометрический тракт для корректной работы спектрометра. Далее необходимо провести временную калибровку, которая состоит в определении средней временной разницы между

каналами анализатора. Схема для определения цены канала анализатора представлена на рисунке 22.

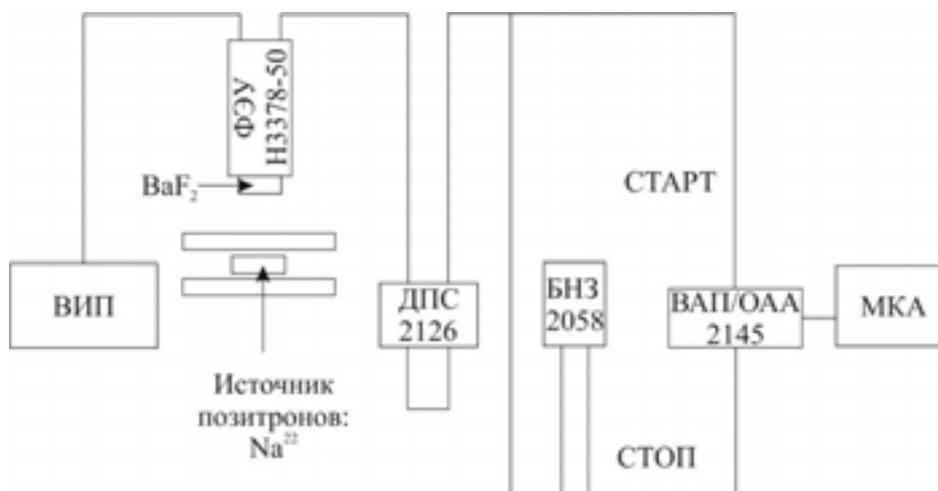


Рисунок 22. Схема для проведения временной калибровки многоканального анализатора

С помощью блока наносекундной задержки изменяют время запаздывания между сигналами «старт» и «стоп», в результате формируется дискретный временной спектр (рисунок 23). После чего рассчитывается среднее значение цены канала (пс/канал), которое в данном случае составило $2,54 \pm 0,09$ пс/канал для шкалы в 20 нс.

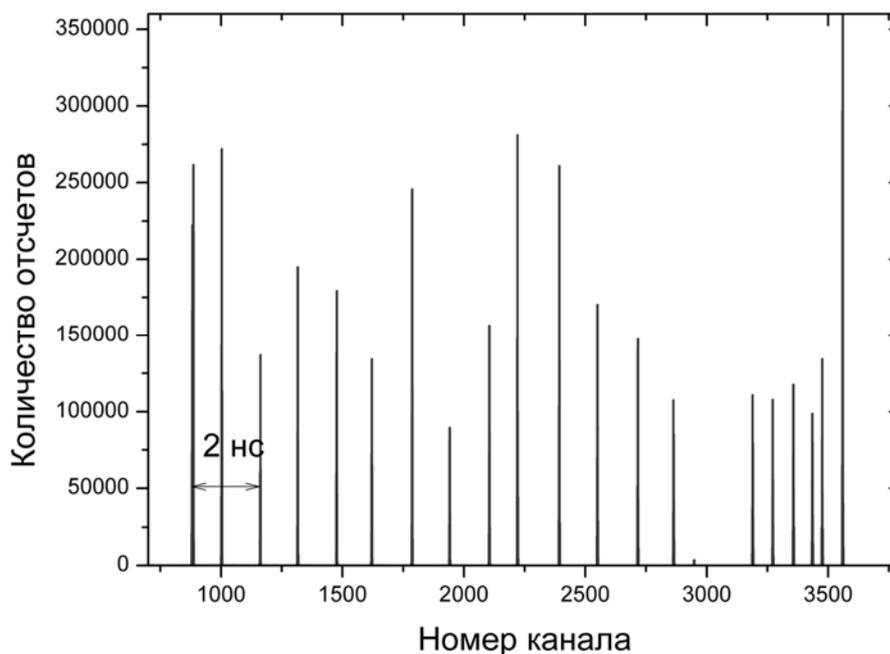


Рисунок 23. Временной спектр для определения цены канала анализатора

Далее были определены основные технические характеристики спектрометра: операционное временное разрешение, скорость счета и аттестация измерений на эталонных образцах.

Операционное разрешение определяется как полная ширина на полувысоте функции разрешения при разложении спектров временного распределения аннигиляции позитронов для эталонных образцов. В качестве эталонных образцов использовались образцы α -железа, титана ВТ1-0, циркониевого сплава Zr-1Nb (Э110) и меди (чистота 99,99%) после рекристаллизационного вакуумного отжига. Было набрано по 8 спектров для каждого материала со статистикой $5 \cdot 10^6$ событий. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в образцах Fe, Cu, Ti и Zr представлены на рисунке 24.

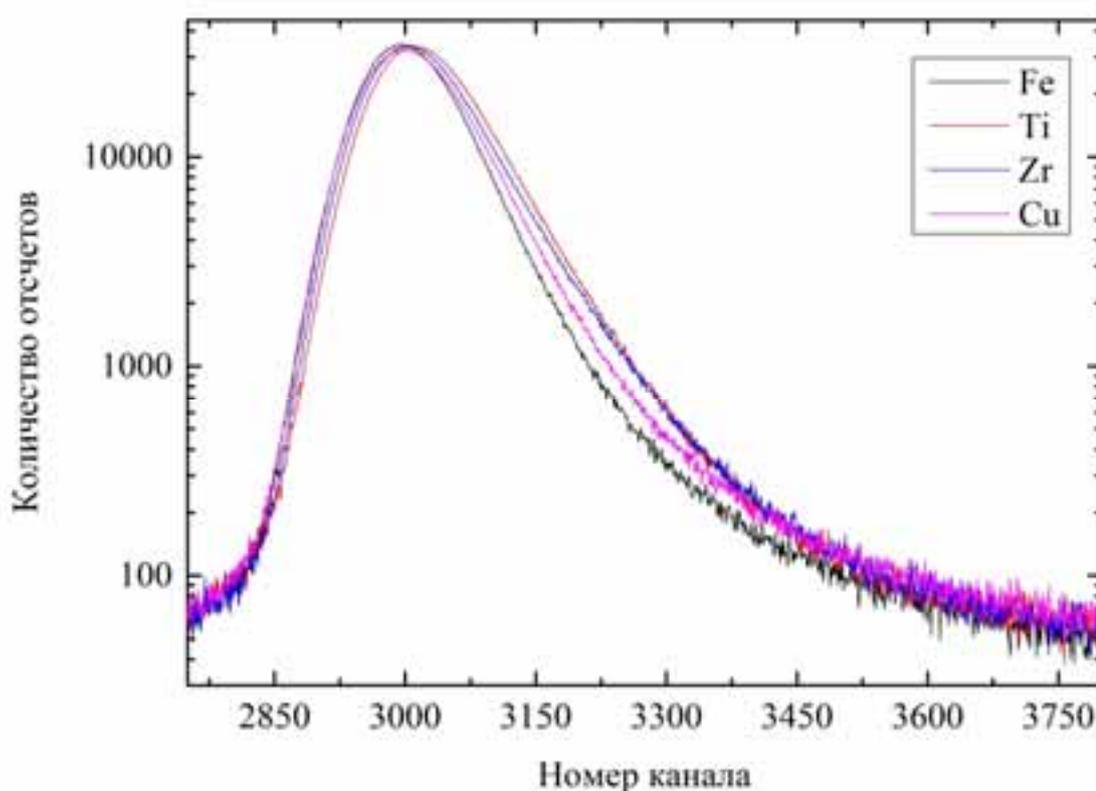


Рисунок 24. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в образцах Fe, Cu, Ti и Zr

Средняя скорость счета составила $\sim 200 \pm 20$ соб./с. Обработка временных спектров осуществлялась в программе LT9 [90] по мультиэкспоненциальной

модели [82], использовались 4 временные компоненты τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 и их интенсивности I_1, I_2, I_3, I_4 . Результаты обработки временных спектров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты обработки временных спектров в различных материалах на аналоговом спектрометре

Материал	Временные компоненты				Интенсивности, %				FWHM	Индекс корреляции $\pm 0,03$
	$\tau_1 \pm 2$ пс	$\tau_2 \pm 5$ пс	$\tau_3 \pm 3$ пс	$\tau_4 \pm 9$ пс	I_1	I_2	I_3	I_4		
Ti	147	351	–	2580	94,4	3,8	–	1,8	260	1,03
Fe	108	357	147	2651	66,2	26,2	5,7	1,9	259	1,04
Cu	116	361	146	2615	67,4	25,9	4,9	1,8	258	1,02
Zr	166	358	147	2667	66,4	26,1	5,7	1,8	261	1,07

Временные компоненты τ_1 соответствуют аннигиляции позитронов в объеме исследуемых материалов и согласуются с известными литературными данными [91]. Компонента $\tau_2 = 350 \pm 5$ пс соответствует аннигиляции низкоэнергетических позитронов в соли источника, $\tau_3 = 147 \pm 3$ пс характеризует аннигиляцию в титановой защитной капсуле. Компонента τ_4 связана с pick-off аннигиляцией ортопозитрония, который образуется в небольшом воздушном зазоре между источником и образцами. Так как временные компоненты τ_2, τ_3, τ_4 характеризуют аннигиляцию позитронов в источнике, то они не используются в дальнейшем анализе. Вклад источника во временной спектр может составлять до 34 % в зависимости от исследуемого материала. Операционное временное разрешение аналогового спектрометра составило 260 ± 2 пс [87].

Таким образом, возможно сформулировать основные принципы настройки и калибровки спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов:

- 1) сборка и монтаж основных компонент спектрометра;
- 2) согласование входных и выходных параметров отдельных модулей;
- 3) настройка порогов дискриминации;
- 4) временная калибровка;

5) измерение эталонных образцов и определение основных технических характеристик.

Технические характеристики первого поколения аналоговых спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 0,91 МБк:

- временная константа $2,54 \pm 0,09$ пс/канал;
- операционное временное разрешение 260 ± 2 пс;
- средняя скорость счета $\sim 200 \pm 20$ соб./с.

Данный спектрометр активно использовался на кафедре общей физики ФТИ ТПУ до 2014 года, основные результаты представлены в работах [5, 9, 61, 63, 92–95]. В настоящее время спектрометр используется в учебном процессе в рамках дисциплин: «Специальный физический практикум», «Экспериментальные методы в исследовании конденсированного состояния», «Приборы и установки для анализа твердого тела», а также при выполнении учебных научно-исследовательских работ.

С учетом накопленного опыта и наличия современных модулей NIM создано второе поколение аналоговых спектрометров временного распределения аннигиляции позитронов. За основу взяты коммерчески доступные компоненты фирмы FAST ComTec Communication Technology GmbH, причем ранее компоненты данного производителя не использовались, за исключением дифференциальных дискриминаторов. Основной особенностью этого спектрометра является использование время-цифрового преобразователя, в котором временная разница между сигналами конвертируется не в амплитудный сигнал, а непосредственно в цифровой. Схема спектрометра приведена на рисунке 25.

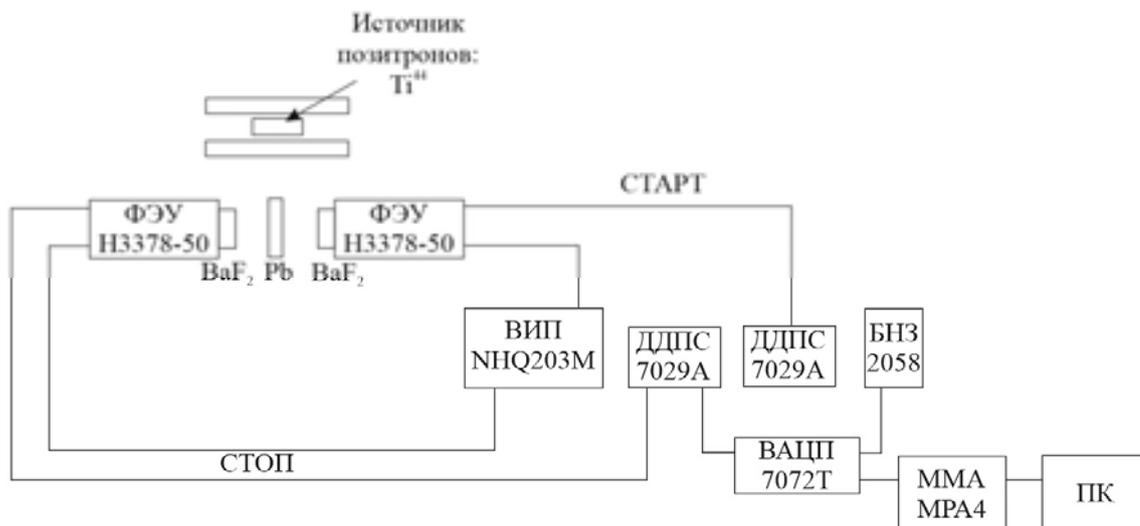


Рисунок 25. Схема аналогового спектрометра времени жизни позитронов на основе время-цифрового преобразователя: ВИП – высоковольтный источник питания; ДДПС – дифференциальный дискриминатор постоянной составляющей; БНЗ – блок наносекундной задержки; ВАЦП – время – амплитудный цифровой преобразователь; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; ММА – многоканальный многопараметрический анализатор; ПК – персональный компьютер

В спектрометре в качестве источника позитронов используется радиоактивный изотоп ^{44}Ti активностью 2,5 МБк. Сцинтилляционные детекторы располагаются друг напротив друга. Для уменьшения влияния рассеяния и переотражения квантов, между ними располагают свинцовую пластину толщиной 3 мм. Сэндвич «образец-источник-образец» располагают над свинцовой защитой параллельно центральной оси детекторов. По сравнению со стандартной схемой и при расположении детекторов под углом 90° такая геометрия способствует повышению временного разрешения на 5–7 % при падении скорости сбора на 20–30 %.

Регистрация γ – квантов также осуществляется детекторами на основе BaF_2 сцинтилляторов и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ Hamamatsu H3378-50). Сигналы с детекторов обрабатываются с помощью дифференциальных дискриминаторов (7029А). После осуществления хронирования и амплитудной

селекции сигналы «старт» и «стоп» поступают на время-цифровой преобразователь (7072Т), управление которым осуществляется многоканальным многопараметрическим анализатором (МРА4).

Далее была проведена настройка, и калибровка аналогово спектрометра на основе время-цифрового преобразователя, результаты представлены на рисунке 26.

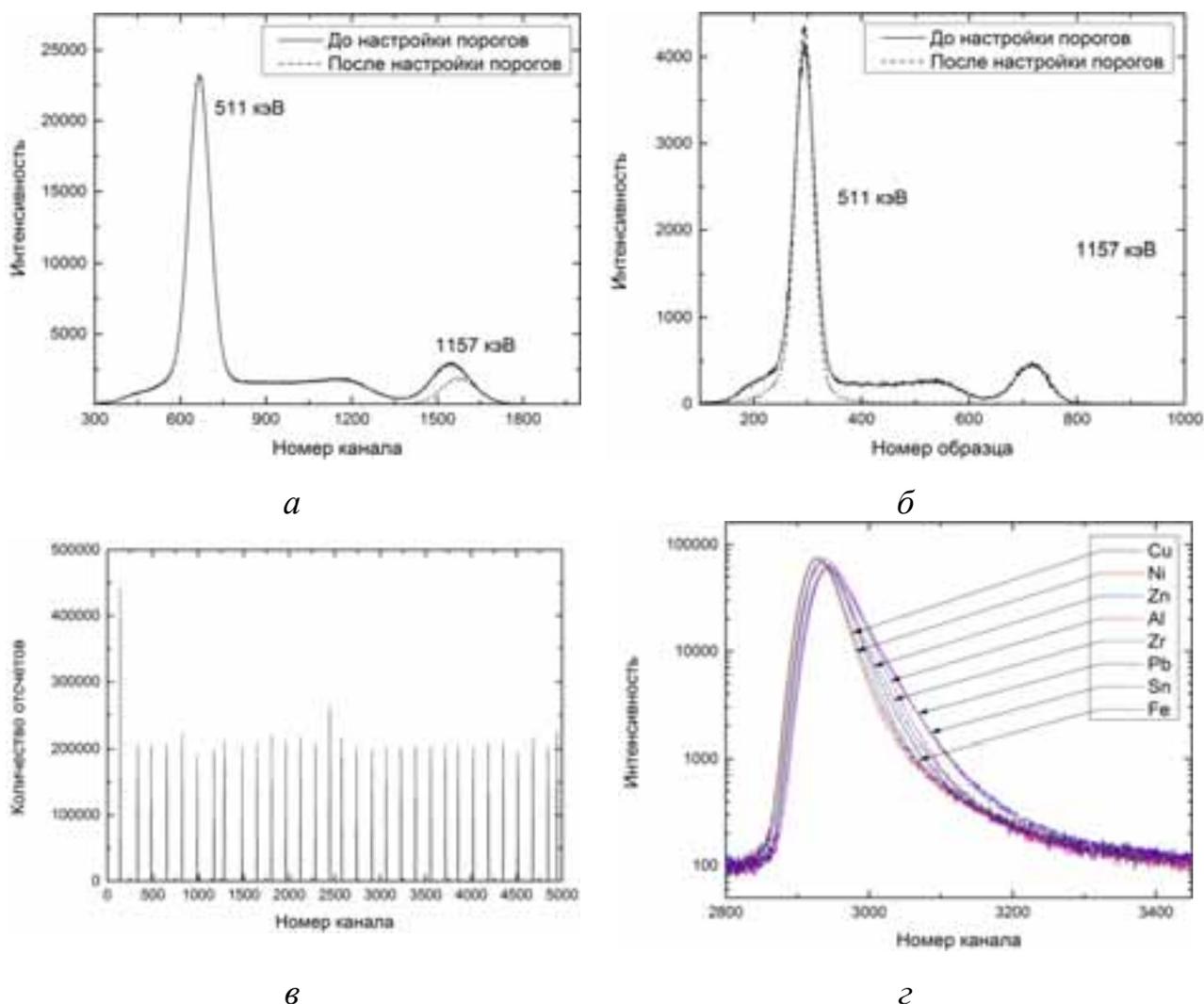


Рисунок 26. Результаты настройки аналогово спектрометра на основе время-цифрового преобразователя

Цена канала анализатора составила $6,18 \pm 0,09$ пс/канал для шкалы в 50 нс. Пороги для ДПС «старт» составили 0,89 мВ и 1,2 мВ, для ДПС «стоп» 0,89 и 0,9 мВ.

Для определения операционного временного разрешения и оценки корректности проводимых измерений использованы калибровочные образцы

(Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Pb), время жизни позитронов в которых достаточно хорошо изучено теоретическими и экспериментальными методами [91, 96]. Образцы были подвергнуты рекристаллизационному отжигу для удаления дефектов и снятия внутренних напряжений. Скорость счета составляла 80–120 соб./с. в зависимости от материала и толщины. Для каждого материала было набрано по 3 спектра со статистикой не хуже $5 \cdot 10^6$.

Спектры были обработаны с применением мультиэкспоненциальной модели в программном комплексе LT10 [97]. Спектры раскладывались на 4 экспоненциальные компоненты, соответствующие аннигиляции позитронов в источнике позитронов (3 компоненты) и исследуемом материале (1 компонента). Результаты обработки представлены в таблице 2. Временные компоненты τ_1 соответствуют литературным данным для данных материалов [91, 96]. Компоненты аннигиляции позитронов в источнике изотопа ^{44}Ti составили $\tau_2 = 145 \pm 1$ пс (50,4 %), $\tau_2 = 393 \pm 2$ пс (42,3 %), $\tau_3 = 1350 \pm 10$ пс (7,3 %). Суммарный вклад источника изменяется от 16,57 до 26,86 % в зависимости от материала. Операционное временное разрешение спектрометра на основе время-цифрового преобразователя составило 236 ± 5 пс.

Таблица 2. Результаты обработки временных спектров для эталонных материалов с аналогового спектрометра на основе время-цифрового преобразователя

Материал (Z)	Время жизни позитронов в образце, $\tau_1 \pm 1$ пс	Вклад источника позитронов, %	FWHM, пс	Индекс корреляции $\pm 0,03$
Al (13)	167	16,57	242	1,02
Fe (26)	110	19,44	235	1,01
Ni (28)	107	20,21	234	1,02
Cu (29)	117	20,65	235	1,01
Zn (30)	150	19,84	237	1,02
Zr (40)	161	22,10	228	1,03
Sn (50)	198	22,19	244	0,99
Pb (82)	202	26,86	234	1,04

Из таблицы 2 видно, что с увеличением атомного номера увеличивается вклад источника позитронов в спектр за счет увеличения доли обратно отраженных позитронов. Зависимость вклада источника позитронов от атомного номера может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$I_{и} = A \cdot \ln(Z) + B \cdot Z + C, \quad (23)$$

где A , B , C – коэффициенты, зависящие от источника, $I_{и}$ – вклад источника, Z – атомный номер исследуемого материала.

Из формулы (23) видно, что существует доля позитронов, аннигилирующих в источнике (коэффициент C), которая постоянна и не зависит от исследуемого материала. Результаты аппроксимации представлены на рисунке 27.

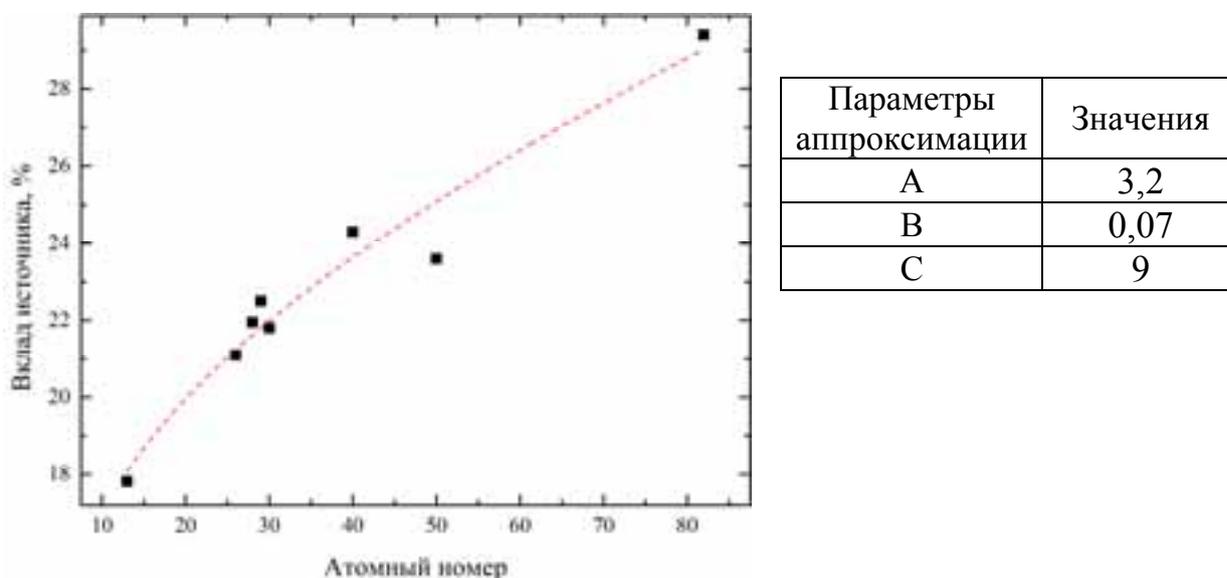


Рисунок 27. Аппроксимация зависимости вклада источника ^{44}Ti (2,5 МБк) от Z

Видно, что постоянная часть аннигиляции позитронов в источнике составляет $\sim 9\%$, увеличение вклада источника с ростом Z обусловлено изменением вероятности обратного рассеяния.

Технические характеристики аналогового спектрометра на основе время-цифрового преобразователя с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 2,5 МБк:

- временная константа $6,18 \pm 0,09$ пс/канал;
- операционное временное разрешение 236 ± 5 пс;
- средняя скорость счета $\sim 100 \pm 20$ соб./с.

Спектрометрические модули реализованы на основе высокоскоростных дигитайзеров: 10-битный дигитайзер U1065A-002 (DC252) для метода временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) и 12-битный дигитайзер U1066A-001(DC440) для метода совпадающего Доплеровское уширения аннигиляционной линии (СДУАЛ). Управление каждым модулем осуществляется с помощью ПК по PCI магистрали, оцифрованные сигналы записываются и обрабатываются непосредственно на внешнем хранилище данных. Обработка сигналов происходит в офлайн режиме (после набора и записи сигналов на ПК) по следующему алгоритму (рисунок 29).

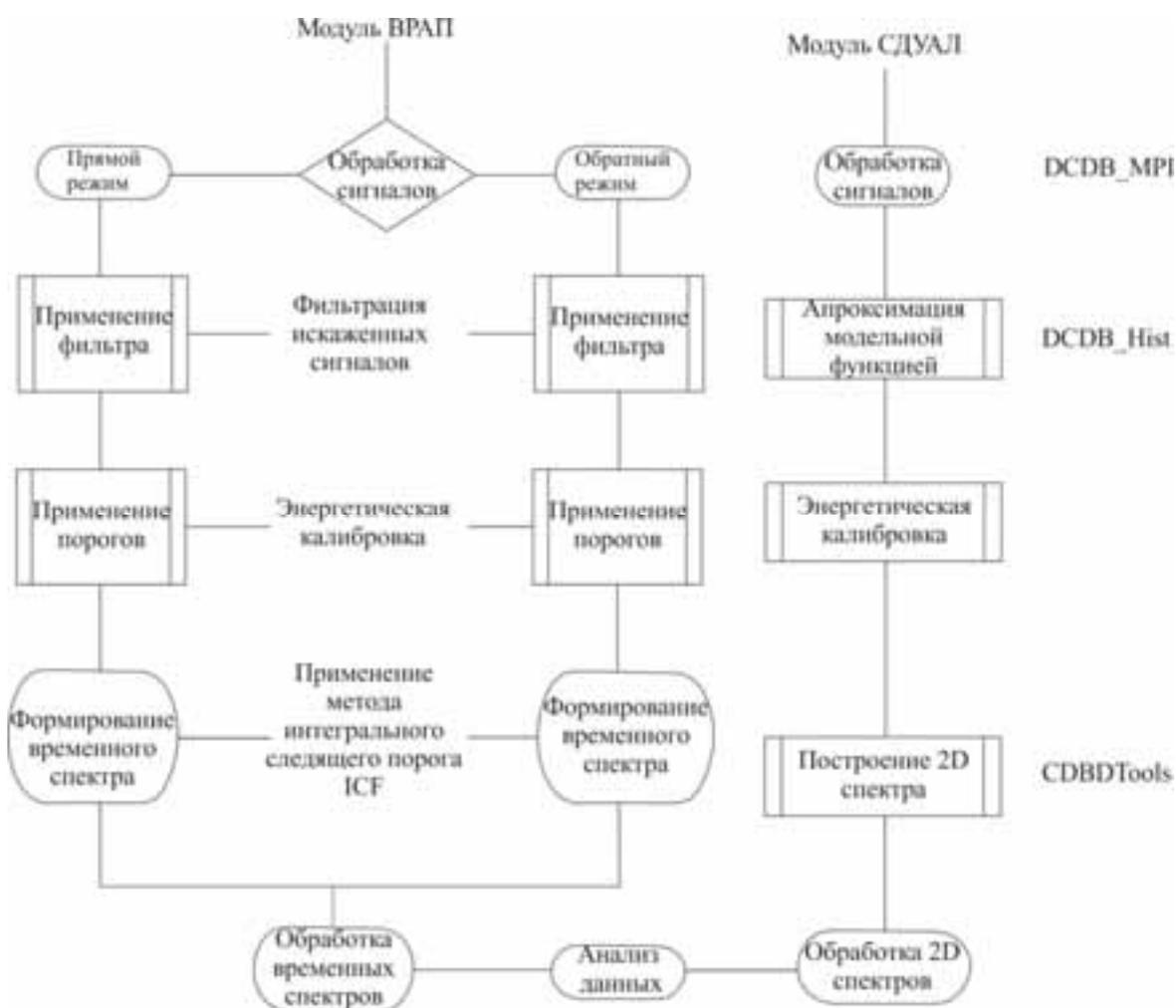


Рисунок 29. Алгоритм обработка сигналов с цифрового спектрометрического комплекса позитронной спектроскопии

В цифровых спектрометрах нет разделения на детекторы «старт» и «стоп», характерного для аналоговых спектрометров, программное обеспечение реализует

два режима работы: прямой (детектор 1 – «старт», детектор 2 – «стоп») и обратный (детектор 1 – «стоп», детектор 2 – «старт»).

Технические характеристики цифрового спектрометрического комплекса с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 0,91 МБк [65]:

- временное разрешение цифрового модуля для анализа временного распределения аннигиляции позитронов составляет 242 ± 2 пс, скорость счета 110 соб./с;
- энергетическое разрешение модуля спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений составляет $0,95 \pm 0,01$ кэВ, скорость счета 320 соб./с (одноканальный режим) и 30 соб./с (режим совпадений).

Основной недостаток полностью цифрового спектрометрического тракта – наличие в спектре большого количества фоновых событий, что существенно повышает размер получаемого файла (до 3 Тб) и увеличивает время обработки (несколько десятков часов).

Для устранения данного недостатка разрабатываются системы внешней синхронизации (ВС) для каждого модуля. Внешний контур осуществляет предварительную селекцию сигналов и формирует управляющий импульс, который затем поступает на вход триггера дигитайзера. Таким образом, дигитайзер осуществляет дальнейшую обработку только «полезных» сигналов. Недостаток таких систем заключается в том, что для предварительной селекции требуется дополнительные устройства (усилители, дискриминаторы, схема совпадений и т.д.), усложняющие настройку и эксплуатацию спектрометра, а также повышающие его стоимость. Применение систем внешней синхронизации снижает скорость сбора сигналов, но повышает эффективность их обработки.

Использование аналоговых устройств в цифровом спектрометрическом комплексе несколько увеличивают стоимость комплекса и затрудняют его настройку, однако позволяет существенно улучшить его характеристики.

Цифровой спектрометрический комплекс позитронной спектроскопии с использованием систем внешней синхронизации, разработанных на основе аналоговых проборов, можно отнести к категории гибридных, поскольку в данном случае используются достоинства как цифрового, так и аналогового подходов.

3.2.1. Модуль спектрометрии временного распределения аннигиляции позитронов

Для реализации системы ВС для модуля спектрометрии по времени жизни позитронов использованы два пассивных делителя мощности, на основе высокочастотного широкополосного (диапазон рабочих частот 5 - 500 МГц) трансформатора LPRS-2-1 и два быстрых интегральных дискриминатора постоянной составляющей модели Canberra 2126 (ДПС). На рисунке 30 представлена схема модуля спектрометрии по времени жизни позитронов с системой внешней синхронизации.

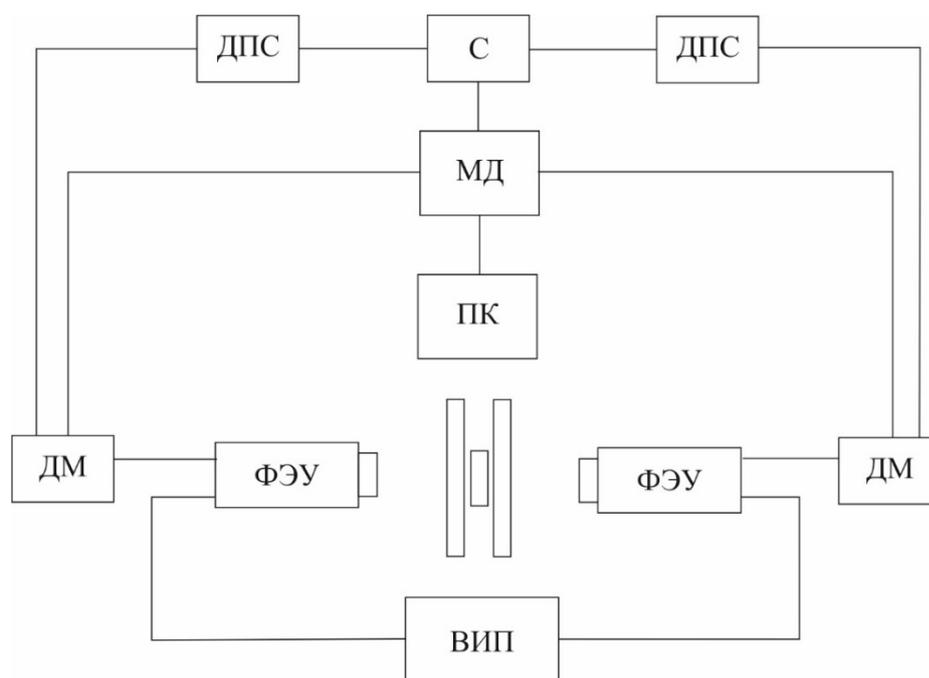


Рисунок 30. Структурная схема модуля спектрометрии по времени жизни позитронов с системой внешней синхронизации: ФЭУ – фотоэлектронные умножители, ВИП – высоковольтный источник питания, ДМ – делитель мощности, ДПС – дискриминатор постоянной составляющей, С – сумматор, МД – многоканальный дигитайзер, ПК – персональный компьютер

Сигналы с двух сцинтилляционных детекторов (СД) поступают на делители мощности (ДМ) и разделяются на два сигнала, с отношением амплитуд $\sqrt{2}$. Сигнал с большей амплитудой подается прямо на дигитайзер для последующей записи в память персонального компьютера, при появлении управляющего импульса на входе внешнего триггера от системы внешней синхронизации. Сигнал с меньшей амплитудой подается на интегральный ДПС для предварительной амплитудной селекции. Порог дискриминации устанавливается на уровень, соответствующий энергии γ -квантов примерно 480 кэВ. На рисунке 31 представлен энергетический спектр зарегистрированных γ -квантов после проведения предварительной амплитудной селекции.

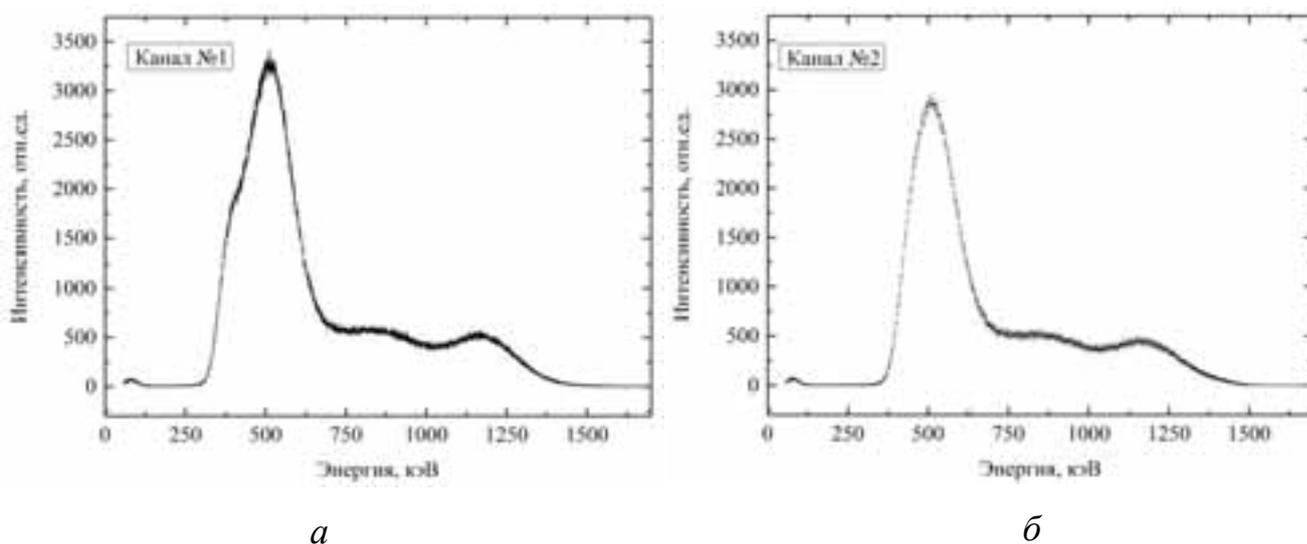


Рисунок 31. Спектр зарегистрированных γ -квантов после проведения предварительной амплитудной селекции

Порог дискриминации выбирается для устранения влияния низкоэнергетических импульсов, сопровождающих процесс распада ^{44}Ti . Далее сигналы с двух дискриминаторов поступают на сумматор, откуда сформированный управляющий импульс попадает на вход внешнего триггера дигитайзера. Порог внешней синхронизации устанавливается с помощью программного обеспечения таким образом, чтобы отсеивались сигналы с суммарной амплитудой меньше чем

500 мВ. Последующий сбор данных и обработка идентичны используемым в полностью цифровой схеме (рисунок 29) [65].

Для определения операционного временного разрешения модуля ВРАП и оценки корректности проводимых измерений использованы калибровочные образцы (Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Pb). Для каждого материала были набраны 3 временных спектра со статистикой $(1 \div 3) \cdot 10^6$. Обработка временных спектров осуществлялась с помощью специализированного программного обеспечения LT10. Спектры были обработаны с помощью мультиэкспоненциальной модели, использовались четыре временные компоненты $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и соответствующие им интенсивности I_1, I_2, I_3, I_4 . Поскольку временной спектр представляет собой свертку функции разрешения спектрометра и суперпозиции экспоненциальных составляющих, операционное временное разрешение установки определялось по ширине на полувысоте (FWHM) функции разрешения спектрометра.

Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в различных материалах для прямого и обратного режимов работы спектрометра представлены на рисунке 32.

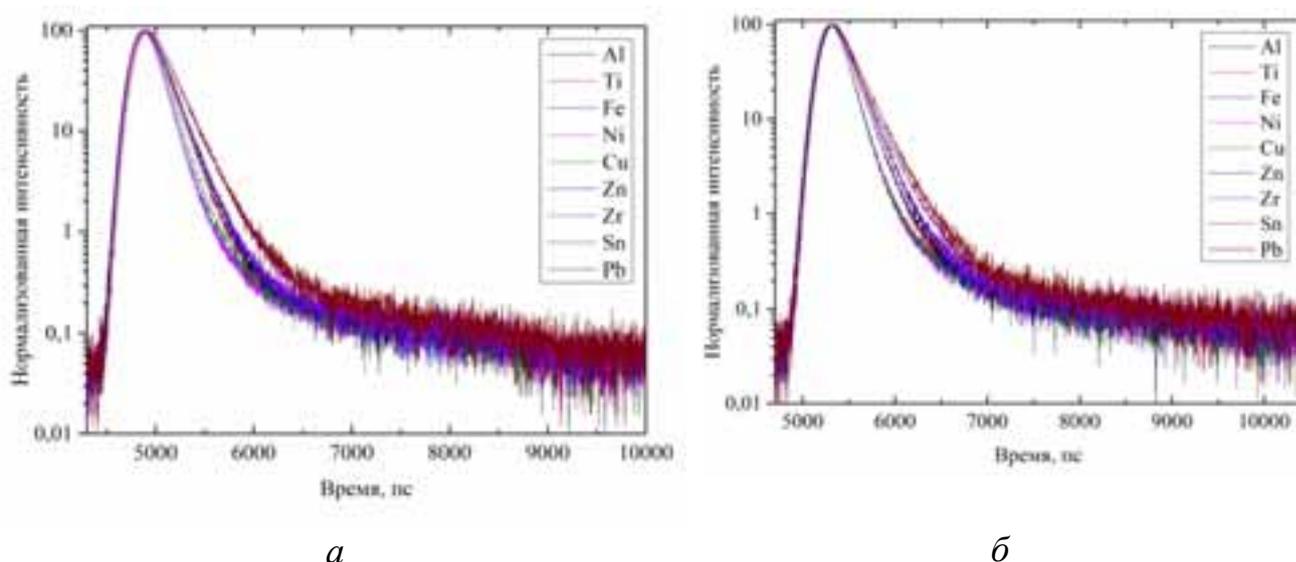


Рисунок 32. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в различных материалах для прямого (а) и обратного (б) режимов работы спектрометра

Результаты обработки временных спектров представлены в таблицах 3–5.

Таблица 3. Временные компоненты аннигиляции позитронов в различных материалах для прямого и обратного режимов работы спектрометра

Материал	Режим				Время жизни, ± 1 пс [96]
	Прямой		Обратный		
	$\tau_1 \pm 1$ пс	$\chi^2/N \pm 0,01$	$\tau_1 \pm 1$ пс	$\chi^2/N \pm 0,01$	
Al	163	1,05	163	1,04	165
Ti	149	1,05	147	0,99	150
Fe	106	1,02	107	1,05	111
Ni	103	1,08	102	1,02	109
Cu	115	1,08	116	0,97	120
Zn	148	1,08	149	1,02	153
Zr	163	1,07	163	1,09	164
Sn	196	1,00	199	1,04	200
Pb	208	1,03	208	0,95	204

Таблица 4. Значения временные компонент аннигиляции позитронов в источнике для различных материалов (τ_1, τ_2, τ_3 в пс, I_1, I_2, I_3 в %) для прямого и обратного режимов работы спектрометра

Материал	Режим													
	Прямой							Обратный						
	τ_1	I_1	τ_2	I_2	τ_3	I_3	Вклад, %	τ_1	I_1	τ_2	I_2	τ_3	I_3	Вклад, %
Al	149	69,5	302	22,9	1980	7,6	20,8	149	78,5	427	15,3	2720	6,2	21,7
Fe							23,2							24,0
Ni							23,2							23,6
Cu							24,3							24,6
Zn							23,1							23,6
Zr							25,1							25,8
Sn							27,1							27,9
Pb							30,3							30,3

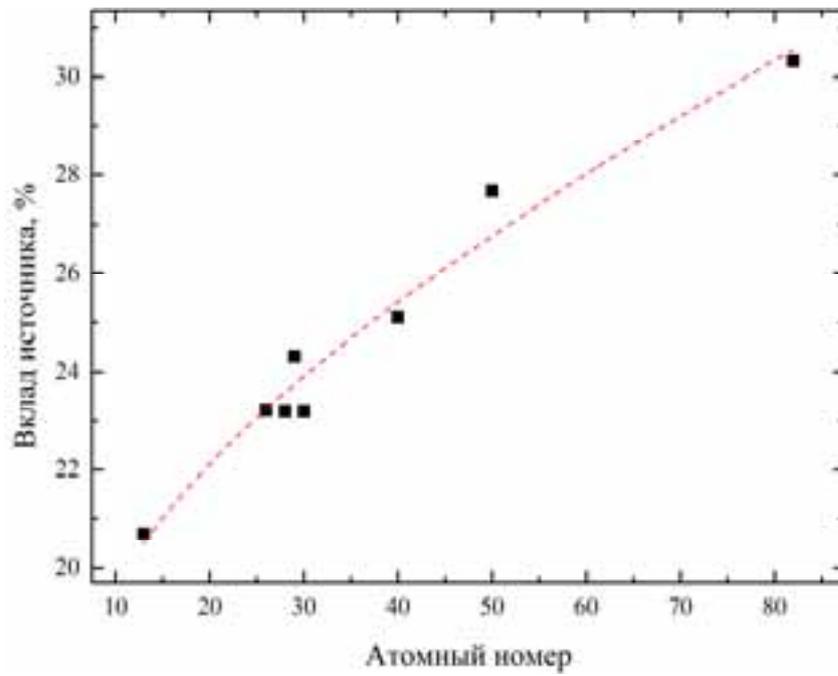
Функция разрешения состоит из двух гауссиан (FWHM1 и FWHM2), соотношение интенсивностей между которыми составляет 50 %. Таким образом, суммарное разрешение (FWHM) определяется как $FWHM = FWHM1*0,5 + FWHM2*0,5$ и характеризует операционное временное разрешение спектрометра для различных режимов работы.

Таблица 5. Значения компонент временного разрешения для различных материалов для прямого и обратного режимов работы спектрометра (FWHM1, FWHM2, FWHM в пс)

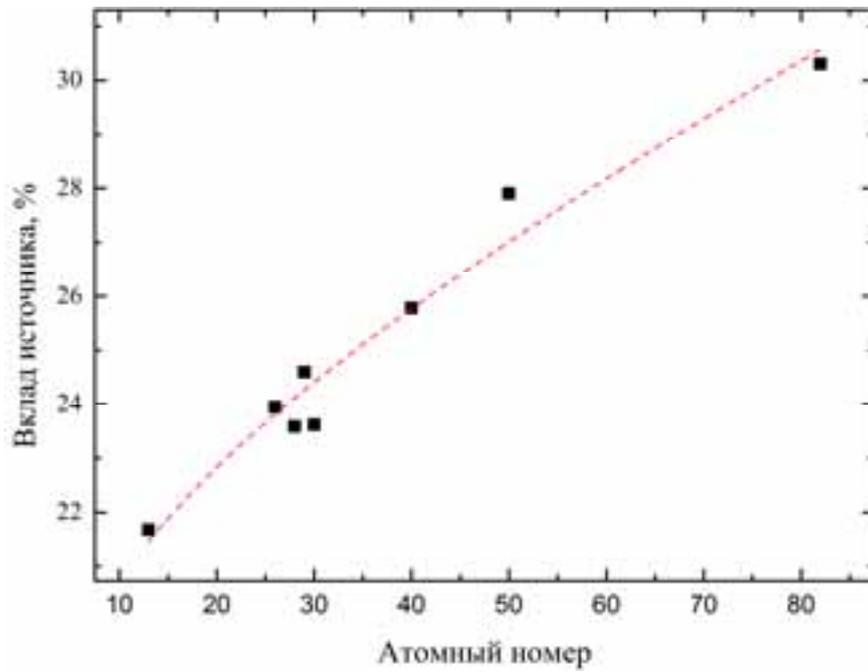
Материал	Режим							
	Прямой				Обратный			
	FWHM1	FWHM2	Интен- ть, %	FWHM	FWHM1	FWHM2	Интен- ть, %	FWHM
Al	133	224	50	179	139	204	50	172
Fe	132	185		159	143	191		167
Ni	129	197		163	149	204		177
Cu	137	206		172	142	192		167
Zn	130	219		175	138	205		172
Zr	126	202		164	129	186		158
Sn	130	232		181	131	205		168
Pb	130	214		172	147	207		177

Установлено, что временные компоненты, полученные для двух режимов, хорошо согласуются с теоретическими и экспериментальными данными. С ростом зарядового числа Z (от ^{13}Al к ^{82}Pb) увеличивается вклад источника с 20 до 30 %. Прецизионно установлены компоненты аннигиляции позитронов в источнике для прямого и обратного режимов, которые составили $\tau_1 = 149 \pm 1$ пс (69,5 %), $\tau_2 = 302 \pm 1$ пс (22,9 %), $\tau_3 = 1980 \pm 10$ пс (7,6 %) и $\tau_1 = 149 \pm 1$ пс (78,5 %), $\tau_2 = 427 \pm 1$ пс (15,3 %), $\tau_3 = 2780 \pm 10$ пс (6,2 %), соответственно.

Проведена аппроксимация вклада источника по формуле (23), результаты представлены на рисунке 33.



a



б

Рисунок 33. Аппроксимация зависимости вклада источника ^{44}Ti (0,91 МБк) от Z для прямого (а) и обратного (б) режимов работы спектрометра

Параметры аппроксимации представлены в таблице 6.

Таблица 6. Параметры аппроксимации вклада источника ^{44}Ti (0,91 МБк) от Z для прямого и обратного режимов работы спектрометра

Параметры аппроксимации	Прямой	Обратный
A	2,4	1,9
B	0,08	0,08
C	13	16

Постоянные части аннигиляции позитронов в источнике для прямого и обратного режимов несколько отличаются и составляют ~ 13 и 16% , соответственно.

Модернизация и настройка модуля спектрометрии по времени жизни позитронов позволили повысить временное разрешение на 70% , среднее временное разрешения с использование источника позитронов ^{44}Ti с активностью $0,91$ МБк для прямого и обратного режимов составило $\sim 170 \pm 7$ пс. Скорость сбора для различных материалов существенно отличается, среднее значение составило 90 ± 30 соб./с. Поскольку анализ спектров в прямом и обратном режимах дает близкие результаты, спектры, набранные в этих двух режимах, можно обрабатывать в одной серии. Таким образом, за один сбор сигналов будет формироваться два временных спектра.

Достигнутое временное разрешение позволит эффективно разделять временные компоненты, соответствующие аннигиляции позитронов в дислокациях и водород-вакансионных комплексах в системах «металл-водород».

3.2.2. Модуль спектрометрии совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии

Для модуля спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии характерно существенное снижение скорости счета, при использовании схемы совпадений скорость уменьшается с 320 до 30 соб./с. Для набора спектра СДУАЛ со статистикой $4 \cdot 10^7$ требовалось до 10 дней, что существенным образом

снижало эффективность применения данной методики для исследования и контроля дефектов в системах «металл-водород».

Для реализации системы ВС для модуля совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии были использованы два одноканальных анализатора импульсов модели Fast ComTech SCA 103, два формирующих усилителя псевдо-гауссовой формы импульсов и схема совпадений модели Canberra 2040. На рисунке 34 представлена схема модуля совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии с системой внешней синхронизации.

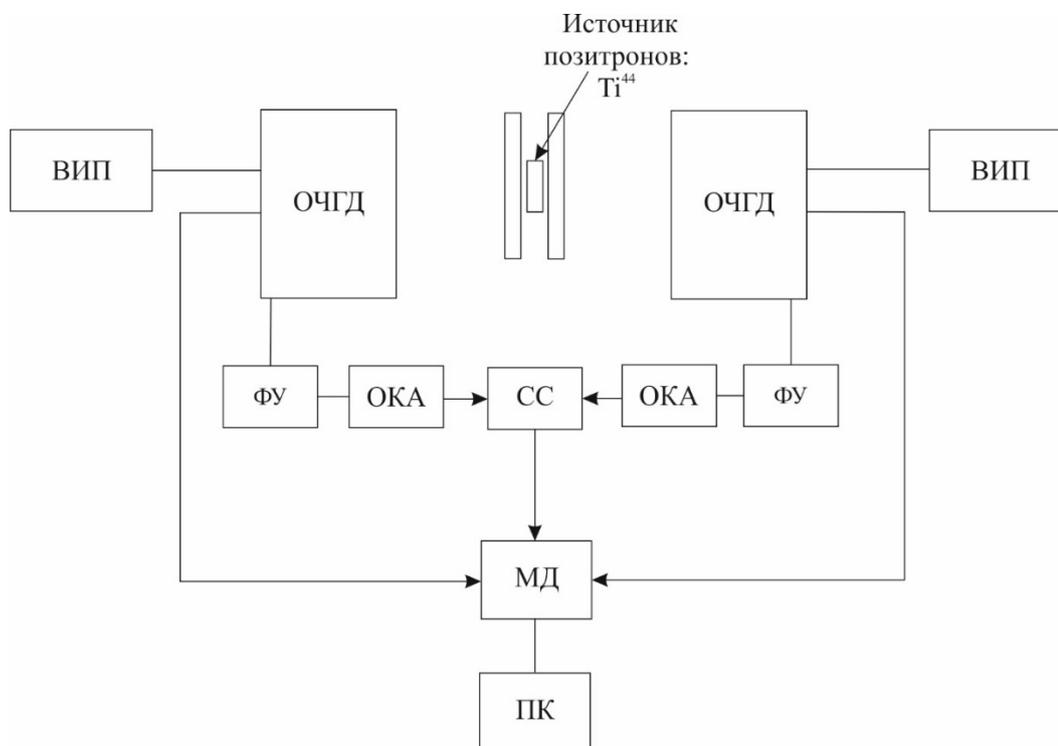
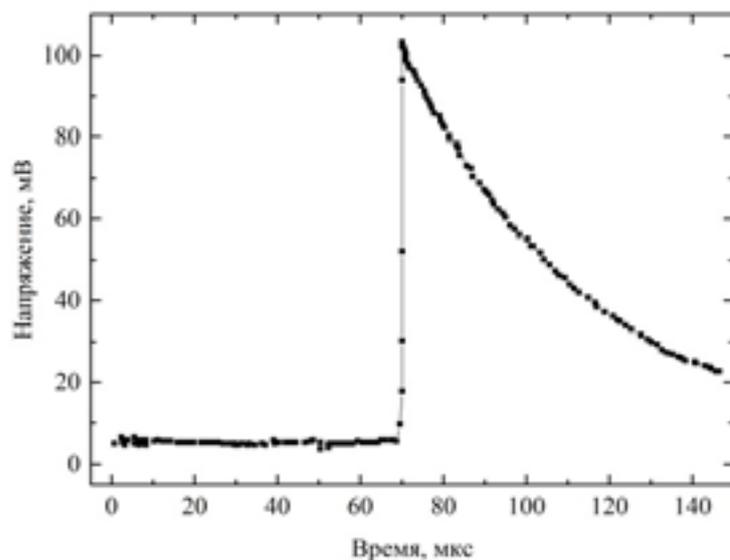


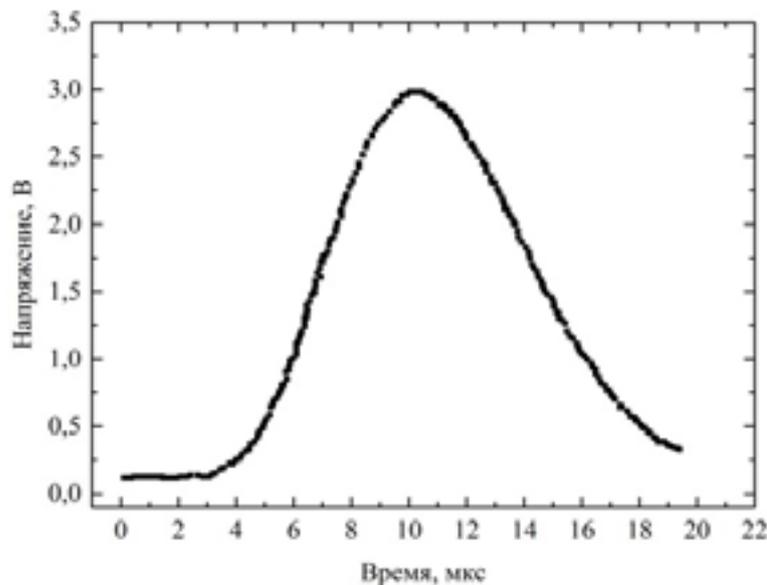
Рисунок 34. Схема модуля совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии с системой внешней синхронизации:

ВИП – высоковольтный источник питания, ОЧГД – детектор на основе особо чистого германия, ФУ – формирующий усилитель, ОКА – одноканальный анализатор, СС – схема совпадений, МД – многоканальный дигитайзер, ПК – персональный компьютер

Полупроводниковый детектор генерирует два параллельных сигнала для получения энергетической (Energy) и временной информации (Timing). Энергетический сигнал поступает непосредственно на дигитайзер, временной через формирующий усилитель (усиление и придание сигналу псевдогауссовой формы) поступает на одноканальный анализатор импульсов (ОКА). На рисунке 35 представлены формы сигналов до и после формирующего усилителя.



a

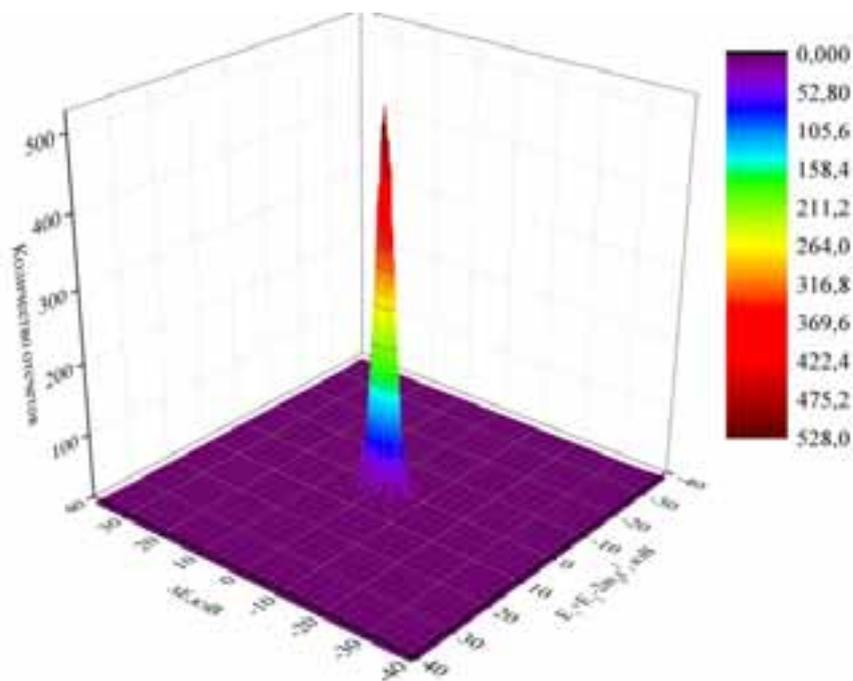


б

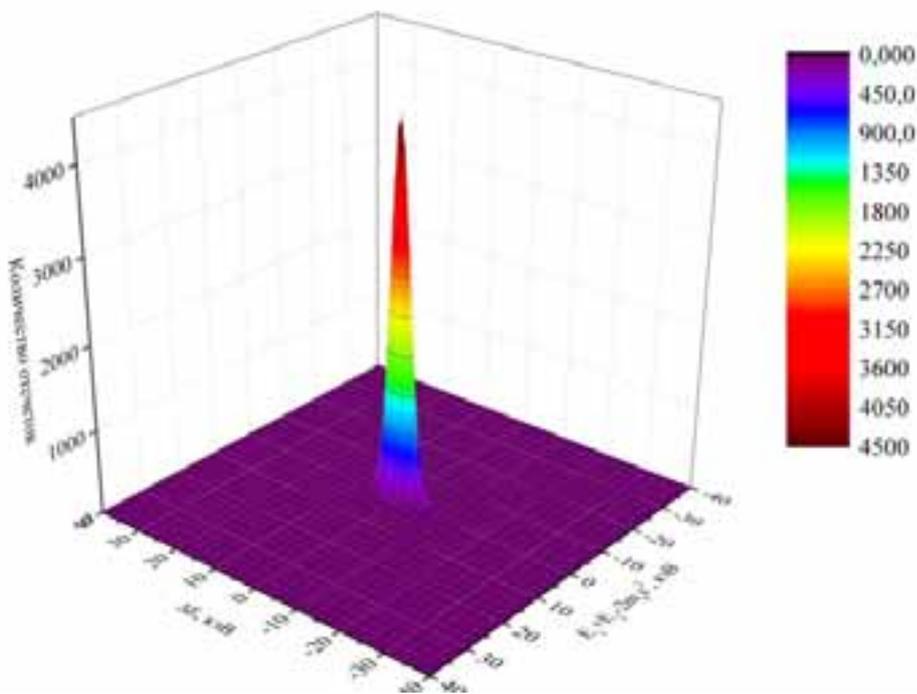
Рисунок 35. Форма сигналов с полупроводниковых детекторов до (а) и после (б) формирующего усилителя

Модифицированный сигнал поступает на одноканальный анализатор импульсов (ОКА), для предварительной амплитудной селекции. Уровень нижнего порога дискриминации соответствует гамма квантам с энергией $E_{low}=480$ кэВ, уровень верхнего порога дискриминации соответствует гамма квантам с энергией $E_{up}=540$ кэВ. Далее сформированные импульсы поступают на вход схемы совпадений. Управляющий импульс, сформированный в схеме совпадений, попадает на вход внешнего триггера дигитайзера. Порог внешней синхронизации устанавливается с помощью программного обеспечения таким образом, чтобы отсеивались сигналы, зарегистрированные с временным интервалом больше разрешающего времени совпадения используемой схемы совпадений.

На рисунке 36 представлено сравнение 3D спектров импульсного распределения аннигиляции позитронов для двух конфигураций: без внешнего триггера и с внешним триггером.



а

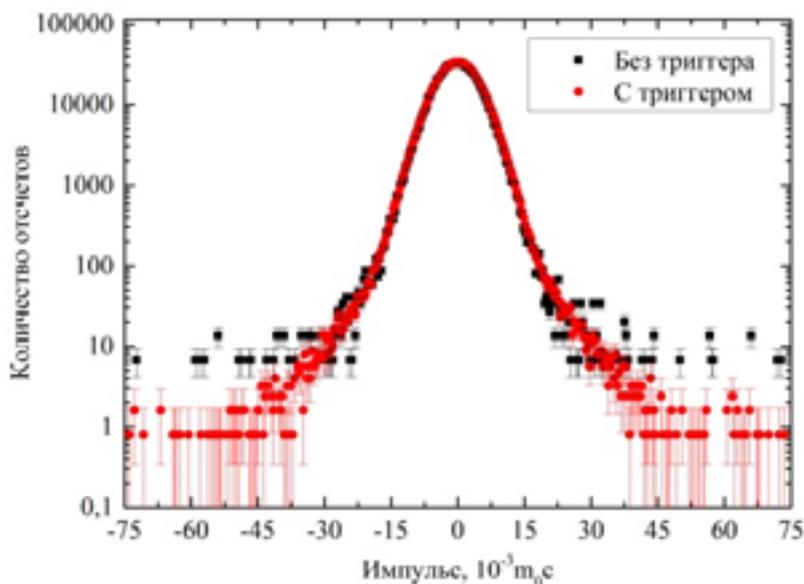


б

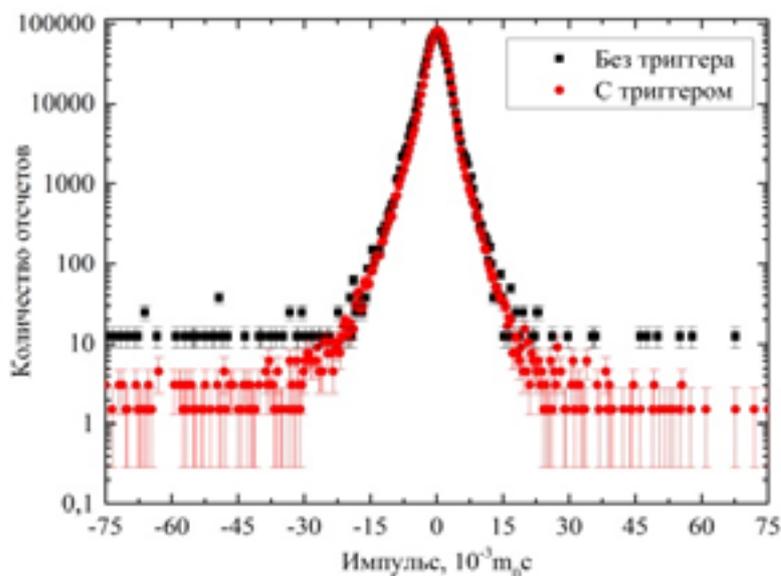
Рисунок 36. 3D спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов, набранных в различных конфигурациях: а) без внешнего триггера; б) с внешним триггером

Как видно из графиков, за один и тот же период времени при использовании схемы совпадений было набрано в 9 раз больше событий в спектр, чем в стандартной схеме.

Для дальнейшего сравнения были использованы сечения по плоскостям ОХ, характеризующее доплеровское уширение и сечение ОУ, характеризующее разрешение.



а



б

Рисунок 37. Сечения спектров импульсного распределение аннигиляции позитронов: а) по плоскости ОХ; б) по плоскости ОУ

Как видно из рисунка 37, применение внешнего триггера позволило снизить вклад фона примерно на один порядок и повысить эффективность сбора сигналов.

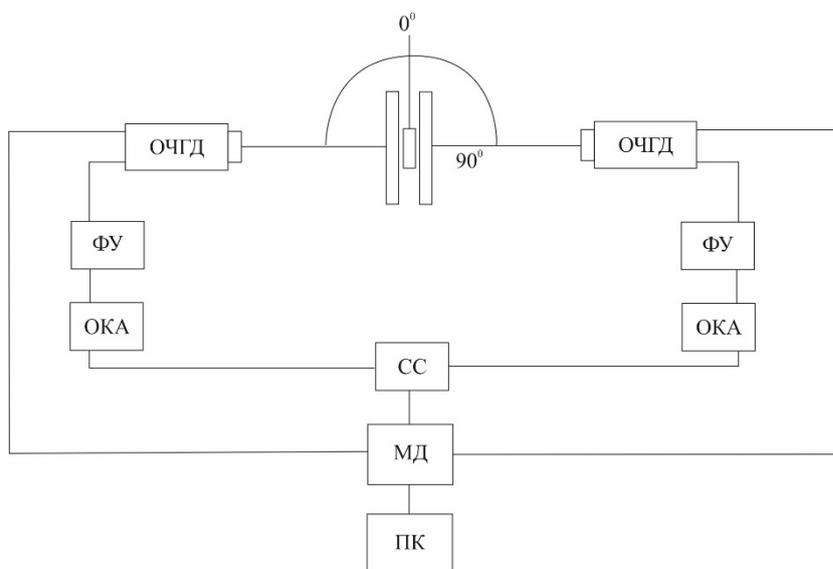
Оценка разрешения спектрометров совпадающего доплеровского уширения аннигиляционной линии w_{CDV} осуществлялась путем измерения половины ширины на полувысоте сечения ОУ [98]. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. Результаты расчета энергетического разрешения спектрометрического модуля СДУАЛ в различных конфигурациях

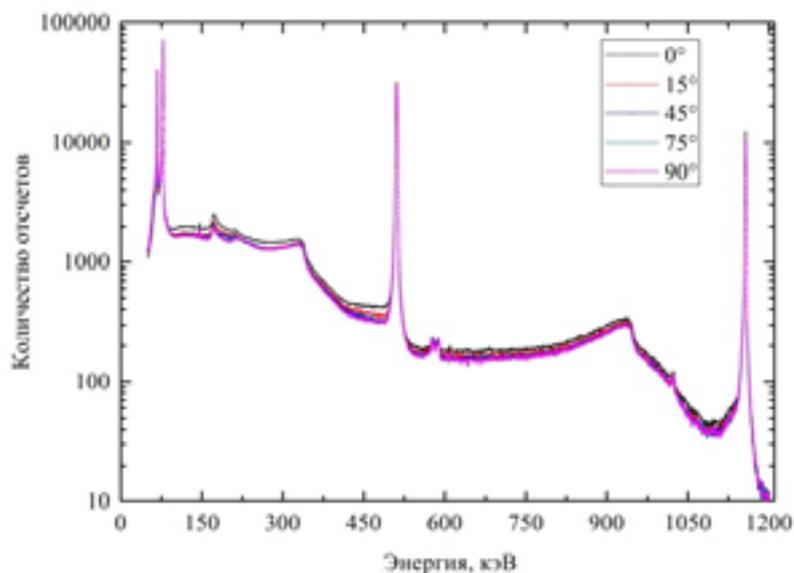
Конфигурация	ДУАЛ, кэВ		СДУАЛ, кэВ
	Детектор 1	Детектор 2	
Без триггера	$1,830 \pm 0,004$	$1,848 \pm 0,005$	$0,957 \pm 0,002$
С триггером	$1,800 \pm 0,003$	$1,836 \pm 0,006$	$1,100 \pm 0,005$

Применение системы внешней синхронизации позволяет существенно повысить эффективность сбора сигналов, при этом разрешение спектрометра снижается на 15 %.

Далее проведена оптимизация геометрии эксперимента в одноканальном режиме, схема опыта представлена на рисунке 38.



а



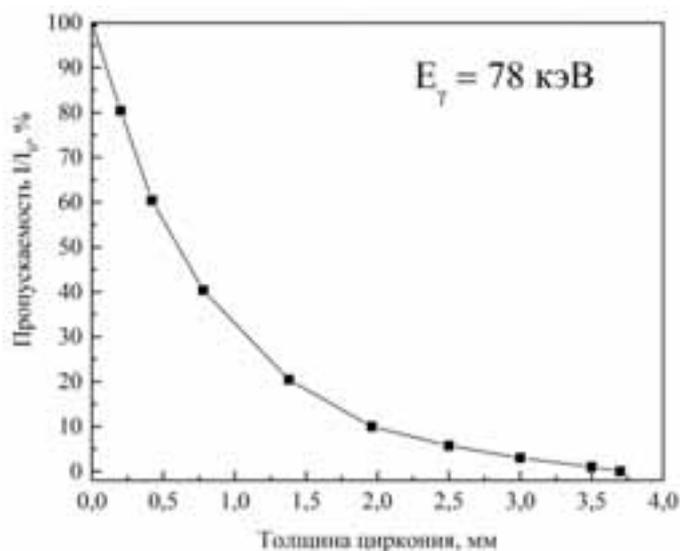
б

Рисунок 38. Схема оптимизации по углу (а), где ОЧГД – детектор на основе особо чистого германия, ФУ – формирующий усилитель, ОКА – одноканальный анализатор, СС – схема совпадений, МД – многоканальный дигитайзер, ПК – персональный компьютер; Энергетический спектр распада ^{44}Ti детектора E_1 в зависимости от угла между источником и осью детектора (б)

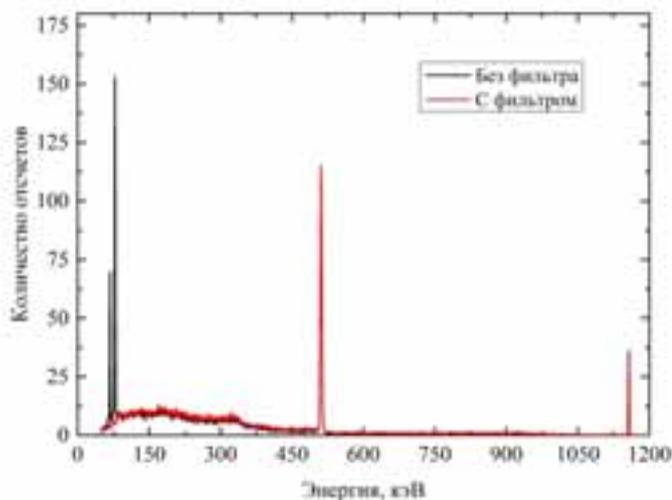
Изменение угла от 90 до 0° приводит к повышению скорости счета детектора (до 1550 сигн./с) и разрешения (до 2,23 кэВ) на 5 и 3 %, соответственно.

Как видно из рисунка 38, в спектре распада присутствуют интенсивные гамма линии 67 и 78 кэВ, которые приводят к снижению эффективности обработки из-за большого количества нагроможденных импульсов (pile-up эффект).

Для снижения данного эффекта применен циркониевый фильтр толщиной 4 мм, полностью поглощающий низкоэнергетические кванты и практически не оказывающий влияние на линии 0,511 кэВ и 1,157 кэВ (рисунок 39).



а



б

Рисунок 39. Изменение пропускания квантов с энергией 78 кэВ в зависимости от толщины циркониевого фильтра (а). Энергетический спектр распада ^{44}Ti до и после применения фильтра (б)

Применение циркониевого фильтра позволило существенным образом повысить количество полезных событий в спектрах (с 45 до 70 %).

Далее проведена оптимизация скорости счета модуля совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии в зависимости от расстояния между детекторами. Расстояние между детекторами изменялось от 10 до 20 см. Результаты представлены на рисунке 40.

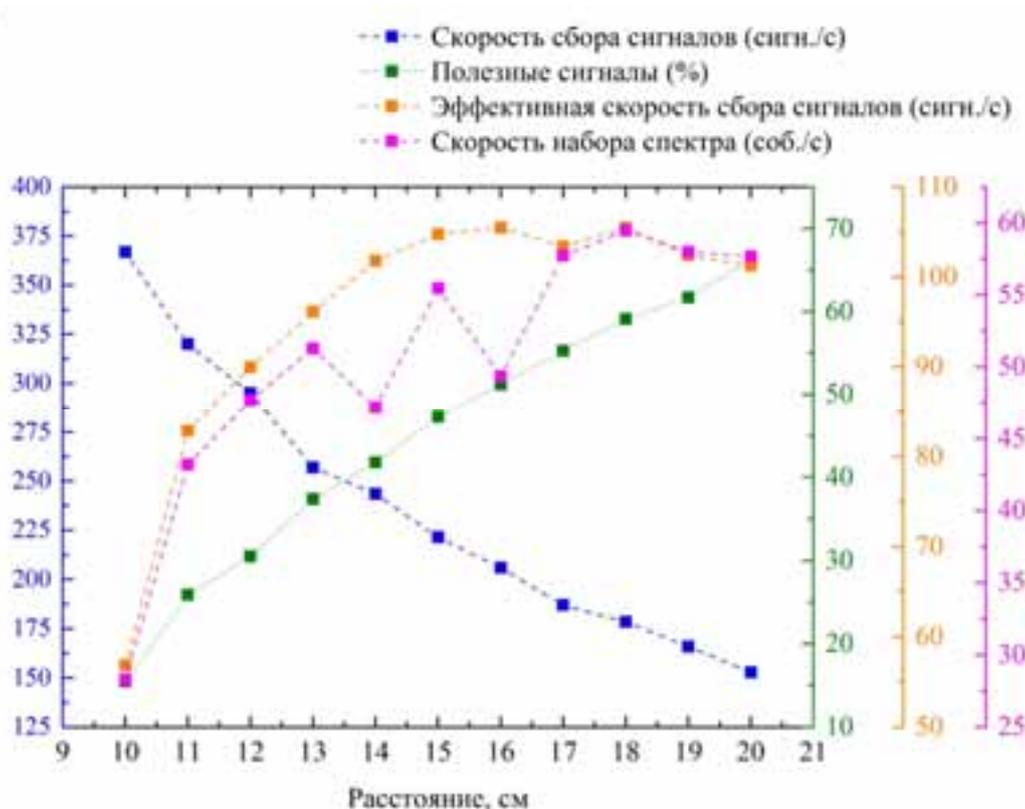


Рисунок 40. Зависимость параметров сбора сигналов модуля СДУАЛ от расстояния между детекторами

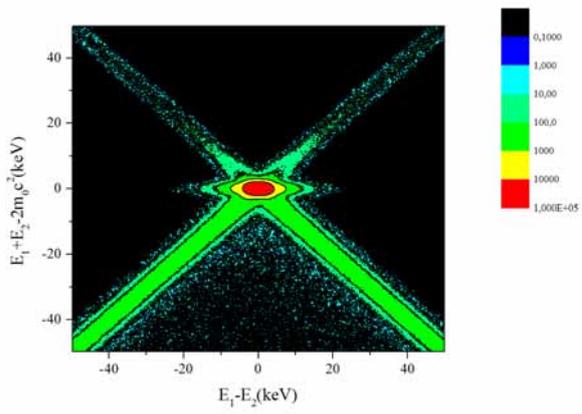
Из графика видно, что максимальная эффективная скорость сбора сигналов наблюдается при расстоянии между детекторами равном 18 см. Полученное значение скорости сбора спектра СДУАЛ более чем в два раза превышает исходное значение.

Проведено исследование зависимости числа событий в спектре от количества набранных сессий (параметр `sessions` управляющего пакета `Dasqin`), результаты представлены в таблице 8.

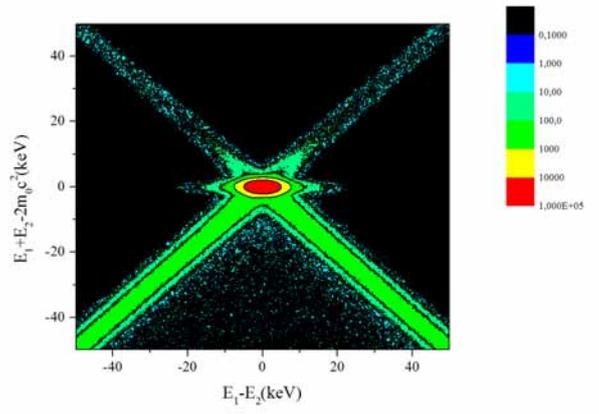
Таблица 8. Зависимость количества событий в спектрах от количества набранных сессий

Количество сессий	Количество событий в спектрах
10	$5,18 \cdot 10^5$
50	$2,70 \cdot 10^6$
100	$5,38 \cdot 10^6$
200	$1,05 \cdot 10^7$
207	$1,16 \cdot 10^7$
288	$1,49 \cdot 10^7$
300	$1,62 \cdot 10^7$
315	$1,63 \cdot 10^7$
329	$1,80 \cdot 10^7$
356	$1,84 \cdot 10^7$
385	$4,08 \cdot 10^7$
400	$4,08 \cdot 10^7$

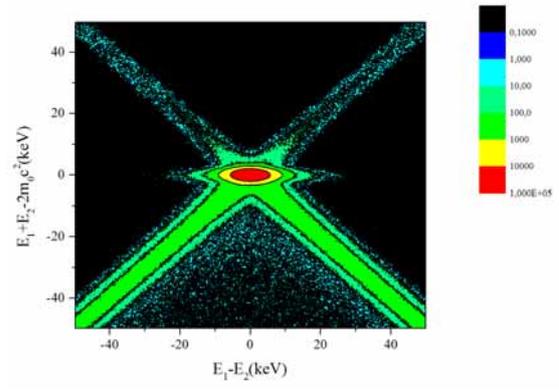
Как видно из таблицы 8, зависимость линейна при $N \in [10; 356]$, однако уже при $N=385$ количество событий резко увеличивается в 2,2 раза. Исходя из этого, дальнейший набор спектров для эталонных образцов проводился при $N=400$. Двумерные спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов со статистикой $\sim 4 \cdot 10^7$ для различных металлов представлены на рисунке 41.



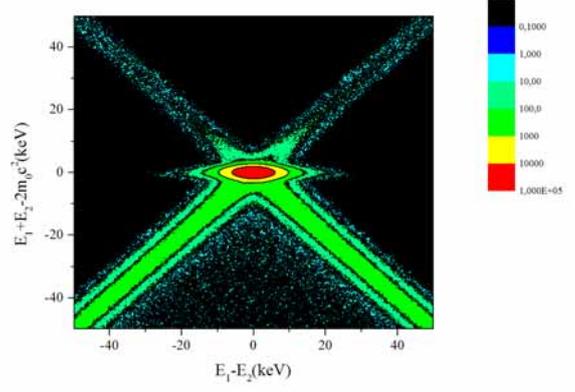
a



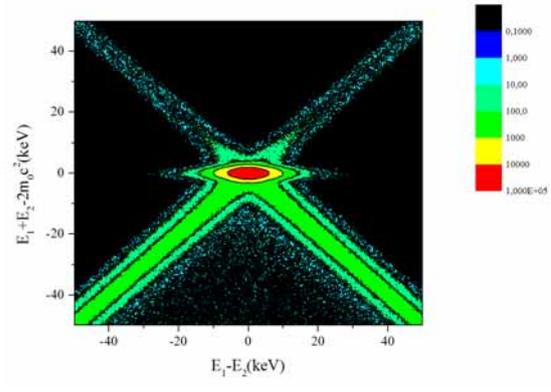
б



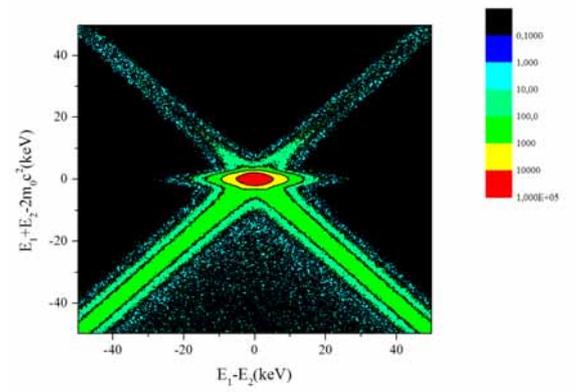
в



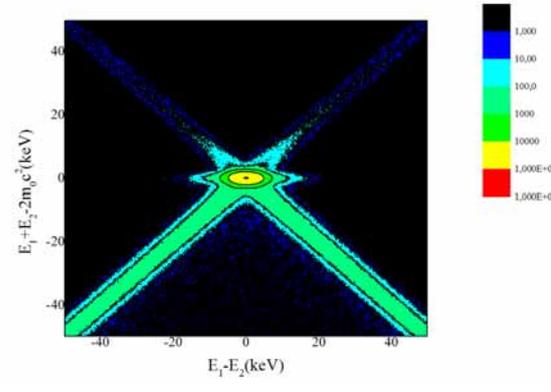
z



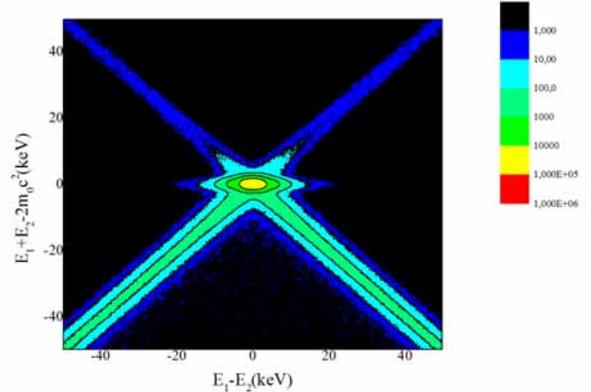
д



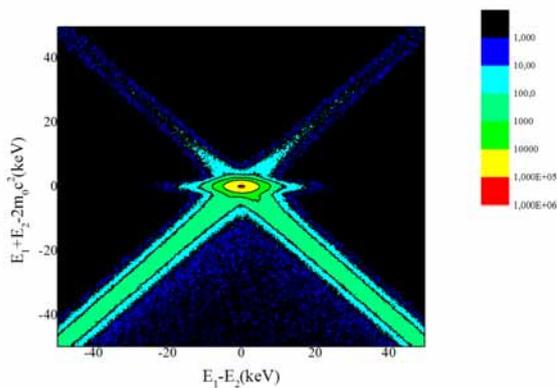
e



ë



ж



з

Рисунок 41. Двумерные спектры импульсного распределения аннигиляции позитронов в различных материалах Al (а), Ti (б), Fe (в), Ni (г), Cu (д), Zn (е), Zr (ё), Sn (ж), Pb (з)

Используя данные распределения (сечение ОХ), были построены относительные кривые. Относительными кривыми называются кривые отношения спектров исследуемых образцов к спектру референсного образца, обычно эталонного или бездефектного. Таким образом, уравнение кривых отношения изображается как $R(E) = N(E)/N_0(E)$, где $N(E)$ спектр исследуемого образца, а $N_0(E)$ спектр исходного образца.

На рисунке 42 представлены относительные кривые к Al для всех калибровочных образцов (Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Pb).

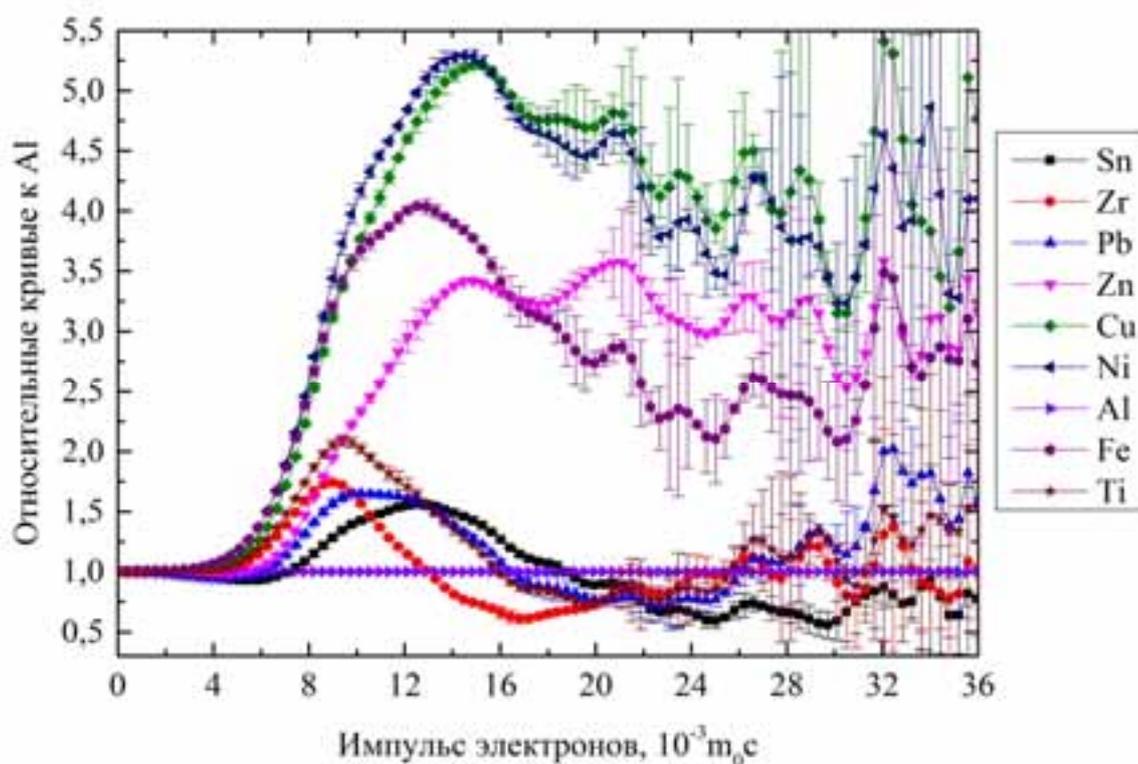


Рисунок 42. Относительные кривые к Al импульсного распределения аннигиляции позитронов для разных химических элементов

Для большинства материалов зона импульсов от 0 до $10 \times 10^{-3} m_0 c$ главным образом отвечает за аннигиляцию позитронов с валентными электронами, в диапазоне от $10 \times 10^{-3} m_0 c$ до $30 \times 10^{-3} m_0 c$ происходит аннигиляция с валентными и полуостовными электронами, область импульсов свыше $30 \times 10^{-3} m_0 c$ — с остовными, данная часть спектра называется высокоимпульсной и характеризует химическое окружение в месте аннигиляции [99].

Для переходных металлов IV группы характерен хорошо различимый пик в области выше $10 \times 10^{-3} m_0 c$, интенсивность которого увеличивается от Ti к Cu. Относительные кривые для Cu и Ni имеют одинаковое значение в максимуме и отличаются в области от $15 \times 10^{-3} m_0 c$ до $30 \times 10^{-3} m_0 c$, линия Cu лежит несколько выше. Кроме того, положение пика элементов в этой серии постепенно сдвигается в сторону более высоких значений импульсов. Теоретические расчеты для Cu, Ni, Fe показывают, что область $(15 \div 40) 10^{-3} m_0 c$ соответствует преимущественно аннигиляции позитронов на электронах 3d оболочки [100, 101].

С другой стороны, в Cu $3p$ электроны оказывают основное влияние выше $40 \cdot 10^{-3} m_0 c$. Таким образом, можно заключить, что увеличение интенсивности пиков в области $(10 \div 25) 10^{-3} m_0 c$ в переходных металлах связано с увеличением вероятности аннигиляции с $3d$ электронами, поскольку Ti, Fe, Ni, Cu имеют 2, 6, 8, 10 электронов на $3d$ орбитали, соответственно. Уширение пиков от Fe до Cu, вероятно, связано с увеличением вклада более локализованных $3p$ электронов [102].

Для циркония также характерно два пика: узкий пик в области $(10 \div 12) 10^{-3} m_0 c$ и широкий от $20 \times 10^{-3} m_0 c$ до $40 \times 10^{-3} m_0 c$ от аннигиляции позитронов на $4d$ и $4p$ электронах. Согласно расчетам, основной вклад от аннигиляции на основных электронах для Sn вносят $4d$ электроны [100], что приводит к формированию ярко выраженного пика. Относительная кривая Pb сходна с кривой для Sn, аннигиляция происходит в основном на $5d$ -электронах (Sn и Pb имеют заполненные $4d$ и $5d$ орбитали и 4 валентных электрона $5s^2 p^2$ и $6s^2 p^2$, соответственно) [102].

В таблице 9 представлены полученные результаты по скоростям сбора сигналов и набора спектров для различных материалов. Стоит отметить, что скорость сбора зависит не только от Z (атомный номер) материала, но и от геометрических размеров образцов, в особенности, от толщины.

Таблица 9. Скорость набора спектров СДУАЛ для различных материалов

Металл	Атомный номер	Скорость сбора сигналов, (сиг./с)	Скорость набора спектра, (соб./с)	Разрешение, кэВ
Al	13	151	127	1,10
Ti	22	161	135	1,12
Fe	26	143	120	1,12
Ni	28	137	115	1,13
Cu	29	160	134	1,14
Zn	30	138	116	1,14
Zr	40	129	108	1,17
Sn	50	112	94	1,19
Pb	82	108	91	1,20

Средняя скорость набора спектров и разрешение для всех материалов составили 116 ± 15 соб./с и $1,16 \pm 0,03$ кэВ, соответственно. Таким образом, проведённый комплекс мер позволил повысить скорость набора спектров модуля СДУАЛ в 3,7 раза, при ухудшении разрешения на 18 % по сравнению с первоначальной конфигурацией.

3.3. Выводы по главе 3

1. Разработан аналоговый спектрометр временного распределения аннигиляции позитронов на основе время-амплитудного преобразователя со следующими техническими характеристиками с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Tl с активностью 0,91 МБк.

- временная константа $2,54 \pm 0,09$ пс/канал;
- операционное временное разрешение 260 ± 2 пс;
- средняя скорость счета $\sim 200 \pm 20$ соб./с.

2. Разработан аналоговый спектрометр временного распределения аннигиляции позитронов на основе время-цифрового преобразователя со следующими техническими характеристиками с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Tl с активностью 2,5 МБк:

- временная константа $6,18 \pm 0,09$ пс/канал;
- операционное временное разрешение 236 ± 5 пс;
- средняя скорость счета $\sim 100 \pm 20$ соб./с.

3. Разработана схема внешней синхронизации для цифрового модуля спектрометрии временного распределения аннигиляции позитронов.

4. Разработана схема внешней синхронизации для цифрового модуля спектрометрии совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии.

5. Применение схемы внешней синхронизации позволило повысить временное разрешение модуля ВРАП на 70 %, среднее временное разрешение с использованием источника позитронов ^{44}Tl с активностью 0,91 МБк для прямого и обратного режимов практически не отличается.

6. Применение системы внешней синхронизации для модуля СДУАЛ позволило повысить эффективность сбора сигналов в 9 раз, при этом энергетическое разрешение модуля снижается на 15 %.

7. Применение циркониевого фильтра толщиной 4 мм позволяет увеличить количество полезных событий в спектрах на 25% за счет поглощения низкоэнергетических квантов от распада ^{44}Tl .

8. Оптимизация управляющих параметров и расстояния между детекторами увеличивает эффективную скорость набора спектра СДУАЛ в 3,7 раза.

9. Разработан гибридный цифровой комплекс позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации на основе модулей спектрометрии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии, обладающий следующими техническими характеристиками с использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Tl с активностью 0,91 МБк:

- временное разрешение цифрового модуля ВРАП составляет 170 ± 7 пс, скорость счета (90 ± 30) соб./с
- энергетическое разрешение модуля СДУАЛ составляет $(1,16 \pm 0,03)$ кэВ, скорость счета (116 ± 15) соб./с.

4. ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМАХ ТИТАН-ВОДОРОД И ЦИРКОНИЙ-ВОДОРОД

Титан и сплавы на его основе нашли широкое применение в медицине [103], химической [104] и нефтегазовой промышленности [105], а также в авиапромышленности [106–109]. Изделия из титановых сплавов имеют малый вес, высокую удельную прочность, трещиностойкость, коррозионную стойкость. В авиапромышленности из титановых сплавов изготавливают изделия сложной пространственной формы, ответственные высоконагруженные узлы и агрегаты, части двигателя самолетов [110]. В ряде технологических операций при изготовлении изделий из титана, а также при их эксплуатации в агрессивных средах происходит интенсивное проникновение и накопление водорода. Поглощенный титановыми сплавами водород, при определенных концентрациях, является причиной их охрупчивания и последующего разрушения [111–115]. На процессы поглощения водорода материалом существенное влияние оказывает структурно-фазовое состояние материала, условия эксплуатации (температура, действующие напряжения). В связи с этим, исследование закономерностей взаимодействия водорода с титановыми сплавами имеют не только фундаментальный, но и практический интерес.

Важным этапом подобных исследований является подготовка образцов с заданными концентрациями водорода как в объеме, так и в поверхностных слоях. Для этой цели применяются такие методы насыщения, как электролитическое наводороживание [116, 117], так и насыщение из газовой атмосферы по методу Сивертса [118–120]. При подготовке образцов с заданными концентрациями необходимо учитывать особенности накопления и распределения водорода при различных методах насыщения и различных режимах каждого из методов, так как особенности накопления и распределения водорода влияют на точность экспериментов.

При проникновении и накоплении водорода в титане водород может растворяться в решетке титана, образовывать гидриды или накапливаться на дефектах кристаллической структуры материала [121–123]. Для оценки состояния

водорода в металле широко используются такие методы как термодесорбционная спектроскопия (ТДС) и рентгеноструктурный анализ [124–126]. При проведении экспериментов по термодесорбционной спектроскопии необходимо учитывать влияние фазовых переходов в системе титан-водород при термическом воздействии, так как подобные переходы влияют на форму спектров ТДС [122, 127].

Диаграмма состояния системы титан-водород представлена на рисунке 43.

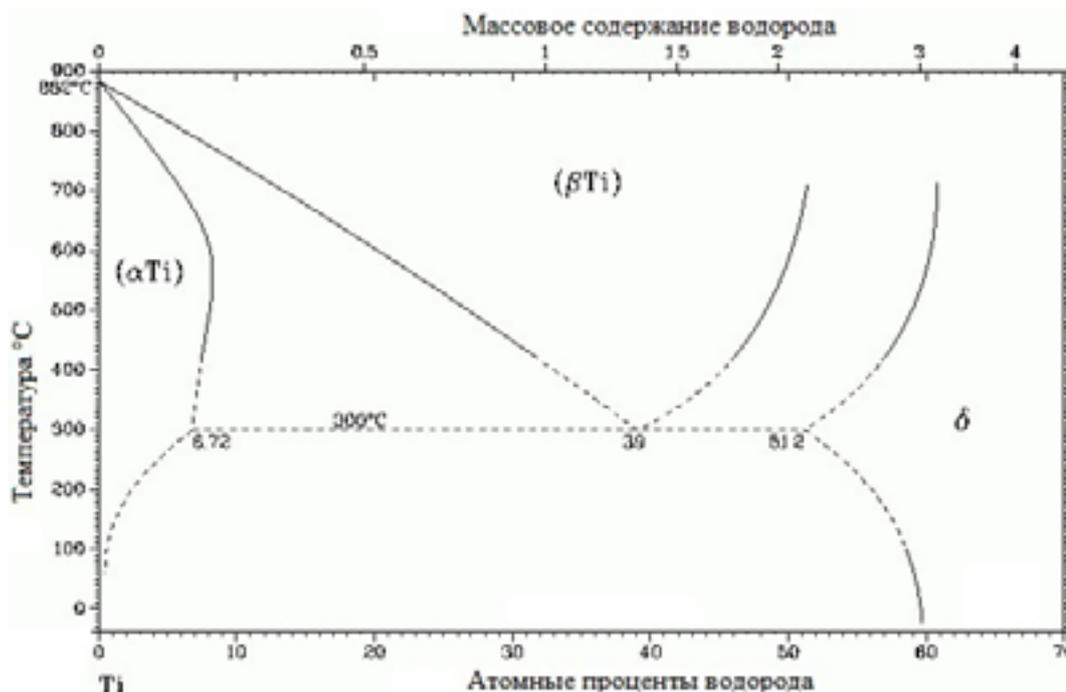


Рисунок 43. Диаграмма состояния системы титан-водород [128]

Поглощение водорода титаном сопровождается увеличением объема из-за меньшей плотности гидрида титана. Плотность титана при гидрировании линейно уменьшается от 4,506 до 4,27 г/см³ при увеличении содержания водорода от 0 до 40 ат. %. Плотность гидрида титана состава TiH_{1,63} составляет 3,912 г/см³, т. е. примерно на 13 % меньше плотности титана. Плотность гидрида состава TiH_{1,75} меньше плотности титана на 15,5 %. Гидрид титана может выделяться в виде пластинок вдоль определенных кристаллографических направлений, в виде компактных выделений той или иной формы внутри зерна, по границам зерен [129]. Характер выделения гидридов зависит от многих факторов: содержания водорода, величины зерна, температуры наводороживания, предшествующей термической

обработки титана, напряженного состояния металла в момент выделения гидридов, примесей и т. п. С увеличением общего содержания гидридов в титане увеличивается их тенденция к выделению в виде компактных выделений по границам зерен [130].

Циркониевые сплавы используются как оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ) в отечественных и зарубежных атомных энергетических реакторах [131–134], так как имеют низкое сечение захвата тепловых нейтронов, коррозионную стойкость, хорошие прочностные характеристики и сопротивление к радиационным повреждениям. В отечественном реакторостроении для изготовления оболочек ТВЭЛОВ применяются сплавы Zr1%Nb (Э110) и Zr1%Nb(1,1-1,3)%Sn(0,3-0,4)%Fe (Э635), за рубежом широкое применение нашли сплавы Zr1,5%Sn0,12%Fe0,1%Cr0,05%Ni0,13%O (Zircaloy-2) и Zr1,55%Sn0,22%Fe0,12%Cr0,12%O0,015%C0,01Si (Zircaloy-4). Одним из важных требований к циркониевым оболочкам ТВЭЛОВ является низкое поглощение водорода, так как поглощенный водород, при определенных концентрациях, является причиной их охрупчивания и последующего разрушения, вплоть до разгерметизации оболочки [135–137].

Уровень наводороживания циркониевых сплавов преимущественно зависит от температуры эксплуатации и интенсивности коррозии. Растворимость водорода в циркониевых сплавах при комнатной температуре не превышает $9 \cdot 10^{-6}$ масс.%, а при температуре эксплуатации (~ 385 °C) увеличивается до 0,02 масс.%. При превышении предела растворимости водорода в циркониевых сплавах происходит образование гидридных фаз, которые оказывают наибольший охрупчивающий эффект, так как гидриды обладают более низкой пластичностью, чем циркониевая матрица, и могут служить участками образования и развития трещин [66, 138, 139]. С образованием гидридов также связан особый механизм разрушения циркониевых сплавов – замедленное гидридное растрескивание [140–142].

Взаимодействие водорода с циркониевыми сплавами невозможно исключить по техническим условиям эксплуатации. Процессы проникновения и накопления водорода включают несколько стадий: физическая абсорбция молекул, накопление

молекул водорода на поверхности и их диссоциация, абсорбция атомов, перераспределение атомов водорода по объему, накопление водорода в растворенном виде и образование гидридов при превышении предела растворимости водорода при данных условиях [143].

В большинстве металлов происходит ионизация атомов водорода под действием потенциального поля металлов. В предельных случаях ионизация водорода приводит к образованию отрицательных или положительных ионов. При образовании отрицательно заряженных ионов происходит формирование химических соединений с ионным типом связи (LiH, KN и др.). При ионизации водорода до протона, протон входит в решетку металла и практически не нарушает ее. При этом тип решетки и металлические свойства материала сохраняются.

Взаимодействие водорода с цирконием не происходит с полной ионизацией водорода. Возникающие связи носят промежуточный характер, и атом находится в возбужденном или частично ионизированном состоянии [144]. Возбужденный и частично ионизированный атом водорода имеет размеры больше, чем протон, и при попадании в междоузлия кристаллической решетки деформирует ее [66, 67, 77, 79, 145].

Цирконий взаимодействует с водородом даже при очень низких температурах. Энергия активации взаимодействия циркония с водородом оказывается равной 17,6 ккал/г·атом (74 кДж/г·атом). Окисная пленка на поверхности металла может уменьшать скорость поглощения водорода цирконием. Замедляющее действие окисной пленки определяется не ее толщиной, а характером окисла. Тонкий окисный слой, образовавшийся при комнатной температуре, сильнее тормозит поглощение водорода цирконием, чем толстый слой, образовавшийся при высокой температуре.

На рисунке 44 приведена диаграмма состояния системы цирконий–водород. Водород увеличивает стабильность β -фазы, понижая температуру превращения $\beta \rightarrow \alpha$. Твердый раствор водорода в α -цирконии при комнатной температуре может содержать до 5–6 ат. % водорода. В диапазоне температур от 700 до 850 °С область существования α -фазы может расширяться примерно до 50 ат. %.

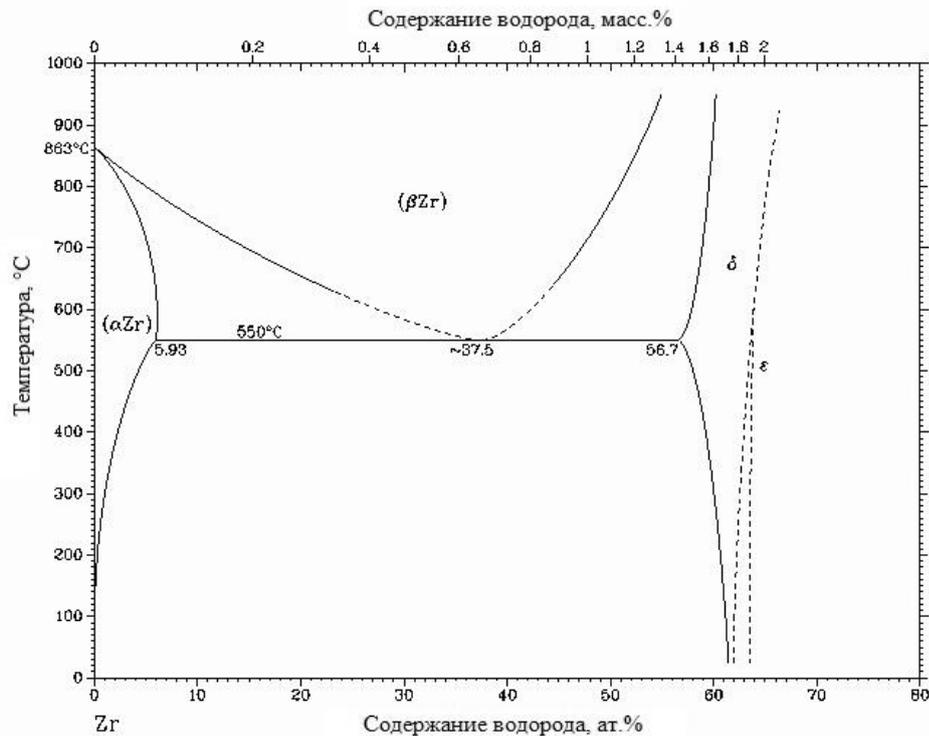


Рисунок 44. Фазовая диаграмма системы Zr-H [77]

Условия равновесного поглощения или выделения водорода цирконием определяются температурой и давлением. Скорость процесса наводороживания циркония на практике чаще всего определяется процессами, происходящими на границе газ-металл, так как скорость диффузии водорода в цирконии сравнительно велика. Исследованиями установлена зависимость поглощения водорода цирконием от характера обработки поверхности, предварительной термической обработки, наклепа металла, наличия и природы содержащихся в нем примесей, и особенно от характера поверхностных пленок на металле [145–147].

Большое влияние на кинетику поглощения водорода металлом оказывает качество его поверхности. Например, дистанционирующие решетки термоокисляются, оболочки ТВЭЛов анодируются, направляющие каналы и центральные трубы не подвергаются дополнительной обработке поверхности. Водород собирается в любых несплошностях и дефектах на поверхности. Чем больше дефектов (даже включая дефекты, допускаемые по ТУ: риски, отпечатки, царапины, наколы и т. п.), тем больше водорода проникает в металл. Под действием нейтронов и γ -излучения в теплоносителе образуются кислород и водород, а также

ряд короткоживущих радикалов, это оказывает большое влияние на коррозионную стойкость циркониевых материалов [148].

На наводороживание циркониевых сплавов влияют легирующие элементы, которые входят в их состав. Они могут влиять как по отдельности, так и в сочетании с другими элементами. Небольшое количество никеля заметно повышает его коррозионную стойкость, но при этом усиливается поглощение водорода. Добавление олова не оказывает существенного влияния, как на коррозионную стойкость, так и на поглощение водорода металлом. Железо, хром и сурьма в небольших количествах (до 0,2 %) заметно снижают долю поглощаемого водорода (по отношению ко всему его количеству, выделяющемуся при коррозии), а хром и железо, кроме вышеперечисленного, повышают стойкость к коррозии. При введении в цирконий небольшого количества свинца, висмута, мышьяка и теллура коррозионная стойкость и способность к наводороживанию сплава почти не изменяются. Ниобий способствует снижению поглощения водорода сплавом, при этом, чем выше содержание ниобия, тем больше стойкость сплава к наводороживанию [22,149].

Интенсивность насыщения водородом металлов определяется следующими факторами:

- 1) состав и состояние среды – донора водорода;
- 2) состояние поверхности насыщаемого материала;
- 3) химический состав и структура металла;
- 4) наличие напряжений и деформаций в металле;
- 5) время насыщения водородом;
- 6) условия, препятствующие десорбции водорода.

В первую группу факторов входит концентрация водорода в среде, при этом водород пригоден для диффузии в материал, т.е. находится в виде атомов или ионов.

При насыщении водородом из газовой фазы при высокой температуре концентрация водорода в среде будет определяться температурой и парциальным давлением водорода. На интенсивность поглощения водорода влияет и химический

состав среды. Многие компоненты газовой фазы при насыщении водородом играют роль катализаторов. К таким компонентам относится водяной пар.

Концентрация ионов водорода, выделяющихся на катоде при электролизе, определяется плотностью тока, химическим составом и концентрацией электролита. Наибольшая концентрация ионов наблюдается при средней концентрации электролита. Увеличение концентрации электролита выше оптимального значения ухудшает условия диссоциации раствора. При насыщении водородом плотность тока определяет интенсивность миграции ионов водорода к катоду. При увеличении плотности тока, эффективность вхождения водорода растет и достигает максимального значения при плотностях тока в диапазоне 1–10 А/дм².

Ко второй группе факторов, влияющих на интенсивность насыщения водородом, относится состояние поверхности металла, форма и расположение изделия. Диффузия и растворимость водорода зависят от состояния поверхности металла. Диффузия газов начинается с их сорбции через поверхность металла. После начала диффузии устанавливается равновесие концентрации между адсорбированным газом на поверхности металла и газом, растворенным в объеме металла. Это имеет место при электролитическом и высокотемпературном насыщении водородом. С увеличением концентрации адсорбированного водорода на поверхности увеличивается его концентрация в объеме металла.

Качество обработки поверхности оказывает большое влияние на диффузию водорода в металл. Скорость диффузии через отшлифованные или полированные поверхности больше, чем через шероховатые поверхности. Это объясняется деформацией приповерхностных слоев металла в ходе обработки. Сквозь поверхности, пораженные коррозией, и поверхности с окалиной диффузия происходит с большей скоростью, чем сквозь полированные поверхности. Это происходит из-за лучшей адсорбции водорода на поверхности с наличием окисленных мест. На насыщение водородом оказывает влияние и загрязнение поверхности. Некоторые поверхностно-активные органические вещества значительно снижают поглощение ионов водорода поверхностью и его

проникновение вглубь металла. Катодная поляризация разрушает пленки поверхностно-активных веществ и поэтому способствует наводороживанию металла.

К третьей группе факторов, оказывающих влияние на насыщение водородом, относятся такие факторы как химический состав материала и его структура. Перечисленные факторы влияют на диффузию и растворимость в решетке металла, а также в значительной степени определяют способность материала к наводороживанию. Растворимость водорода металлом также определяется плотностью упаковки атомов в решетке металла, но в отличие от диффузии эта зависимость обратная. Чем больше плотность упаковки атомов в решетке, тем выше энергия решетки, а, значит, водорода с атомами в решетке может быть связано больше.

Кроме искажений решетки, которые всегда повышают способность поглощать водород, холодная деформация изменяет и состояние внутренних микропустот (коллекторов). В зависимости от характера деформации происходит как увеличение, так и уменьшение объема микропустот. Соответственно, повышается или снижается способность поглощать водород.

Водород содержится во всех твердых материалах. Он накапливается в ловушках различной природы. Влияние водорода на механические свойства материалов изучается уже более ста лет. Установлено, что большие концентрации всегда приводят к водородной хрупкости. По мере накопления водорода от минимальных, естественных концентраций до предельно возможных, механические свойства материалов могут существенно изменяться [66].

Наводороживание снижает пластичность и трещиностойкость сплавов, а выделение гидридов может привести к разрушению изделий из-за образования и роста гидридных трещин при температурах эксплуатации. Циркониевые сплавы активно поглощают водород уже при 300 °С, образуя твердый раствор и гидриды ZrH и ZrH_2 .

Свойства и эксплуатационные характеристики конструкционных материалов, такие как коррозионная и эрозионная стойкости, сопротивление

разрушению и износу, трещиностойкость и ряд других, определяются их структурно-фазовым состоянием [150].

При изучении методов защиты конструкционных материалов от водородной хрупкости, возникает три обстоятельства, которые усложняют задачу. Во-первых, это многообразие форм проявления водородной хрупкости. Во-вторых, водород в металлах очень подвижен и может легко перераспределяться под действием температур, градиента напряжений, электрических потенциалов. В-третьих, это отсутствие достаточно строгих критериев оценки максимально допустимой концентрации водорода в металле при конкретных условиях эксплуатации [66].

Таким образом, в качестве объектов для исследований накопления водорода и дефектов были выбраны титан и циркониевые сплавы: технически чистый титан марки ВТ1-0 в виду того, что данный сплав является хорошим модельным материалом, а также циркониевый сплав Zr-1Nb марки Э110 ввиду его практической важности для ядерной энергетики.

4.1. Влияние концентрации водорода на дефектную структуру и свойства сплавов

Взаимодействие титана с водородом существенно зависит от температуры. Так, в соответствии с фазовой диаграммой системы титан-водород [128] (рисунок 43), при комнатной температуре и ниже растворимость водорода в α -фазе титана очень мала. При наводороживании это сразу приводит к образованию δ -гидрида. Однако с повышением температуры растворимость водорода в α -фазе растет, при этом до температуры 300 °С после превышения предела растворимости водорода в α -фазе происходит образование δ -гидрида. При температурах выше 300 °С после превышения предела растворимости водорода в α -фазе происходят последовательные переходы: в область гомогенного сосуществования α и β фаз, в область β -фазы, в область гомогенного сосуществования β -фазы и δ -гидрида, в область δ -гидрида.

После медленного охлаждения из любой выше перечисленной области до комнатной температуры система титан-водород переходит в состояние существования α -фазы и δ -гидрида. Влияние водорода на дефектную структуру

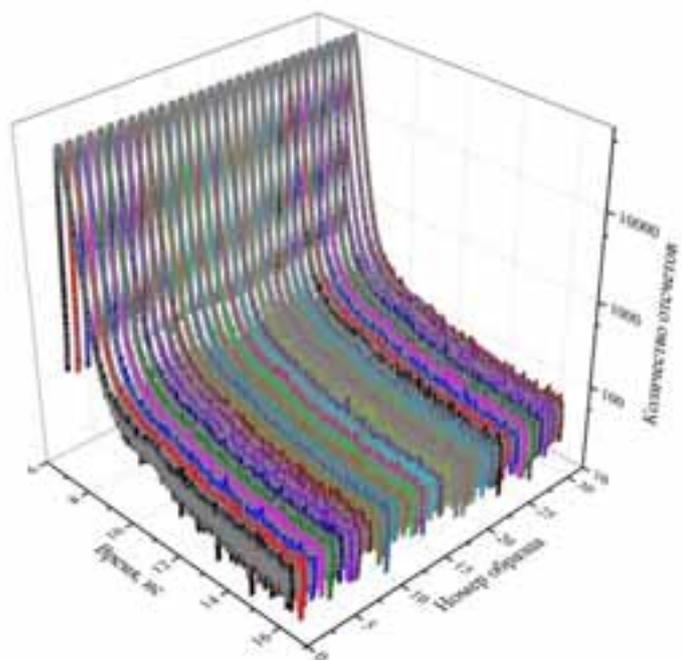
титана будет существенным образом зависеть от температуры наводороживания и концентрации водорода. Основной задачей настоящего исследования было комплексное изучение взаимодействия водорода со структурными дефектами в титане при высокотемпературном (600 °С) наводороживании из газовой среды и последующем медленном (1,5 °С /мин.) охлаждении.

Исследование проведено на плоских образцах титана ВТ1-0 прямоугольной формы с размерами 30×30×1 мм. Образцы вырезались методом электроискровой резки и подвергались механической шлифовке и полировке. Для снятия внутренних напряжений и удаления дефектов был осуществлен высокотемпературный вакуумный отжиг в течение 60 минут при температуре 750 °С на установке Gas Reaction Controller LPB [118, 119].

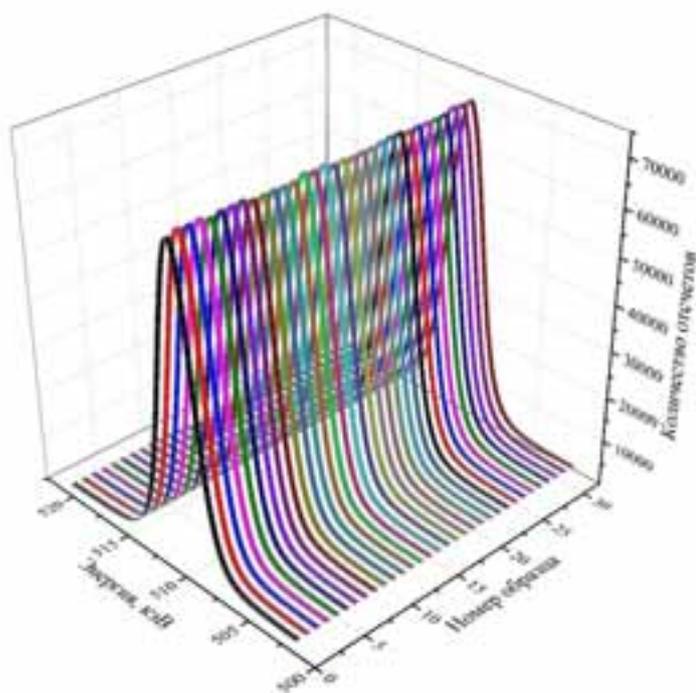
После высокотемпературного вакуумного отжига все образцы были исследованы методами позитронной спектроскопии с помощью цифрового спектрометрического комплекса, разработанного на кафедре общей физики ФТИ ТПУ [151]. Схема спектрометра с подробным его описанием представлена в работе [65]. Информация о временном и импульсном распределении аннигиляции позитронов набиралась одновременно, измерения проводились при комнатной температуре. В качестве источника позитронов использовался радиоизотопный источник на основе ^{44}Ti с активностью 0,91 МБк.

Спектры временного и импульсного распределения содержат $5 \cdot 10^6$ и $2,5 \cdot 10^6$ событий соответственно. Для анализа временных спектров использована трехкомпонентная модель захвата, реализованная в программном обеспечении LT10 [97, 152]. После вычитания вклада от аннигиляции в источнике и фона, для анализа использовались три временные компоненты τ_a , τ_b , τ_f , а также интенсивности I_a , I_b и скорости захвата k_a , k_b , кроме того рассмотрено среднее время жизни позитронов, рассчитанное как $\tau_{cp} = \tau_a \cdot I_a + \tau_b \cdot I_b + \tau_f(100 - I_a - I_b)$. Значения $\tau_a = 170$ пс и $\tau_b = 220$ пс фиксировались, поскольку соответствуют аннигиляции позитронов, захваченных дислокациями и моновакансиями. Спектры ДУАЛ анализировались с помощью программного обеспечения «SP-11» [153], в рамках оценки параметров формы S и W [82].

Временные спектры и спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии представлены на рисунке 45.



a



б

Рисунок 45. Временные спектры (а) и спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии (б) образцов титана ВТ1-0 после отжига

Результаты анализа и обработки спектров ВРАП и ДУАЛ представлены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты обработки спектров ВРАП и ДУАЛ образцов титана ВТ1-0 после отжига

Временные компоненты, пс			Интенсивность компонент, %		Скорость захвата, пс ⁻¹		Параметры формы ДУАЛ	
τ_a	τ_b	$\tau_f \pm 0,4$	$I_a \pm 0,002$	$I_b \pm 0,003$	$k_a \pm 0,001$	$k_b \pm 0,002$	$S \pm 0,0009$	$W \pm 0,0007$
170	220	142,9	0,206	0,427	2,320	10,521	0,5194	0,1230

Используя коэффициенты захвата позитронов μ_d и μ_v для дислокаций и моновакансий (для металлов равны $0,5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ соответственно [154, 155]), возможно определить концентрацию указанных дефектов C_a и C_b в титане ВТ1-0 после отжига по следующим формулам:

$$C_a = \frac{k_a}{\mu_a}, \quad (24)$$

$$C_b = \frac{k_b}{\mu_b}. \quad (25)$$

Таким образом, установлено, что в отожженных образцах плотность дислокаций C_a и концентрация вакансий C_b составляет $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $\sim 10^{-8} \text{ ат.}\%$, соответственно.

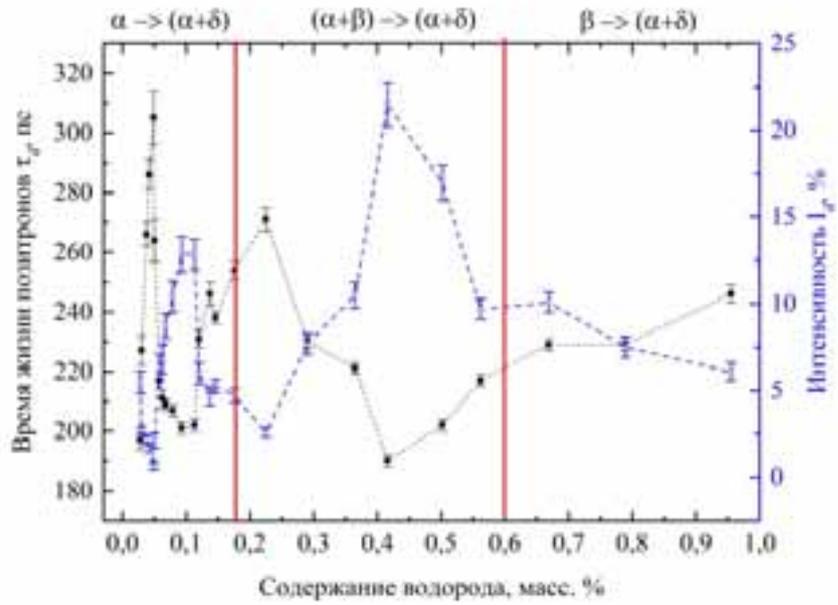
Наводороживание осуществлялось по методу Сиверса на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB в автоматическом режиме до заданных концентраций при температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$) и давлении водорода в камере 67 кПа . Охлаждение осуществлялось в вакууме со скоростью $1,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$ Содержание водорода определялась манометрическим методом в процессе насыщения и дополнительно контролировалось по приросту массы на аналитических весах.

После наводороживания образцы были повторно исследованы методами позитронной спектроскопии, измерения проводились трижды. Обработка осуществлялась на основе двухкомпонентной модели захвата. Для каждого образца

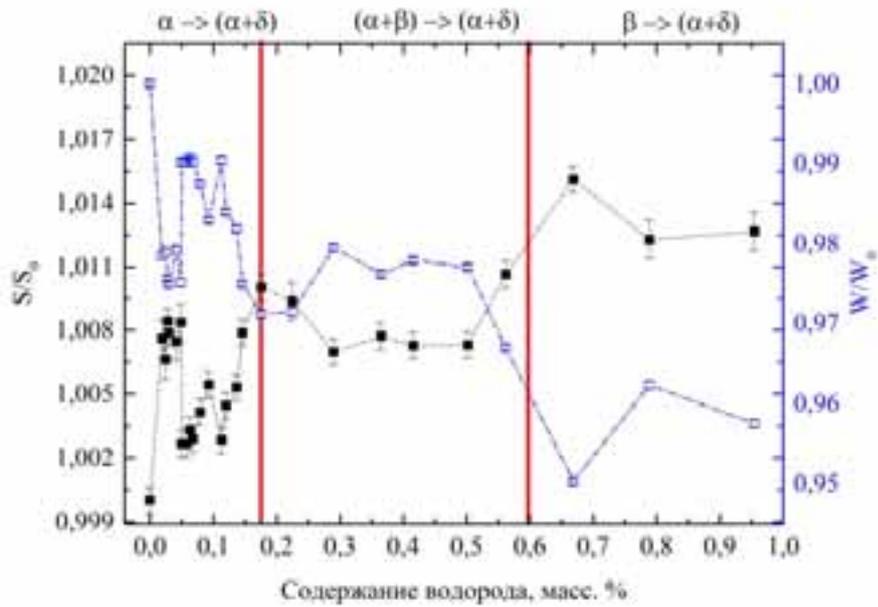
спектры объединялись в серии. Таким образом теоретическая функция подбиралась для трех экспериментальных распределений, что существенным образом повысило достоверность полученных данных. Для анализа использовались две временные компоненты: короткоживущая компонента τ_f и долгоживущая компонента τ_d , интенсивность I_d , скорость захвата k_d и среднее время жизни позитронов. Для анализа спектров ДУАЛ после наводороживания использовались относительные значения S/S_0 и W/W_0 , где S_0 и W_0 параметры формы ДУАЛ до насыщения водородом, а S и W после наводороживания, а также графическое представление R -параметра как функции $S=f(W)$. В случае если экспериментально измеренные значения параметров S/S_0 , W/W_0 для серии образцов лежат на прямой линии в координатах $S-W$, то это означает, что образцы содержат один и тот же преобладающий тип дефекта (ловушки позитронов), R -параметр для которого определяется наклоном прямой линии. Поэтому изменение наклона прямой линии S/S_0 , W/W_0 в координатах $S-W$ означает изменение R -параметра и преобладающего типа дефекта ловушки позитрона [93].

Полученные данные о временном и импульсном распределении аннигиляции позитронов в титане ВТ1-0 с различным содержанием водорода представлены на рисунках 46–48 [60, 65, 156].

Концентрация, соответствующая фазовой границе между α -фазой и $(\alpha+\beta)$ -фазой в $H-Ti$ системе (рисунок 43) при температуре наводороживания ($597^\circ C$), составляет 0,172 масс.%, для фазовой границе между $(\alpha+\beta)$ -фазой и β -фазой концентрация равна 0,590 масс.% [128].

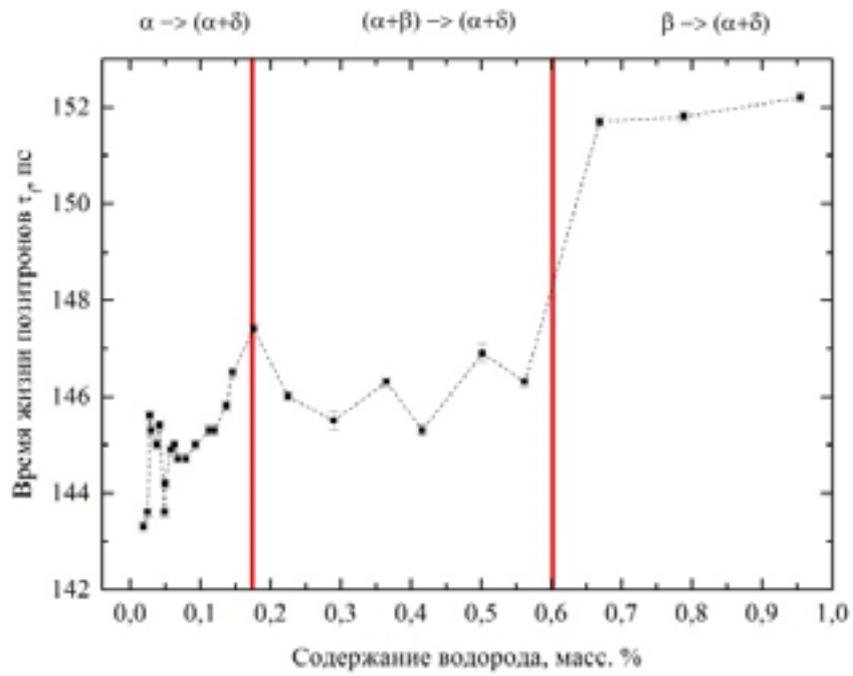


a

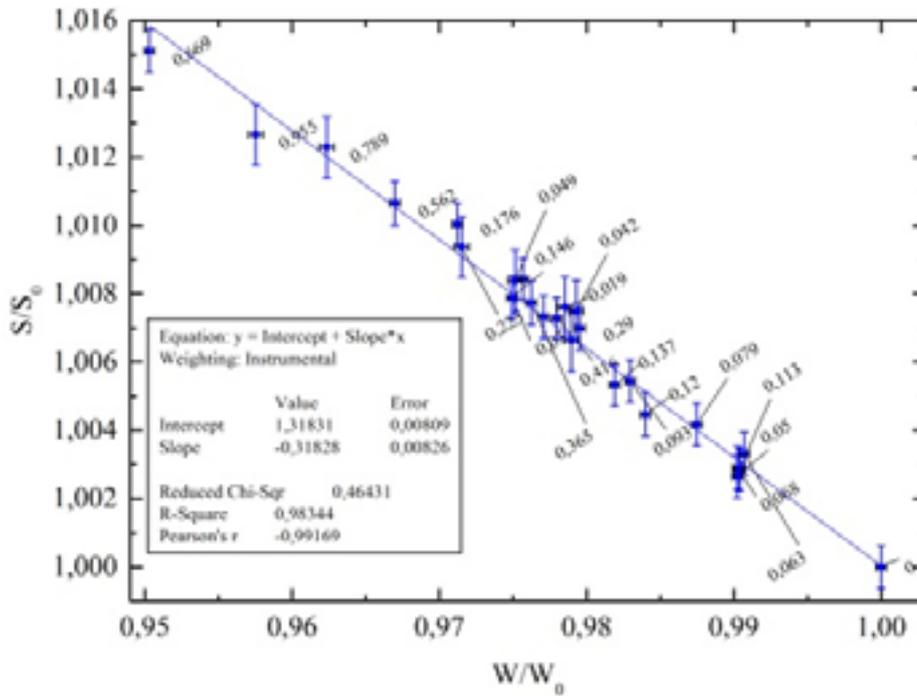


б

Рисунок 46. Зависимость временной компоненты τ_d и ее интенсивности I_d (а), а также относительных изменений параметров S/S_0 и W/W_0 (б) от содержания водорода в титане VT1-0

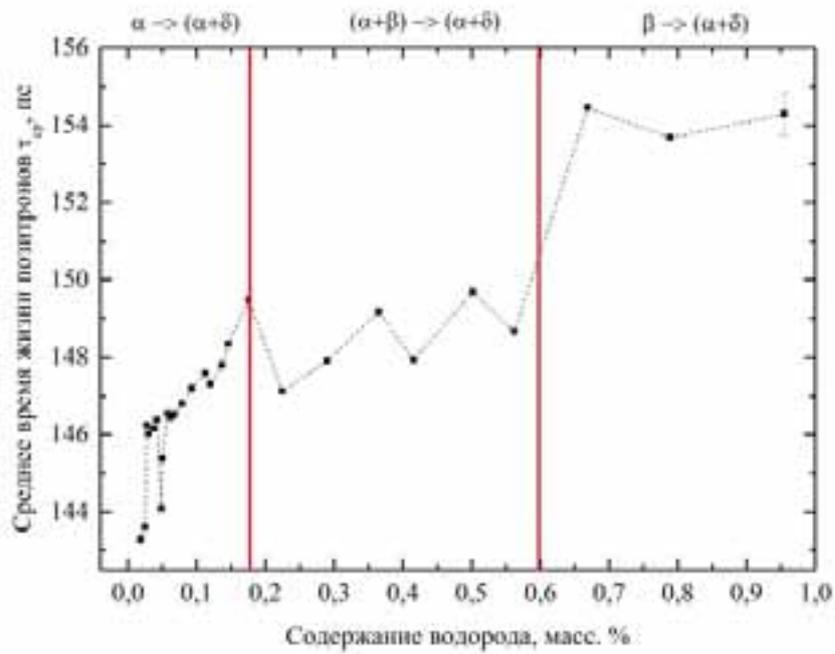


a

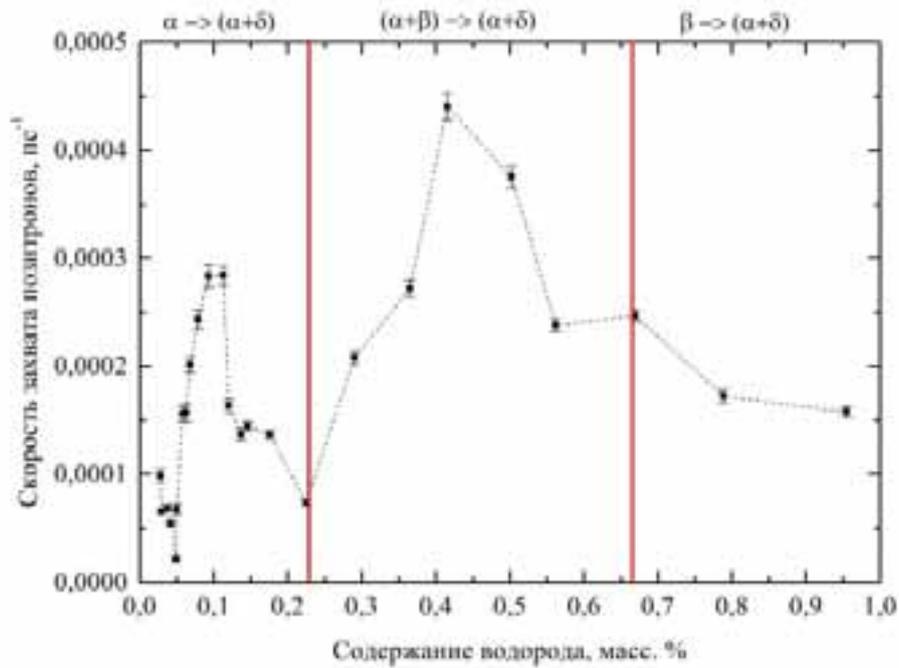


б

Рисунок 47. Зависимость временной компоненты τ_f от содержания водорода (а), а также графическое представление R-параметра ДУАЛ (б) в титане ВТ1-0



a



б

Рисунок 48. Зависимость среднего времени жизни τ_{sp} (а), а также скорости захвата позитронов (б) от содержания водорода в титане VT1-0

Анализ данных позволяет сделать вывод о том, что зависимости имеют сложный характер: практически на всех графиках имеются характерные экстремальные точки. При этом изменения долгоживущей компоненты τ_d и ее интенсивности I_d от концентрации имеют противоположный характер, рост времени жизни сопровождается снижением интенсивности и наоборот. Сравнивая данные ВРАП и ДУАЛ можно отметить, что снижение времени жизни также сопровождается ростом относительного параметра W/W_0 . Резкое изменение аннигиляционных характеристик наблюдается вблизи границ фазовых переходов, происходящих в титане при наводороживании. Таким образом, указанные изменения могут свидетельствовать о том, что в зависимости от содержания водорода и фазовых переходов последовательно формируются сложные комплексы дефектов.

При низком содержании водорода (до 0,028 масс. %) наблюдается незначительный рост короткоживущей компоненты и параметра S/S_0 , что свидетельствует о расширении кристаллической решетки, без существенного образования новых дефектов [85]. В диапазоне концентраций (0,028÷0,049) масс. % происходит образование и резкий рост долгоживущей компоненты до 305 ± 9 пс, сопровождающийся снижением ее интенсивности, при этом S/S_0 и W/W_0 изменяются незначительно. Указанные изменения свидетельствуют о коагуляции имеющихся вакансий и образовании различных вакансионных комплексов mV , где m – количество вакансий, объединённых в кластер [157].

Рост концентраций с 0,049 масс. % до 0,113 масс. % сопровождается резким изменением аннигиляционных параметров: происходит скачкообразный рост W/W_0 и снижение S/S_0 , при этом интенсивность долгоживущей компоненты существенно увеличивается (\sim в 2 раза), однако ее значение уменьшается, короткоживущая компонента при этом незначительно возрастает. То есть происходит интенсивное образование новых дефектов, сопровождающееся увеличением вероятности аннигиляции позитронов на основных электронах при понижении электронной плотности, что, по всей видимости, свидетельствует об образовании водород-вакансионных комплексов. Кроме того, поскольку

короткоживущая компонента является суперпозицией от аннигиляции делокализованных позитронов и позитронов, захваченных дислокациями [49], можно предположить, что образование водород-вакансионных комплексов сопровождается интенсивным образованием дислокаций. Сходные результаты представлены в работе [158], авторы также продемонстрировали интенсивное накопление дислокаций и водород-вакансионных комплексов в титане при наводороживании из газовой среды.

Указанные изменения могут служить экспериментальным подтверждением теоретических данных, представленных в работах [25, 159–161], в которых показано, что накопление водорода в матрице металлов приводит к снижению энергии образования вакансий и аномальному росту их концентрации. Поскольку матрица содержит большое количество водорода, водород начинает взаимодействовать с вакансиями с образованием простых $V-nH$ (где n – количество атомов водорода, связанных с вакансией) и сложных $mV-nH$, (где m – количество вакансий, объединённых в кластер, а n – количество атомов водорода, связанных с комплексом) водород вакансионных комплексов. Накопление водорода и дефектов индуцирует в матрице существенные напряжения, что приводит к образованию дислокаций.

В диапазоне концентраций вблизи фазовой границы между α -фазой и $(\alpha+\beta)$ -фазой (0,113÷0,225 масс. %), характер изменений аннигиляционных характеристик снова кардинально изменяется, происходит рост времени жизни долгоживущей компоненты и снижение ее интенсивности, сопровождающиеся ростом значения S/S_0 и снижением W/W_0 . При этом сохраняется тенденция роста короткоживущей компоненты. Возможны два механизма наблюдаемых изменений: образование более сложных водород-вакансионных комплексов за счет их коагуляции, либо ростом концентрации дислокаций, что ведет к росту интенсивности короткоживущей компоненты.

Изменения аннигиляционных характеристик при содержании водорода от 0,225 до 0,416 масс. % сходны с изменениями, наблюдаемыми при низких концентрациях (0,049 ÷ 0,113) масс. %. Таким образом, после фазового перехода

возобновляется интенсивное формирование вакансий с образованием водород-вакансионных комплексов. При увеличении концентрации до 0,955 масс. % с приближением к фазовой границе между ($\alpha+\beta$) и β -фазами (0,590 масс. %), как и в образцах с содержанием от 0,113 до 0,225 масс. % происходит увеличение времени жизни компоненты τ_d и снижение I_d , сопровождающиеся ростом значения S/S_0 и снижением W/W_0 . Время жизни короткоживущей компоненты τ_f резко увеличивается до $152,0 \pm 0,3$ пс, что соответствует аннигиляции позитронов в гидриде титана TiH_2 [11].

На рисунке 47б изображено графическое представление R – параметра. Почти все значения R укладываются на одну прямую. Данный факт означает, что исследуемые образцы содержат один и тот же преобладающий тип дефекта – водород-вакансионные комплексы с различной структурой. При высоких концентрациях водорода наблюдаются существенные отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой, обусловленные интенсивным формированием гидридов, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов до и после наводороживания проводилось при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с CuK_α -излучением (для отсека β -излучения использовался монохроматор). Анализ фазового состава проведен с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. С помощью данных программ осуществлялись поиск рефлексов, отделение фона, аппроксимация рентгеновских рефлексов, разделение $K_{\alpha 1}$ – $K_{\alpha 2}$ дублета, нахождение угловых положений максимумов и расчет интегральных интенсивностей дифракционных линий. Использовалась симметричная схема съемок, аппаратная погрешность не превышала $0,001^\circ$.

На рисунке 49 представлены рентгенограммы образцов титана VT1-0 с различным содержанием водорода. При комнатной температуре все исследованные образцы характеризовались наличием α -фазы титана, обладающей гексагональной плотноупакованной решеткой. Однако при содержании водорода свыше

0,955 масс. % на рентгеновских картинах также появляются рефлексы δ -гидрида. Распределение интенсивностей рефлексов от различных кристаллических плоскостей значительно изменяется при различных концентрациях водорода.

По полученным рентгенограммам (рисунок 49) для α -фазы титана были рассчитаны параметры решетки, величины микродеформаций, вызванные наличием напряжений второго рода, и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР).

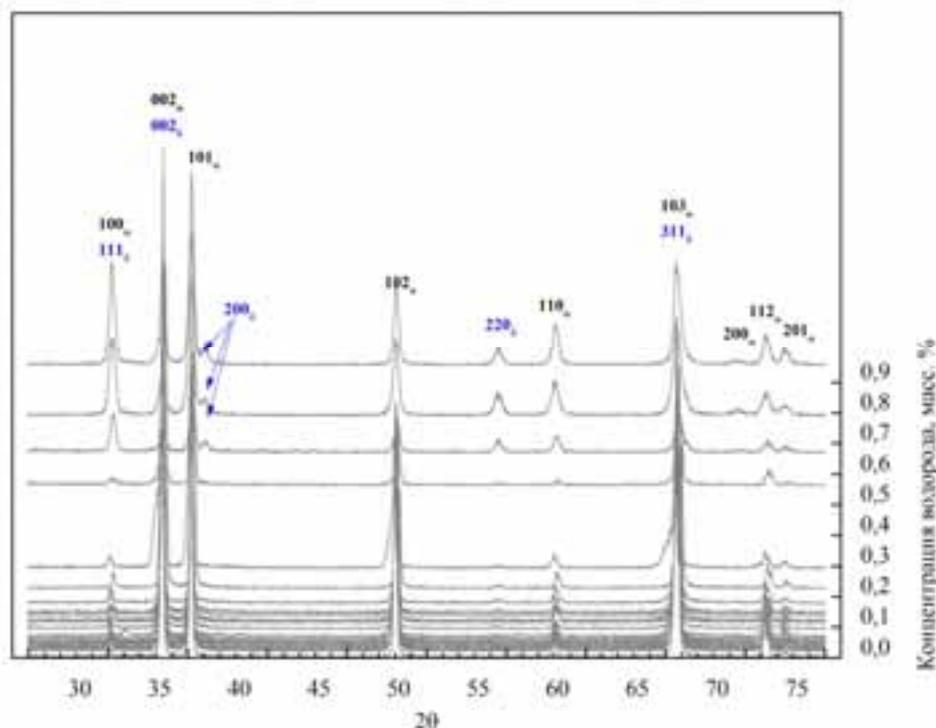


Рисунок 49. Рентгенограммы, полученные на образцах титана VT1-0 с различным содержанием водорода

Расчет параметров кристаллической решетки производился по угловой позиции рефлексов в соответствии с уравнением Вульфа-Брегга [162]. Для определения величины микродеформаций от напряжений второго рода и размеров ОКР был использован метод аппроксимаций [163]. Метод аппроксимаций основан на том, что физическое уширение дифракционной линии обусловлено малыми размерами ОКР и наличием микродеформаций решетки, связанными с

напряжениями второго рода. Для рентгенограмм образцов из титана ВТ1-0 наименьшая погрешность аппроксимации достигается для функции

$$f(x) = (1 + kx^2)^{-1,5}. \quad (26)$$

Для данной функции физическое уширение $\beta(2\theta)$ линий определяется соотношением

$$\left(\frac{\beta(2\theta) \cos \theta_{hkl}}{\lambda}\right)^{1,5} = \left(\frac{1}{D_{hkl}}\right)^{1,5} + \left(4\varepsilon \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda}\right)^{1,5}, \quad (27)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения ($K_{\alpha 1}$), θ_{hkl} – угол дифракции для плоскости (hkl) , D_{hkl} – размер области когерентного рассеяния, ε – микродеформации. Как видно из (27), $\beta(2\theta)$ пропорционально $\sin(\theta)$, однако следует иметь в виду, что не только микродеформация, но и наличие дислокаций может приводить к уширению рефлексов пропорционально $\sin(\theta)$.

Разделение вкладов в физическое уширение дифракционных линий производилось посредством построения линейных зависимостей $\left(\frac{\beta(2\theta) \cos \theta}{\lambda}\right)^{1,5} = \varphi(\sin^{1,5} \theta)$ с использованием пар линий $(102)_{\text{ГПУ}}$ и $(103)_{\text{ГПУ}}$. Величины микродеформаций ε были определены как тангенс угла наклона прямой, а размеры ОКР – как обратная величина отсекаемого по оси ординат отрезка. В рамках данного метода обычно используются линии, принадлежащие одному семейству плоскостей, однако вследствие того, что для ГПУ решетки поиск таких плоскостей на рентгенограмме затруднителен, были использованы плоскости $(102)_{\text{ГПУ}}$ и $(103)_{\text{ГПУ}}$, угол между которыми составляет $\sim 8^\circ$.

Зависимость соотношения параметров ГПУ решетки c/a от содержания водорода в титане ВТ1-0 представлена на рисунке 50.

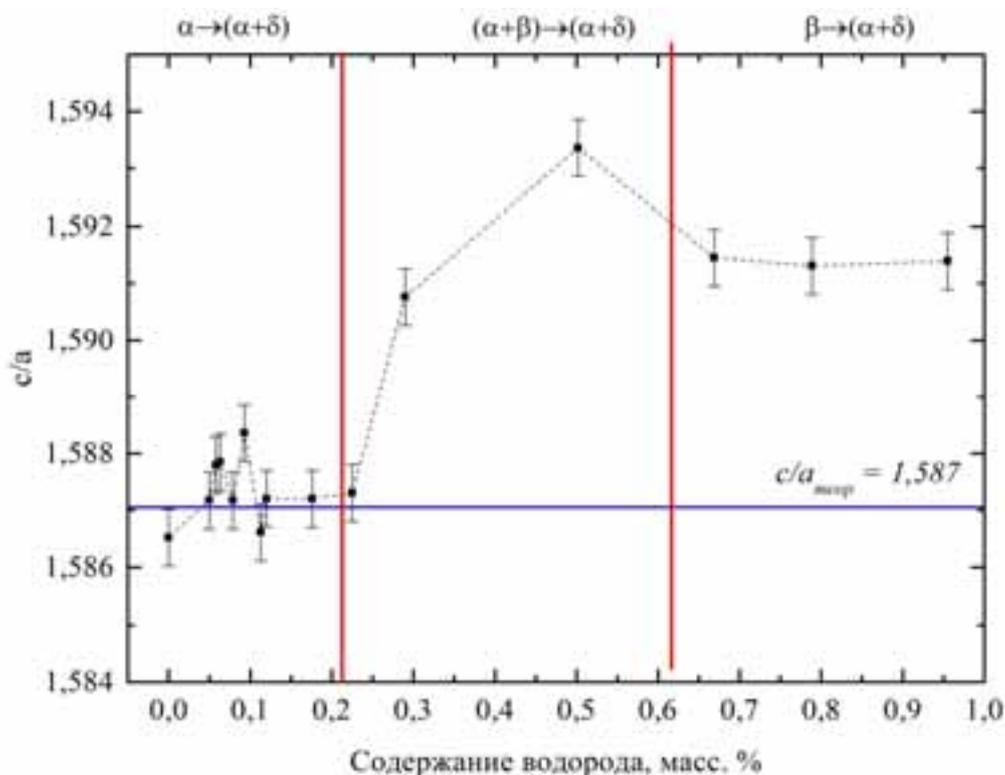


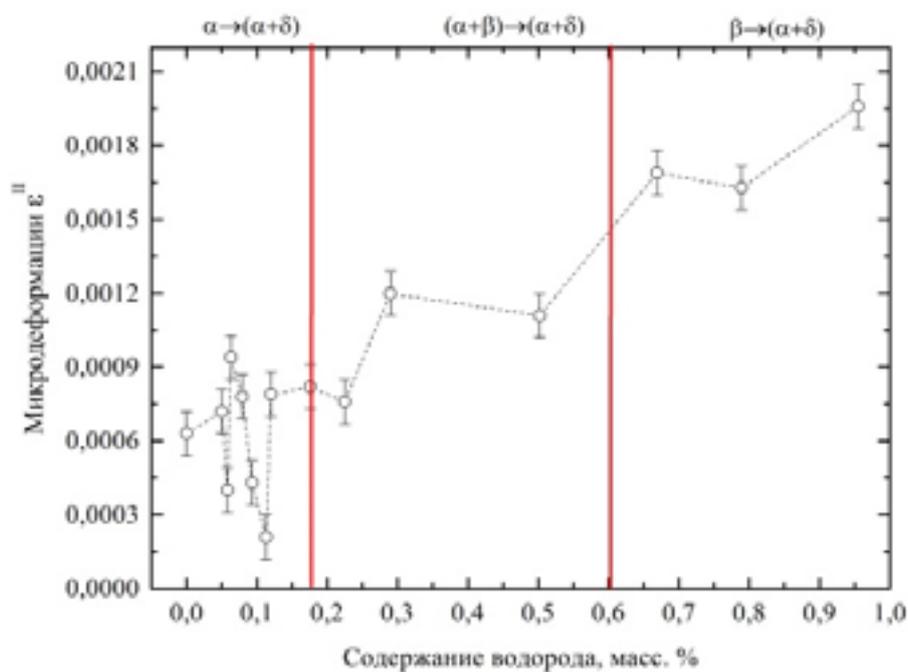
Рисунок 50. Зависимость соотношения параметров решетки c/a от содержания водорода в титане VT1-0

Расчет параметров решетки образцов титана VT1-0 показал, что в области концентраций водорода, соответствующих α -фазе в H-Ti системе, соотношение c/a меняется незначительно (рисунок 50), причем характер изменения значений a и c совпадает: увеличению a соответствует увеличение параметра c и наоборот, т.е. решетка в пространстве попеременно то расширяется, то сужается. Вблизи фазовой границы, соответствующей содержанию водорода 0,172 масс. %, соотношение c/a характеризуется фактически постоянным значением в границах погрешности.

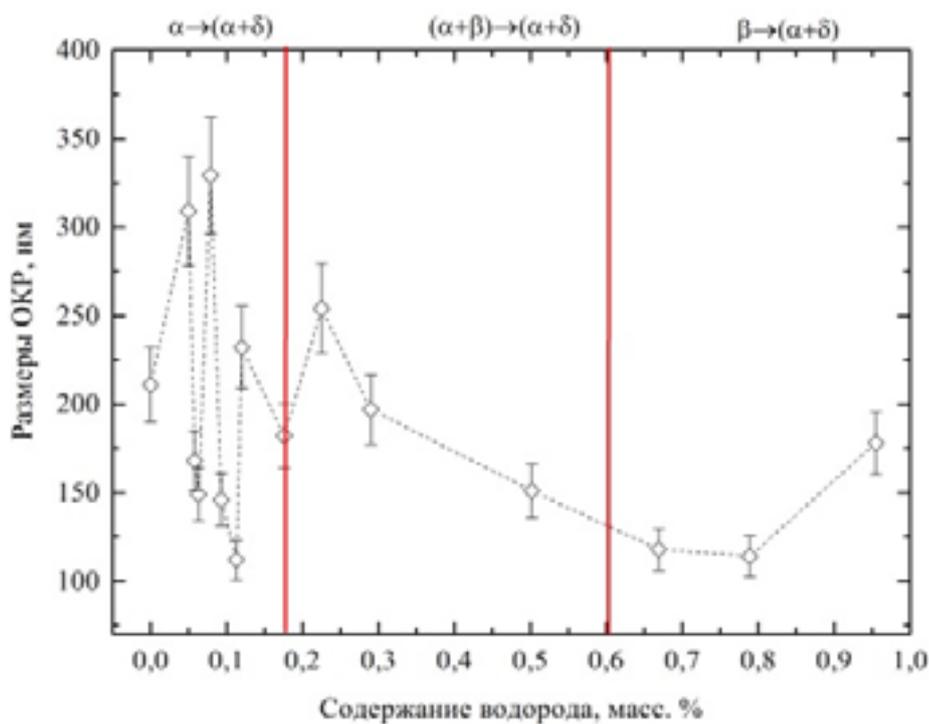
В области содержания водорода, соответствующего фазе $(\alpha+\beta)$, происходит резкое увеличение значения соотношения параметров c/a , обусловленное увеличением параметра c и уменьшения параметра a . После преодоления фазовой границы кристаллическая решетка стабильно расширена, значение увеличено и не изменяется при повышении содержания водорода от 0,590 до $\sim 0,955$ масс. %. В данной области на рентгенограммах обнаруживаются рефлексы δ -фазы гидрида титана (до 50 об. %).

Характер изменения величин микродеформаций, вызванных наличием микронапряжений второго рода ε^{II} , схож с характером изменения соотношения c/a (рисунок 51а). Аналогично в области, соответствующей α -фазе системы Н-Ті, наблюдается нелинейное периодическое изменение ε^{II} , а при приближении к фазовой границы значение становится постоянным в границах погрешности. Следует отметить, что характер изменения микродеформаций может быть обусловлен наличием дислокаций, т.к. физическое уширение напрямую связано с линейными дефектами данного типа. Кроме того, полученная зависимость микродеформаций хорошо коррелирует с изменением короткоживущей компоненты τ_f , изменение которой также связано с накоплением дислокаций.

В области $(\alpha+\beta)$ фазы происходит увеличение микродеформаций, однако после преодоления фазовой границы между $(\alpha+\beta)$ и β фазами микродеформации, в отличие от соотношения c/a , продолжают расти. Это связано с тем, что наличие большой доли гидридов может влиять на распределение напряжений в пределах зерна.



а



б

Рисунок 51. Зависимости величин микродеформаций (а), вызванных напряжениями второго рода, и размеров ОКР (б) от содержания водорода в образцах титана VT1-0

Зависимость размеров ОКР от содержания водорода в области, соответствующей α -фазе, меняется скачкообразно подобно микродеформациям

(рисунок 51б), однако наблюдается уменьшение размеров ОКР до величин порядка 100 нм при концентрациях водорода 0,6-0,8 масс. %. При повышении содержания водорода до ~ 0,955 масс. % ОКР увеличивается до размеров, близких к исходным.

Как уже отмечалось выше, интенсивности рефлексов от плоскостей (002) и (103) меняются обратно пропорционально по отношению друг к другу. Подобный эффект может быть связан со смещением атомов кристаллической решетки под действием водород-вакансионных комплексов.

Ослабление интерференционных линий вследствие колебаний узлов решетки характеризуется множителем M [164]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-2M}, \quad (28)$$

где I – интенсивность интерференционных линий для рассматриваемого образца, I_0 – интенсивность линий для исходного образца. Показатель экспоненты M определяется сложной зависимостью, специфичной для различных структур, но в общем случае является функцией динамических смещений из положения равновесия u , угла дифракции θ и длины волны λ – $M=f(u, \theta, \lambda)$.

Так как съемки производятся с использованием монохроматического излучения, а угол дифракции для рефлексов от одних и тех же плоскостей меняется незначительно, можно принять $M=f(u)$, причем из литературных источников известно [164], что $M \sim u^2$. Учитывая это, среднеквадратичные смещения атомов можно представить как

$$u^2 \sim -\ln \frac{I}{I_0} \quad (29)$$

Анализируя изменение интенсивностей рефлексов, можно косвенно судить о смещениях атомов в кристаллических плоскостях.

На рисунке 52 представлены зависимости u^2 от содержания водорода для плоскостей (002) и (103).

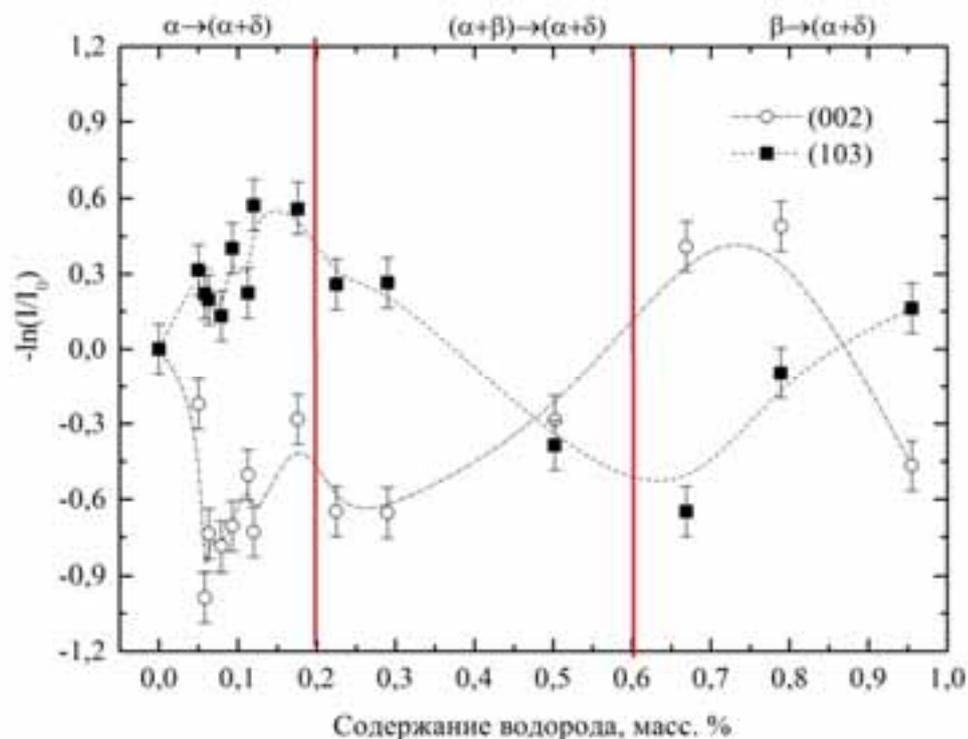


Рисунок 52. Зависимость логарифма отношения интенсивностей от содержания водорода в титане VT1-0

Из рисунка 52 видно, что экстремальные точки приходятся на фазовые границы. В первой области (до 0,17 масс. %) интенсивности изменяются асинхронно, а после преодоления фазовой границы в области концентраций от 0,18 до 0,31 масс. % изменяются согласованно. При концентрации водорода ~ 0,5 масс. % значения интенсивностей выравниваются. Судить об изменении соотношения интенсивностей в третьей области затруднительно ввиду наличия на рентгенограммах рефлексов от гидридной фазы. Интенсивное образование гидридов приводит к растрескиванию поверхности по границам зерен.

Исследование влияния наводороживания на состояние поверхности титана VT1-0 проведено на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515, съемка осуществлялась при ускоряющем напряжении 20 кэВ и увеличении в 500 крат. Для образцов из диапазона концентрации (0,416 ÷ 0,955) масс. % наблюдается интенсивное растрескивание по границам зерен (рисунок 53). Средний размер зеренной структуры, измеренный по микрофотографиям методом секущей [165], составляет ~ 50 мкм.

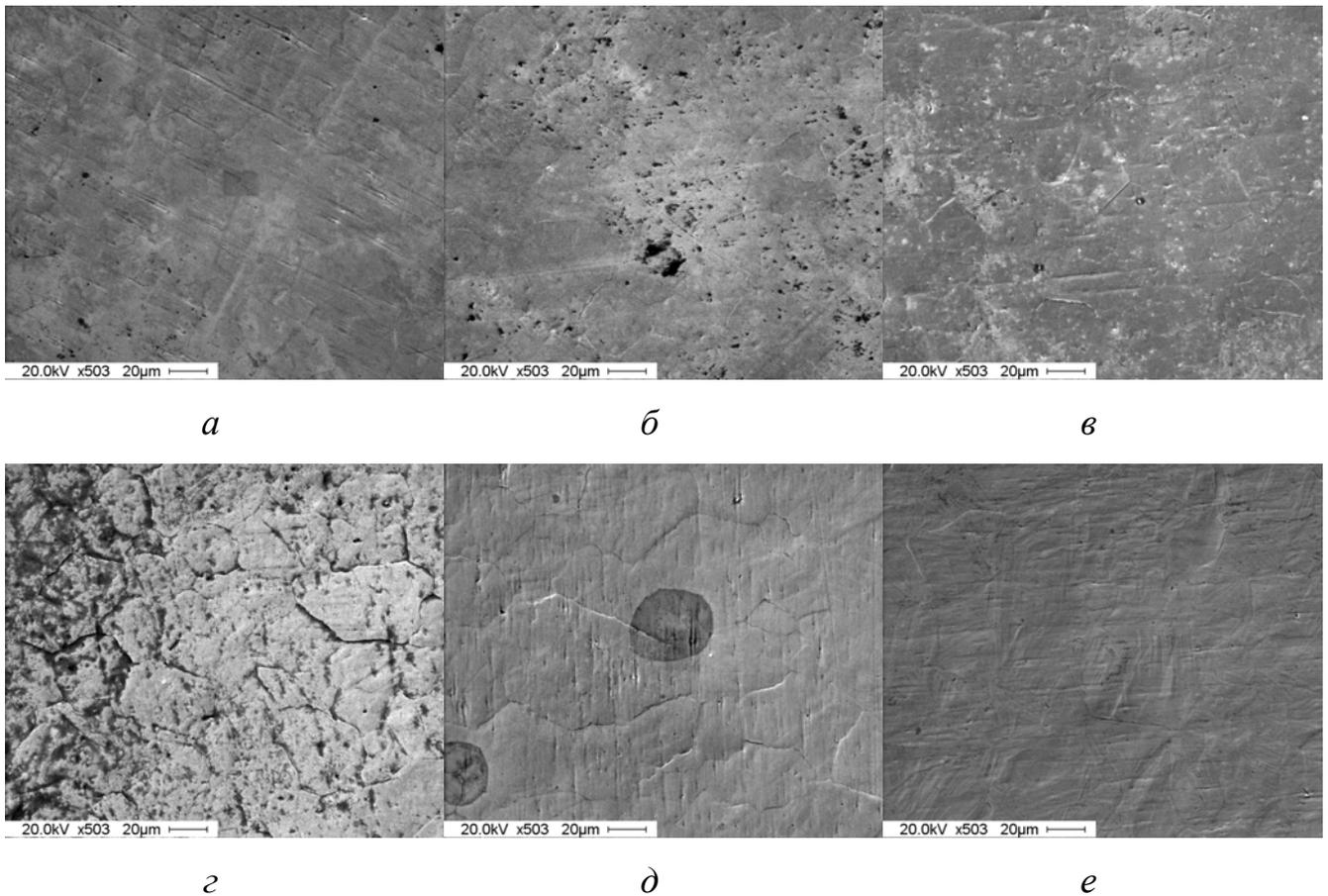


Рисунок 53. Микрофотографии поверхности образцов титана VT1-0 после наводороживания до различных концентраций: а) 0,416 масс. %; б) 0,502 масс. %; в) 0,562 масс. %. г) 0,669 масс. %; д) 0,789 масс. %; е) 0,955 масс. %

Для определения структуры, расчета размера и концентрации водород-вакансионных комплексов разработана оригинальная методика, основанная на полуэмпирическом способе определения размера дефектов [65] и двухкомпонентной модели захвата позитронов. Поэтапно рассмотрим ее применение на примере системы титан-водород.

1. Анализ временного и импульсного распределений аннигиляции позитронов для определения возможной конфигурации вакансионных и водород-вакансионных комплексов. Для разложения спектров времени жизни позитронов необходимо использовать двухкомпонентную модель захвата (определение скорости захвата позитронов дефектами).

На основе анализа временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов установлены закономерности формирования дефектов в титане VT1-0 при различных концентрациях водорода. Показано, что в зависимости от концентрации водорода и фазовых переходов, определяемых условиями наводороживания, последовательно формируются вакансионные комплексы (mV), простые ($V-nH$) и сложные ($mV-nH$) вакансионные комплексы, причем переход от простых комплексов к сложным осуществляется вблизи границы фазовых переходов $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$. Процесс формирования вакансионных и водород-вакансионных комплексов сопровождается образованием дислокаций и гидридов (при концентрациях выше 0,5 масс.%).

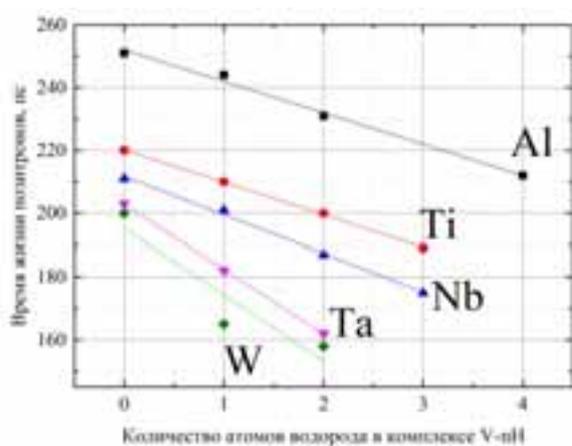
Время жизни позитронов 142–145 пс соответствует аннигиляции делокализованных позитронов в решетке титана. Долгоживущая компонента со временем жизни в диапазоне (190–225) пс, вероятно, соответствуют аннигиляции позитронов, захваченных водород-вакансионными комплексами типа «моновакансия-водород» ($V-nH$, где n – количество атомов водорода, связанных с моновакансией). Формирование указанных дефектов приводит к увеличению параметра W/W_0 и уменьшению параметра S/S_0 , что хорошо согласуется с теоретическими данными, представленными в работе [6].

Поскольку временные компоненты от 225 до 310 пс могут соответствовать аннигиляции позитронов, захваченными не только вакансионными комплексами mV , но и дефектами типа $mV-nH$, для их идентификации необходимо дополнительно использовать информацию об импульсном распределении аннигиляции позитронов.

2. Определение структуры водород-вакансионных комплексов.

Определение структуры даже простых вакансионных комплексов типа $V-nH$ по изменению аннигиляционных характеристик является нетривиальной задачей. В литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о такого рода дефектах, исследования в основном проводятся с помощью первопринципных расчетов [1, 6, 37, 38, 166, 167].

В работе [157] показано, что в зависимости от положения водорода в комплексе типа V-nH добавление каждого следующего атома водорода приводит к уменьшению времени жизни позитронов на 8–25 пс. Исходя из данного предположения, с учетом погрешности, можно выделить временные компоненты, соответствующие аннигиляции позитронов, захваченных простыми водород-вакансионными комплексами: $\tau_{V-0H} = 227 \pm 5$ пс; $\tau_{V-1H} = 211 \pm 3$ пс; $\tau_{V-2H} = 201 \pm 3$ пс; $\tau_{V-3H} = 193 \pm 4$ пс. Оценить корректность полученных значений возможно, сопоставив их с данными об корреляции времени жизни позитронов числа атомов водорода, связанных с вакансией, для других металлов (рисунок 54). В работах [10, 167–169] представлены данные о времени жизни позитронов в комплексах типа V-nH в зависимости от количества атомов водорода для Al, Nb, Ta и W.

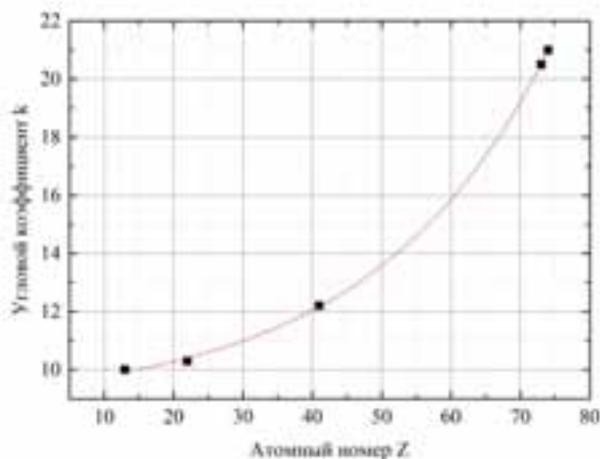


Уравнение	y = a + b*x			
		Значение	Станд. откл.	Индекс
Al	a	252	1,34164	
	b	-10	0,58554	
Ti	a	220,2	0,32404	0,99915
	b	-10,3	0,17321	
Nb	a	211,8	0,98995	0,99438
	b	-12,2	0,52915	
Ta	a	202,8333	0,37268	0,9996
	b	-20,5	0,28868	
W	a	195,3333	10,43498	0,74194
	b	-21	8,0829	

Рисунок 54. Зависимость значения времени жизни позитронов от количества атомов водорода, связанных с вакансией, для различных металлов

Из графика видно, что при малом количестве атомов водорода ($n < 4$) зависимость практически линейна для всех металлов. Угловым коэффициентом уравнения прямой для титана сопоставим со значениями, полученными для Al, Nb, Ta и W. Таким образом, можно заключить, что количество атомов водорода, связанных с вакансией, для титана определено корректно. При увеличении атомного номера (Z), угловым коэффициентом экспоненциально возрастает (рисунок 55), что свидетельствует о том, что в тяжелых металлах снижение

времени жизни позитронов в простых комплексах V-nH в зависимости от n происходит более интенсивно.



Уравнение	$y = y_0 + A \cdot \exp(R \cdot x)$		
Индекс корреляции	0,99971		
		Значени e	Станд. откл.
	y0	8,8	0,22656
	A	0,7	0,11929
	R	0,039	0,00214

Рисунок 55. Зависимость углового коэффициента наклона прямой от атомного номера

Линейный характер изменения времени жизни позитронов в комплексе V-nH в зависимости от n хорошо согласуется с данными по изменению заряда [170]. В ОЦК металлах (V, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo и W) наблюдается линейный рост заряда с увеличением количества атомов водорода в комплексе. Для V, Nb, Ta, Cr, Fe n не превышает 6, а для Mo и W 12.

Согласно данным, представленным в работах [1, 37, 38, 166], наиболее энергетически выгодная конфигурация водород-вакансионных комплексов V-2H, при этом указанные комплексы могут рекомбинировать с образованием более сложных 2V-4H [37]. Учитывая это и уже определенные дефекты, можно предположить, что комплексы типа mV-nH будут иметь $1 < m < 4$, а $1 < n < 6$.

Принимая во внимание вышесказанное и данные, представленные в работах [1, 171] для Fe и W, определяем время жизни позитронов для водород-вакансионных комплексов mV-nH: $\tau_{2V-2H} = 246 \pm 5$ пс; $\tau_{2V-4H} = 231 \pm 6$ пс; $\tau_{3V-3H} = 263 \pm 7$ пс.

3. Определение коэффициента захвата позитронов водород-вакансионными комплексами.

Коэффициент захвата позитронов μ_{1V} для металлов примерно равен $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ [155], а для небольших вакансионных комплексов ($m < 10$) коэффициент захвата μ_{mV} прямо пропорционален количеству вакансий m в данном кластере [172]. Коэффициенты захвата позитронов для кластеров различных размеров составили: $\mu_{2V} = 4 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\mu_{3V} = 6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $\mu_{4V} = 8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Коэффициент захвата позитронов водород-вакансионными комплексами меньше, чем для моновакансий, а его значение пропорционально размеру дефектов [169]:

$$\mu_{mV-nH} \approx \mu_{1V} \cdot \frac{r_{mV-nH}^3}{r_V^3}, \quad (30)$$

где r_V – радиус моновакансии, а r_{mV-nH} эффективный радиус водород-вакансионных комплексов.

Эффективный размер вакансионных и водород-вакансионных комплексов можно определить, используя модель, предложенную Графутиным В.И. и Прокопьевым Е.П. в работах [83, 84, 173]. Поскольку время жизни позитронов зависит от пространственной электронной плотности в месте аннигиляции, то при наличии вакансионных и водород-вакансионных комплексов время жизни позитронов будет изменяться в зависимости от структуры дефектов и определяться их размером. В данной модели полость, в которой локализуется позитрон, аппроксимируется сферической потенциальной ямой радиуса R_0 с бесконечно высоким потенциальным барьером. Волновая функция позитрона на стенах ямы обращается в нуль, а аннигиляция происходит лишь на внешних электронах, образующих стенку полости с толщиной электронного слоя ΔR . Скорость аннигиляции позитрона λ_d в приграничном слое ΔR зависит от радиуса свободного объема комплекса R и имеет вид [83, 84, 173]:

$$\lambda_d = \lambda_0 \left[1 - \frac{R}{R_0} + (2\pi)^{-1} \sin\left(\frac{2\pi R}{R_0}\right) \right], \quad (31)$$

где радиус $R = R_0 - \Delta R$, а λ_0 – скорость аннигиляции делокализованных позитронов. Выражение (31) связывает размер свободного объема полости $V = (4/3) \cdot \pi \cdot R^3$ со скоростью аннигиляции позитронов в ней. Поскольку скорость аннигиляции

обратно пропорциональна времени жизни $\lambda = 1/\tau$, то выражение (31) можно переписать в виде:

$$\tau_d = \tau_0 \left[1 - \frac{R}{R+\Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R+\Delta R} \right) \right]^{-1}, \quad (32)$$

где τ_0 и τ_d – время жизни делокализованных позитронов и захваченных дефектами, соответственно.

Используя выражение (32) и предположив, что толщина электронного слоя не зависит от размера комплекса, а объем вакансионного комплекса, состоящего из m моновакансий, равен сумме объемов m моновакансий, возможно определить время жизни позитронов, захваченных такого рода дефектами. Результаты для титана представлены в таблице 11.

Таблица 11. Размер вакансионных комплексов в титане и время жизни позитронов, локализованных в них

Количество вакансий в комплексе	Размер комплекса, Å	Время жизни позитронов, пс
0	-	142
1	1,61	222
2	2,03	265
3	2,32	305
4	2,56	340
5	2,75	370

Сравнивая полученные значения с результатами расчетов по методу атомной суперпозиции (ATSUP), представленными в работе [154], можно отметить, что при малых размерах вакансионных комплексов ($m \leq 5$) совпадение данных удовлетворительное и расхождение не превышает 15 %.

В диапазоне концентраций (0,028÷0,049) масс. % были получены следующие временные компоненты: $\tau_0 = 143,9 \pm 0,7$ пс, $\tau_1 = 227 \pm 5$ пс, $\tau_2 = 266 \pm 4$ пс, $\tau_3 = 286 \pm 5$ пс, $\tau_4 = 305 \pm 9$ пс. Сопоставляя полученные значения с результатами расчетов (таблица 11), можно заключить, что в указанном диапазоне концентраций

формируются вакансии и вакансионные комплексы, объединяющие до 4 моновакансий.

Результаты расчета размера и коэффициента захвата позитронов представлены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты расчета размера и коэффициента захвата позитронов комплексами водород-вакансионными комплексами

Тип дефектов	V-1H	V-2H	V-3H	2V-2H	2V-4H	3V-3H
Радиус дефектов, Å	1,50	1,40	1,26	1,84	1,70	1,99
Коэффициент захвата, 10^{14} с^{-1}	1,63	1,32	0,95	2,99	2,35	3,78

4. Расчет концентрации дефектов по двухкомпонентной модели захвата позитронов.

Концентрацию для каждого типа дефектов возможно определить с помощью двухкомпонентной модели захвата позитронов [82]. Так, концентрации моновакансий C_V , вакансионных кластеров C_{mV} , комплексов типа «моновакансия-водород» C_{V-nH} и комплексов типа «кластер-водород» C_{mV-nH} определяются следующими выражениями:

$$C_{1V} = \frac{k_{1V}}{\mu_{1V}}, \quad (33)$$

$$C_{mV} = \frac{k_{mV}}{\mu_{mV}}, \quad (34)$$

$$C_{V-nH} = \frac{k_{V-nH}}{\mu_{V-nH}}, \quad (35)$$

$$C_{mV-nH} = \frac{k_{mV-nH}}{\mu_{mV-nH}}, \quad (36)$$

где k_{1V} и μ_{1V} – скорость захвата и коэффициент захвата позитронов моновакансиями, k_{mV} и μ_{mV} – скорость захвата и коэффициент захвата позитронов вакансионными комплексами, k_{V-nH} и μ_{V-nH} – скорость захвата и коэффициент захвата позитронов комплексами типа V-nH, k_{mV-nH} и μ_{mV-nH} – скорость захвата и коэффициент захвата позитронов дефектами типа mV-nH.

Применяя формулы (33–36) и используя данные, представленные в таблице 12 и на рисунке 48, возможно рассчитать концентрацию для всех типов дефектов. Результаты расчета концентраций дефектов в титане VT1-0 с различным содержанием водорода отражены на рисунке 56.

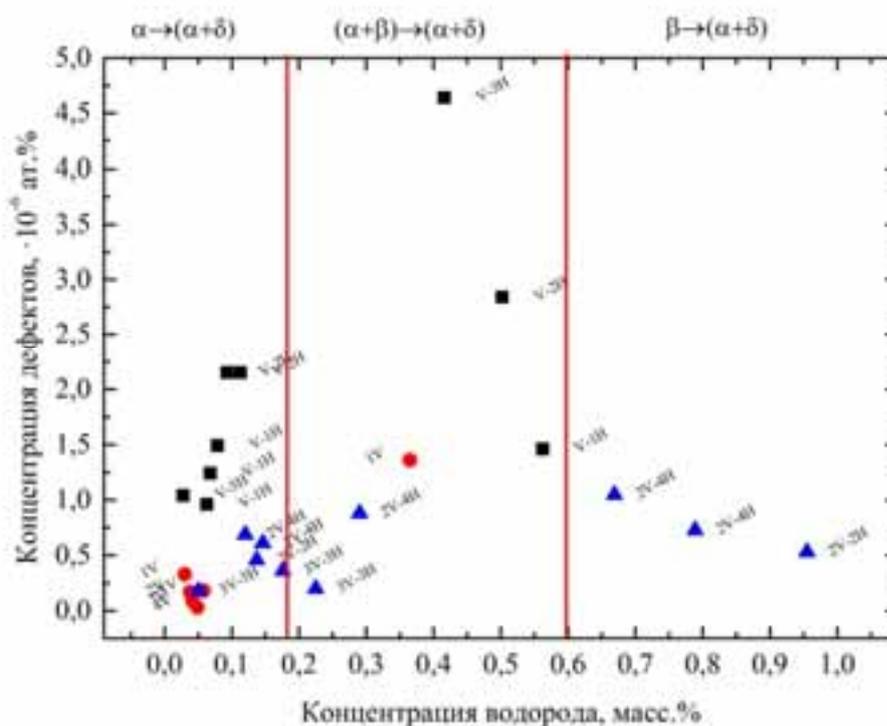


Рисунок 56. Зависимость концентрации вакансионных и водород-вакансионных комплексов в титане VT1-0 от содержания водорода

Таким образом, установлены основные закономерности формирования водород-индуцированных дефектов, преимущественно вакансионных и водород-вакансионных комплексов, а также дислокаций, в титане VT1-0 после наводороживания из газовой среды при температуре 600 °С до концентраций в диапазоне (0,18 ÷ 0,95) масс. %. Согласно данным комплексного анализа микроструктурных изменений с использованием методов позитронной спектроскопии и РСА установлено следующее:

1. При содержании водорода до 0,028 масс. % происходят незначительные изменения аннигиляционных характеристик, обусловленные расширением кристаллической решетки, при этом параметры решетки a и c изменяются согласовано.

2. При повышении концентрации до 0,049 масс. %, в результате увеличения подвижности вакансионных дефектов в присутствии водорода, наблюдается их коагуляция с образованием вакансионных комплексов mV ($2 \leq m \leq 4$).

3. В диапазоне концентраций (0,049 ÷ 0,113) масс.% происходит интенсивное образование простых водород-вакансионных комплексов $V-nH$ ($1 \leq n \leq 3$).

4. При содержании от 0,113 до 0,29 масс. % наблюдается формирование сложных водород-вакансионных комплексов $mV-nH$ ($2 \leq m \leq 3$, $2 \leq n \leq 4$).

5. Дальнейшее увеличение содержания до 0,562 масс. % сопровождается резким увеличением концентрации комплексов $V-nH$ ($1 \leq n \leq 3$) и образованием гидридов.

6. В диапазоне концентраций (0,669 ÷ 0,955) масс.% увеличивается объемная доля гидридов, и образуются водород-вакансионные комплексы $mV-nH$ ($2 \leq m \leq 3$, $2 \leq n \leq 4$).

Для исследования влияния водород-индуцированных дефектов на механические свойства титана VT1-0 проведен анализ микротвердости в зависимости от содержания водорода. Измерение микротвердости осуществлялось на автоматическом микротвердомере KB30S Prüftechnik GmbH при нормальных условиях при нагрузке 100 г. Для индентации создавалась координатная сетка 4×4, расстояние между отпечатками превышало 2 диагонали. Результаты представлены на рисунке 57.

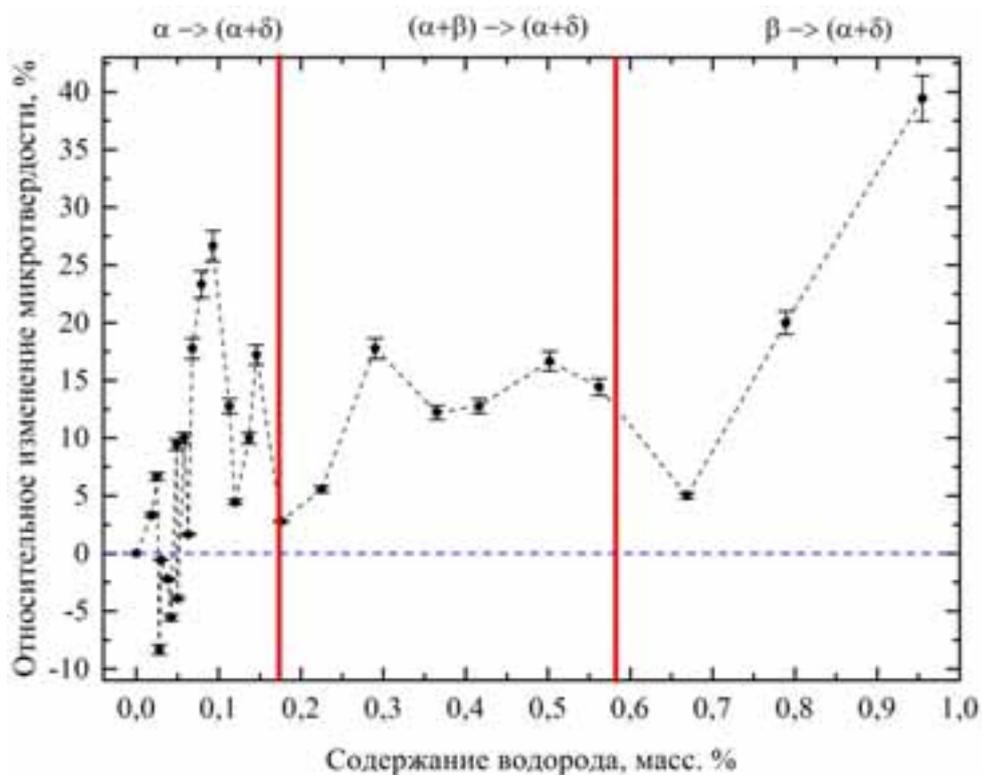


Рисунок 57. Зависимость относительного изменения микротвердости от содержания водорода в титане VT1-0

Сравнивая рисунок 57 с результатами позитронной спектроскопии, можно отметить, что изменения микротвердости практически полностью повторяют изменения интенсивности долгоживущей компоненты вплоть до концентрации ~ 0,4 масс. %. Эффекты упрочнения наблюдаются в области формирования простых водород-вакансионных комплексов (V-nH) и увеличения их концентрации, в то время как разупрочнение наблюдается при формировании сложных водород-вакансионных комплексов (mV-nH) и уменьшении их концентрации. Если связать эффект разупрочнения с влиянием первичных носителей пластичности – дислокациями, то можно отметить, что, по всей видимости, образование сложных комплексов происходит за счет взаимодействия и движения дислокаций. Данный факт хорошо согласуется с уменьшением интенсивности долгоживущей компоненты, сопровождающимся увеличением короткоживущей компоненты и изменением микродеформаций.

Данные, представленные в работе [29], подтверждают высказанные предположения. Авторами данной работы с помощью многоуровневого

моделирования были рассмотрены основные свойства водород-вакансионных комплексов в α -Fe и выявлена их роль в формировании прото нано-пустот (proto nano-voids) при пластической деформации. Показано, что водород-вакансионные комплексы стабильны даже при высоких температурах и имеют низкий коэффициент диффузии. В отличие от одиночных вакансий, комплексы остаются стабильными и не поглощаются дислокациями. Установлено, что при содержании водорода $10^{-4} \sim 10^{-2}$ ат. долей деформация при комнатной температуре приводит к образованию большого количества водород-вакансионных комплексов за счет взаимодействия и движения дислокаций. Кроме того, с течением времени хаотично распределенные водород-вакансионные комплексы увеличиваются за счет поглощения дополнительных вакансий и выступают в качестве ядер для формирования прото нано-пустот.

Для экспериментального подтверждения последнего утверждения через 8 месяцев после первичных измерений проведено повторное исследование импульсного распределения аннигиляции позитронов для части образцов титана VT1-0 насыщенных водородом (рисунок 58).

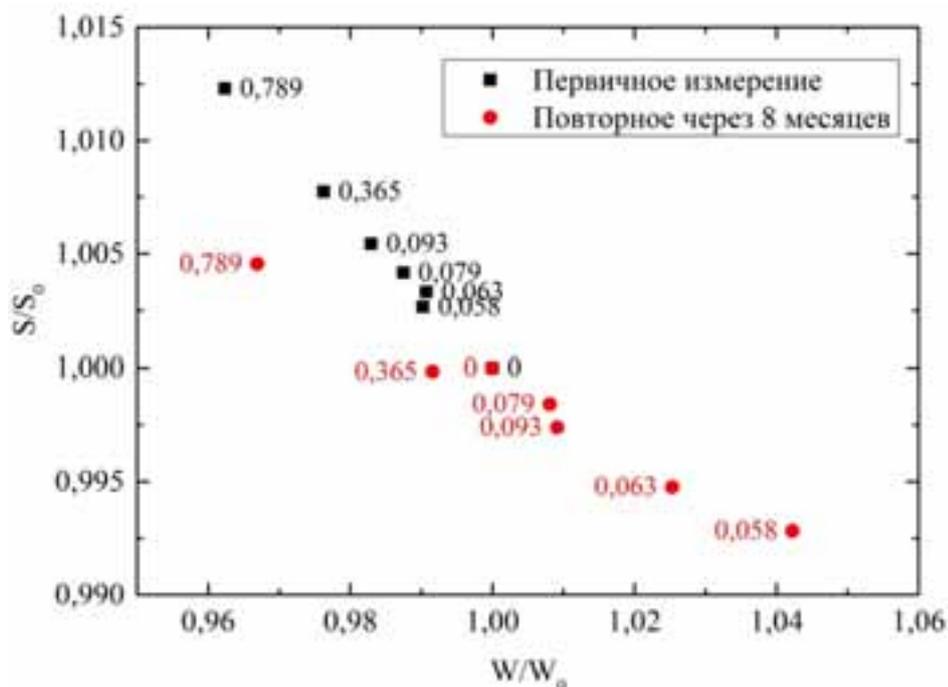


Рисунок 58. Графическое представление R-параметра ДУАЛ для титана VT1-0 при различном содержании водорода

На основании полученных данных делаем вывод о том, что для всех измеренных образцов после 8 месяцев выдержки при комнатной температуре наблюдается смещение относительных параметров в область низких значений параметра S/S_0 и повышенных значениях W/W_0 , что свидетельствует об образовании более сложных водород-вакансионных комплексов, по всей видимости, за счет коагуляции уже имеющихся дефектов.

4.2. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов методом Ритвельда

Как было показано ранее, методы позитронной спектроскопии позволяют идентифицировать точечные дефекты и их комплексы в системах «металл-водород», а также определить их концентрацию [3, 5, 9, 60–62, 93]. Однако при одинаковых концентрациях комплексы дефектов могут быть по-разному распределены по узлам решетки титана. В таком случае структурное состояние системы $Ti-nV-mH$ (n – число вакансий, m – число атомов водорода) оказывается неоднозначным. Возникает необходимость использования методов, чувствительных к особенностям пространственного распределения атомов. Одним из таких методов является метод Ритвельда, который с помощью вариации структурных и профильных параметров интенсивности рентгеновского излучения позволяет наилучшим образом аппроксимировать экспериментальные дифрактограммы. Метод Ритвельда представляет собой полнопрофильное уточнение интенсивностей отраженного рентгеновского излучения нелинейным методом наименьших квадратов.

Ранее были определены структуры вакансионных и водород-вакансионных комплексов в титане VT1-0 методами позитронной спектроскопии [60], однако вопрос об идентификации структурного состояния образовавшихся систем остался открытым. Далее с целью однозначного определения конфигурации комплексов в решетке с распределенными дефектами использовались эталонные решетки титана из базы COD [174]. Впоследствии в данных решетках было смоделировано внедрение атомов H и вакансий с заданной плотностью. Вакансии распределялись

по неэквивалентным узловым позициям, а атомы Н внедрялись в симметричные места решеток. Вследствие ограниченности сведений об энергетической стабильности решеток систем Ti-nV-mH в условиях различной плотности вакансий и атомов водорода, возникает необходимость проведения расчетов энергии связи атомов для различных конфигураций водород-вакансионных комплексов. Подобные сведения могут быть использованы для однозначной идентификации структуры титана, установленной на основе определения стабильных конфигураций атомов в системе Ti-nV-mH с заданным распределением дефектов по предпочтительным узлам.

Таким образом, целью данной работы является определение структурных характеристик решеток титана (α -Ti) с различными водород-вакансионными комплексами и стабильности суперячеек систем Ti-nV-mH методом Ритвельда [175].

Экспериментальные данные о структуре водород-вакансионных комплексов, полученные методами позитронной спектроскопии, приведены в таблице 13.

Таблица 13. Типы дефектных суперячеек системы Ti-nV-mH

Тип дефектов	Содержание вакансий и атомов Н
Ti-1V-0H	1+0
Ti-1V-1H	1+1
Ti-2V-0H	2+0
Ti-2V-1H	2+1
Ti-3V-3H	3+3

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре Shimadzu XRD 7000s. Съёмки производились на медном излучении ($K\alpha$) по схеме Брегга - Бретано с напряжением 40 кВ и током пучка 30 мА. Дифрактограммы были получены в угловом интервале $20^\circ - 80^\circ$ с шагом $0,025^\circ$, время экспозиции в точке 0,6 с.

Обработка данных методом Ритвельда осуществлялась в программном комплексе Reflex [176]. Для проведения модельных расчетов был выбран чистый титан с ГПУ решеткой: пространственная группа $63/mmc$, параметры решетки $a = b = 0,29366$, $c = 0,46519$ nm, $\alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$ [174]. Энергия решетки системы

титан-водород определялась в рамках функционала электронной плотности стандартным градиентным псевдопотенциалом электронной плотности (GGA) при температуре 0 К. При данной температуре расчеты энергии не осложнены вкладом колебательного спектра атомов, спин электронов также не учитывался. Решетку чистого титана считали геометрически оптимизированной. Детали использованного кода приведены в работах [177, 178]. На основе решетки титана была построена суперячейка из 32 атомов с параметрами $2 \times 2 \times 2$, т.е. кратными размерам исходной ГПУ решетки (рисунок 59).

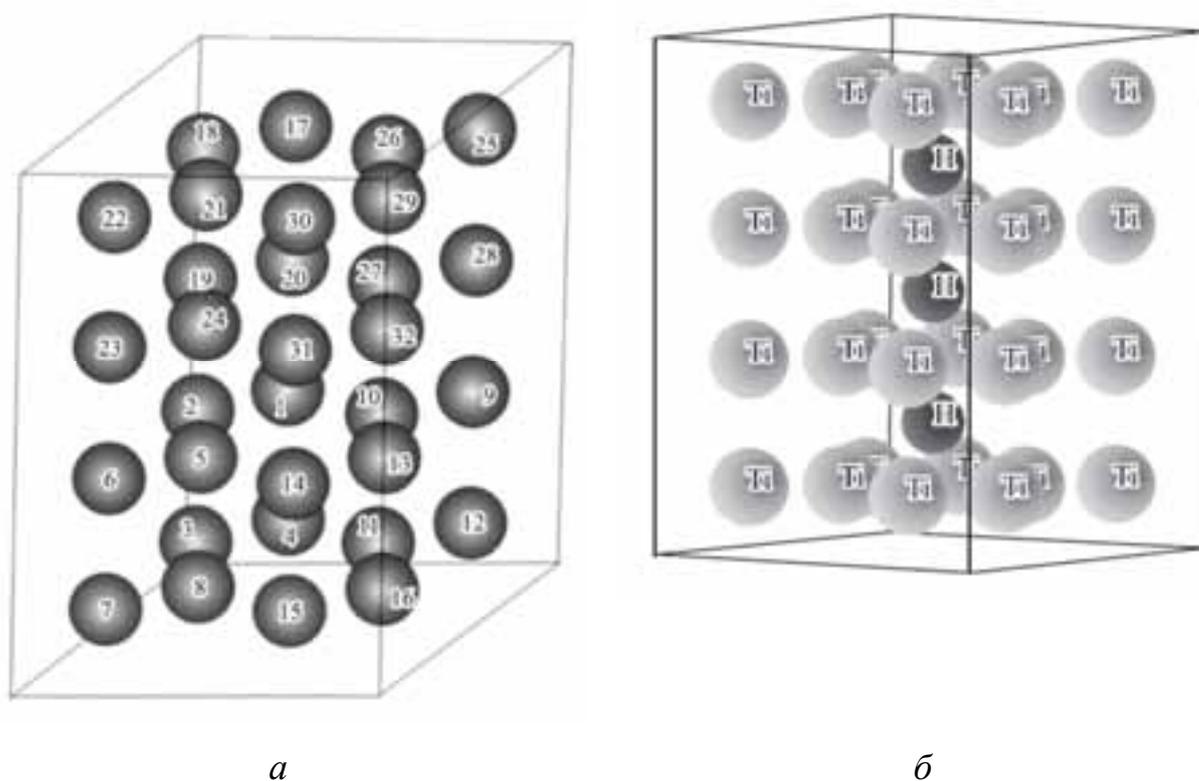


Рисунок 59. Распределение атомов в суперячейке Ti (а) и суперячейка системы Ti-3V-3H (б)

Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производились самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В этом случае сходимость полной энергии составляла $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ эВ/атом. В решетке титана

учитывался вакуум, равный 0,16 нм с целью минимизации влияния краевых эффектов на расчеты энергии основного состояния.

С помощью данных, полученных методами ПС, для наводороженных образцов титана ВТ1-0 было показано, что в суперячейках наблюдается не более 3 вакансий и 3 атомов водорода. В данной работе были исследованы решетки титана с 32 атомами (суперячейки) с различными внедрениями дефектов: 1) одна вакансия; 2) 1 вакансия и атом водорода; 3) 2 вакансии; 4) 1 вакансия и 2 атома водорода; 5) 3 вакансии и 3 атома водорода (таблица 13). Во всех случаях для известных концентраций дефектов рассматривались различные распределения дефектов (вакансии) по неэквивалентным узлам суперячеек. Вакансии рассматривались как дефекты Шотки. Предполагалось, что атомы водорода внедрялись в высокосимметричные позиции. Для удобства все атомы в суперячейках титана были пронумерованы (рисунок 59а).

Для расчета стабильности системы титан-водород-вакансии, рассмотрим подробнее распределение дефектов в суперячейках (таблица 13). Было выделено пять случаев (рисунок 59):

- 1) вакансия замещает атомы №8 или 27;
- 2) рассмотрены 8 суперячеек. Атом Н $[0.5 \ 0.5 \ 0.5]$ находился в центре суперячейки, а вакансии замещали атомы с номерами №1, 5, 8, 13, 20, 24, 30, 32;
- 3) рассмотрены 7 суперячеек, в которых две вакансии замещали атомы №8-11, 8-14, 8-5, 8-10, 8-24, 8-31, 8-32;
- 4) два атома Н были размещены по координатам $[0.5 \ 0.5 \ 0.25]$ и $[0.5 \ 0.5 \ 0.75]$, а вакансия замещала атом №8;
- 5) рассмотрены 11 суперячеек. Во всех суперячейках три атома Н были размещены по координатам $[0.5 \ 0.5 \ 0.25]$, $[0.5 \ 0.5 \ 0.5]$ и $[0.5 \ 0.5 \ 0.75]$. Три вакансии замещали атомы: №8-5-11, 8-5-27, 8-11-13, 8-11-15, 8-11-16, 8-11-21, 8-11-24, 8-11-30, 8-11-31, 8-14-11, 5-10-13.

Для иллюстрации на рисунке 59б приведено пространственное распределение трех вакансий и атомов водорода в суперячейке титана с

удаленными атомами № 5-10-13. Для всех вышеуказанных суперячеек была исследована стабильность по формуле смешений:

$$\Delta E = E_c - \left[\frac{n}{4} E_{Ti} - E_H \right], \quad (37)$$

где E_c – энергия суперячейки, n – число атомов Ti в суперячейке, E_H – энергия атома водорода. По формуле (71) производилось сравнение энергии суперячейки и свободных атомов. Если $\Delta E < 0$, система считалась стабильной, если $\Delta E > 0$ – система нестабильна. Стабильность суперячейки без водорода оценивалась по формуле (37), в которой был удален вклад энергии атома водорода E_H . Структурные данные решетки Ti были извлечены из базы COD [174]. Энергия свободного атома H была найдена на основе энергии молекулы H₂, и оказалась равной $E_H = -14,146$ эВ.

Результаты расчетов энергии смешения суперячеек титана, для которых критерий согласия в методе Ритвельда оказался наименьшим, приведены в таблице 14. Расчеты энергии смешения показали, что все без исключения суперячейки оказываются стабильными. Более того, энергия связи атомов в суперячейке ($-\Delta E$) характеризуется высокими значениями (таблица 14). Энергия исходной суперячейки титана из 32 атомов равна $E = -50981,8729$ эВ.

Таблица 14. Энергия суперячейки системы титан-водород

Тип дефектов	Энергия системы, эВ	Энергия смешения эВ
Ti-1V-0H	-49476,92779	-8,1438
Ti-1V-1H	-49493,75166	-10,8218
Ti-2V-0H	-47892,67496	-19,6582
Ti-1V-2H	-49500,45117	-3,3750
Ti-2V-2H	-47918,66996	-17,3610
Ti-3V-3H	-46338,29303	-18,6052

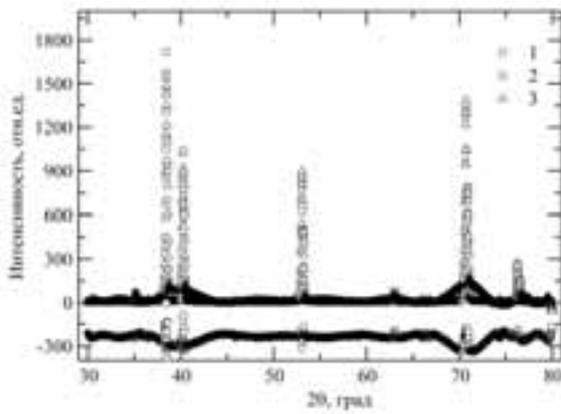
Установлено, что замещение вакансиями атомов титана в суперячейке приводит к существенному росту ее энергии по сравнению с исходной суперячейкой. Внедрение атомов водорода в целом также приводит к повышению

энергии, однако система Ti-nV-mH в исследованных случаях оказывается высокостабильной.

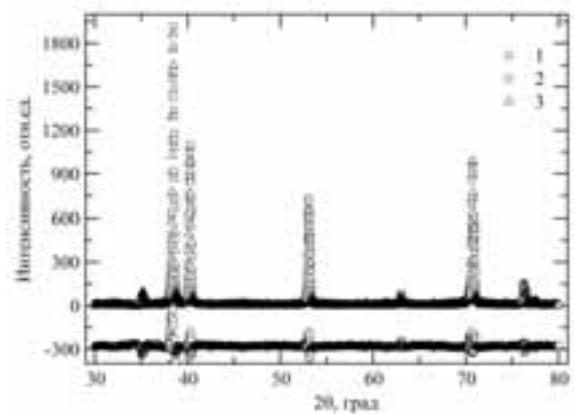
С целью идентификации структурного состояния наводороженного титана BT1-0 в работе был проведен рентгеноструктурный анализ образцов с различной концентрацией дефектов методом Ритвельда. В рамках данного метода рассматривается максимальный вклад (полнопрофильное уточнение) рефлексов интегральной интенсивности в экспериментальную дифрактограмму при вариации профильных, структурных параметров решеток (координаты атомов, дефектов, параметры решеток, параметры профиля рефлексов, фон и т.д.). Вариация параметров суперячеек производилась при условии их пропорциональности. Интенсивность фонового излучения на дифрактограммах аппроксимировалась многочленом 20-й степени. Были обработаны дифрактограммы титана BT1-0: в исходном состоянии, насыщенные водородом, а также в присутствии в суперячейках 1-3 вакансий (таблица 13). Полнопрофильному уточнению были подвергнуты все суперячейки титана в вышеуказанных случаях. В методе Ритвельда количественное сравнение расчетной и экспериментальной интенсивностей производилось с помощью критерия согласия, который рассчитывается по следующей формуле:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i [I_{\text{расч}}(2\theta_i) - I_{\text{эксп}}(2\theta_i)]^2}{\sum_i w_i [I_{\text{эксп}}(2\theta_i)]^2} \right\}^{1/2}, \quad (38)$$

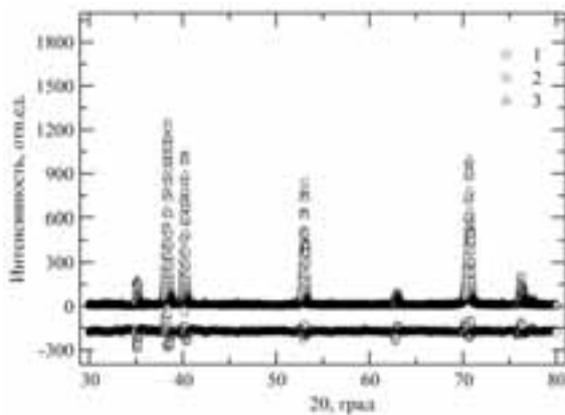
где $I_{\text{расч}}$, $I_{\text{эксп}}$ – расчетная и экспериментальные интенсивности, w_i – статистический вес рефлексов. На рисунке 60 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы титана BT1-0, а также разность между интенсивностями в зависимости от угла отражения.



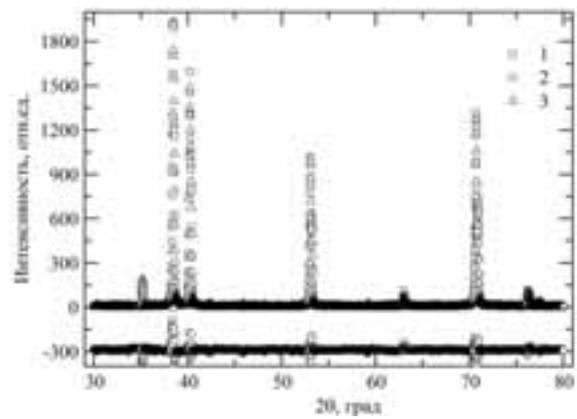
а



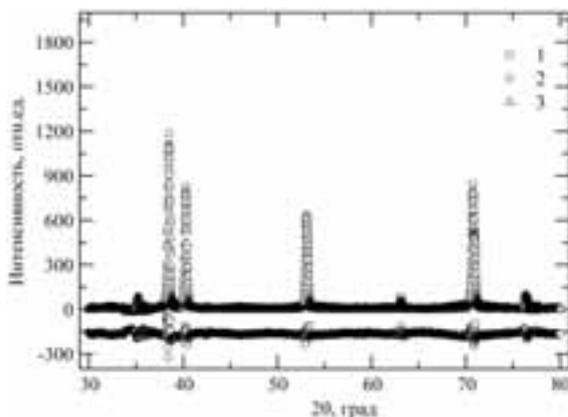
б



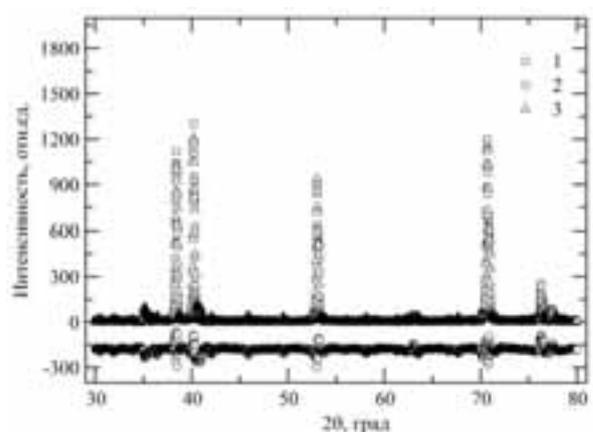
в



г



д



е

Рисунок 60. Дифрактограммы системы Ti-nV-mH: а) Ti-0V-0H исходное состояние; б) Ti-1V-0H – одна вакансия; в) Ti-1V-1H – одна вакансия и атом водорода; г) Ti-2V-0H – две вакансии; д) Ti-1V-2H – одна вакансия и два атома водорода; е) Ti-3V-3H – три вакансии и три атома водорода, где 1 – эксперимент, 2 – теория, 3 – разность значений между экспериментальной и расчетной интенсивностями)

Критерии согласия, найденные по формуле (38) приведены в таблице 15.

Таблица 15. Структурные параметры суперячеек системы титан-водород-вакансия

Тип дефектов	a (нм)	b (нм)	c (нм)	α (°)	β (°)	γ (°)	R_{wp} (%)
Ti-1V-0H	0,58923	0,58923	0,93638	90,00	90,00	119,97	13,69
Ti-1V-1H	0,59143	0,58880	0,93814	89,97	89,67	120,03	12,34
Ti-2V-0H	0,59019	0,58962	0,93647	90,09	90,11	119,87	11,17
Ti-2V-1H	0,58729	0,58892	0,93467	90,03	90,11	119,99	12,83
Ti-3V-3H	0,583685	0,585802	0,93698	90,58	88,74	119,33	14,44

Расчетные дифрактограммы хорошо аппроксимируют экспериментальные интенсивности. Необходимо отметить, что критерий согласия для исходного состояния титана VT1-0 оказалась равной $R_{wp} = 24,03\%$. Относительно большое расхождение связано с тем, что образцы в исходном состоянии были подвергнуты прокатке, и, следовательно, вклад рефлексов в интегральную интенсивность отражения оказывается в существенной степени анизотропным. Было установлено, что

1) конфигурации решетки титана с одной вакансией соответствует суперячейка Ti-1V-0H, в котором вакансия замещает атом №8 (рисунок 60б);

2) конфигурации решетки титана с одной вакансией и атомом H соответствует суперячейка Ti-1V-1H, в котором вакансия замещает атом №30, а атом водорода находится в центре суперячейки с координатами [0.5 0.5 0.5] (рисунок 60в);

3) конфигурации решетки титана с двумя вакансиями соответствует суперячейка Ti-2V, в котором вакансии замещают атомы №8 и 31 (рисунок 60г);

4) конфигурации решетки титана с одной вакансией и двумя атомами H соответствует суперячейка Ti-1V-2H, в котором вакансия замещает атом №8, а атомы водорода находятся в местах суперячейки с координатами [0.5 0.5 0.25] и [0.5 0.5 0.75] (рисунок 60д);

5) конфигурации решетки титана с тремя вакансиями и тремя атомами Н соответствует суперячейка Ti-3V-3H, в котором вакансии замещают атомы №5 10 13, а атомы водорода находится в местах суперячейки с координатами [0.5 0.5 0.25], [0.5 0.5 0.75] и [0.5 0.5 0.75] (рисунок 60е).

В качестве иллюстрации идентификации конфигурации решетки титана с тремя вакансиями и атомов Н на рисунке 60е приведена модельная суперячейка Ti-3V-3H. Для перечисленных состояний суперячеек Ti-nV-mH была установлена полная структурная информация, представляющая собой уточненные (относительно эталона Т) значения параметров решетки, которые приведены в таблице 15, а также координаты атомов в суперячейках. Для суперячейки Ti-3V-3H пространственное распределение атомов приведено в таблице 16.

Таблица 16. Пространственное распределение атомов в суперячейке Ti-3V-3H

№	Атом	x	y	z	Эквивалентность	Занятость
1	Ti1	0,16667	0,33333	0,375	0,01076	0,2
2	Ti2	0,33333	0,16667	0,375	0,48526	0
3	Ti3	0,33333	0,16667	0,125	0	0,21
4	Ti4	0,16667	0,33333	0,125	0,02142	0
5	Ti6	0,83333	0,16667	0,375	0,01458	0
6	Ti7	0,83333	0,16667	0,125	0	0,22
7	Ti8	0,66667	0,33333	0,125	0,37187	0
8	Ti9	0,16667	0,83333	0,375	0,12629	0,37
9	Ti11	0,33333	0,66667	0,125	0	0,18
10	Ti12	0,16667	0,83333	0,125	$9,4 \cdot 10^{-4}$	0,02
11	Ti14	0,83333	0,66667	0,375	0,028	0
12	Ti15	0,83333	0,66667	0,125	0	0,19
13	Ti16	0,66667	0,83333	0,125	10^{-5}	0,05
14	Ti17	0,16667	0,33333	0,875	0	0,18
15	Ti18	0,33333	0,16667	0,875	0,05969	0
16	Ti19	0,33333	0,16667	0,625	$2 \cdot 10^{-5}$	0,2
17	Ti20	0,16667	0,33333	0,625	0,37326	0

№	Атом	x	y	z	Эквивалентность	Занятость
18	Ti21	0,66667	0,33333	0,875	0	0,2
19	Ti22	0,83333	0,16667	0,875	0,17815	0
20	Ti23	0,83333	0,16667	0,625	0	0,25
21	Ti24	0,66667	0,33333	0,625	$4 \cdot 10^{-5}$	0,05
22	Ti25	0,16667	0,83333	0,875	0,19886	0,59
23	Ti26	0,33333	0,66667	0,875	0,0286	0
24	Ti27	0,33333	0,66667	0,625	0,02499	0,26
25	Ti28	0,16667	0,83333	0,625	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,04
26	Ti29	0,66667	0,83333	0,875	0,20725	0,44
27	Ti30	0,83333	0,66667	0,875	0,58105	0
28	Ti31	0,83333	0,66667	0,625	0,37582	1
29	Ti32	0,66667	0,83333	0,625	0,01211	0
30	H33	0,5	0,5	0,5	0	0
31	H34	0,5	0,5	0,25	0	0
32	H35	0,5	0,5	0,75	0	0

На основании проведенного исследования установлено, что первопринципные расчеты стабильности решеток титана с дефектами, а также метод Ритвельда подтверждают и дополняют картину структурного состояния титана ВТ1-0 с дефектами, обнаруженными методами ПС. В частности, было установлено, что суперячейки титана с дефектами оказываются высокостабильными. Энергия связи атомов в данных ячейках варьируется в пределах $\sim (3-20)$ эВ. Полнопрофильное уточнение экспериментальных дифрактограмм титана ВТ1-0 методом Ритвельда подтвердило сведения о концентрациях дефектов в решетках α -Ti, полученные методами ПС. Кроме того, методом Ритвельда определены параметры решетки титана ВТ1-0 с дефектами, а также получено пространственное распределение атомов и дефектов в решетке.

4.3. Влияние скорости охлаждения и температуры наводороживания на дефектную структуру

При насыщении водородом из газовой среды на накопление водород-индуцированных дефектов оказывают влияние не только концентрация водорода, но и температура, а также скорость охлаждения [179].

Параметры эксперимента не отличаются от представленных выше (раздел 4.1), за исключением параметров наводороживания. Наводороживание осуществлялось до одинаковых концентраций на установке Gas Reaction Controller LPB, температура наводороживания изменялась в диапазоне от 500 до 700 °С, скорость охлаждения после нагрева изменялась в ручном режиме и определялась по кривым охлаждения.

На рисунке 61 представлены кривые поглощения водорода в зависимости от температуры наводороживания.

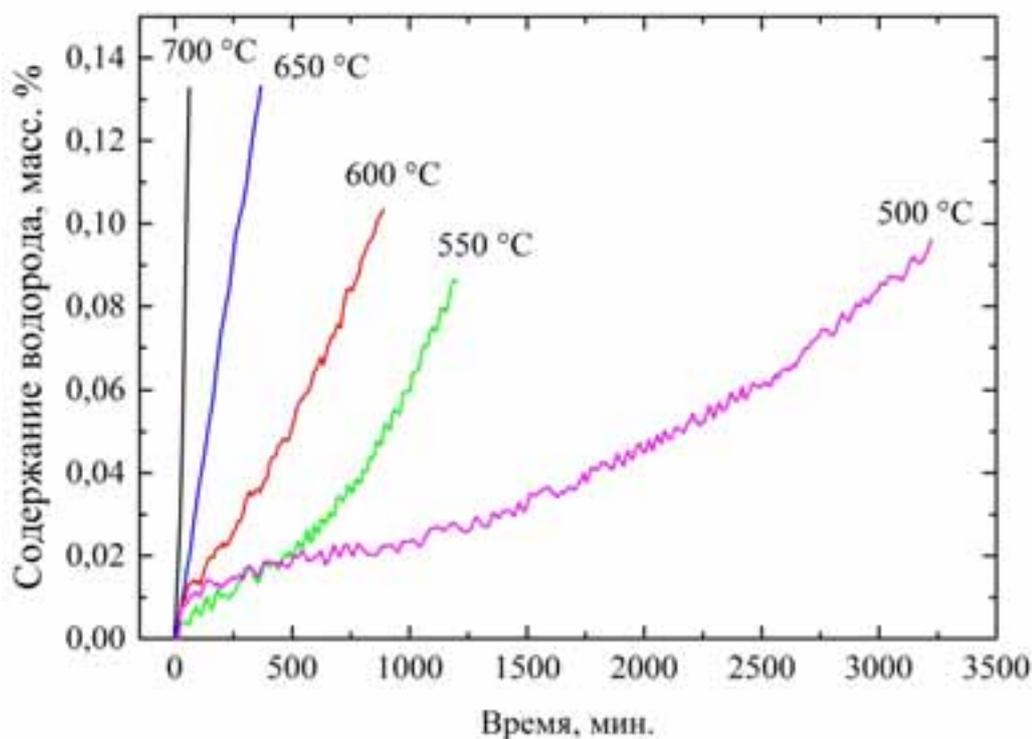


Рисунок 61. Кривые поглощения водорода для титана VT1-0 в зависимости от температуры наводороживания

Изображение демонстрирует, что скорость поглощения водорода растет с увеличением температуры наводороживания, с ростом температуры кривые поглощения приобретают линейный характер. После наводороживания до одинаковых концентраций образцы медленно охлаждались до комнатной температуры в вакуумной камере в одинаковом режиме.

На рисунке 62 представлена кривые охлаждения для образцов титана ВТ1-0 после наводороживания при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до одинаковых концентраций. Охлаждение до температуры $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет практически линейный характер, скорость охлаждения определялась по углу наклона кривых охлаждения до данной температуры.

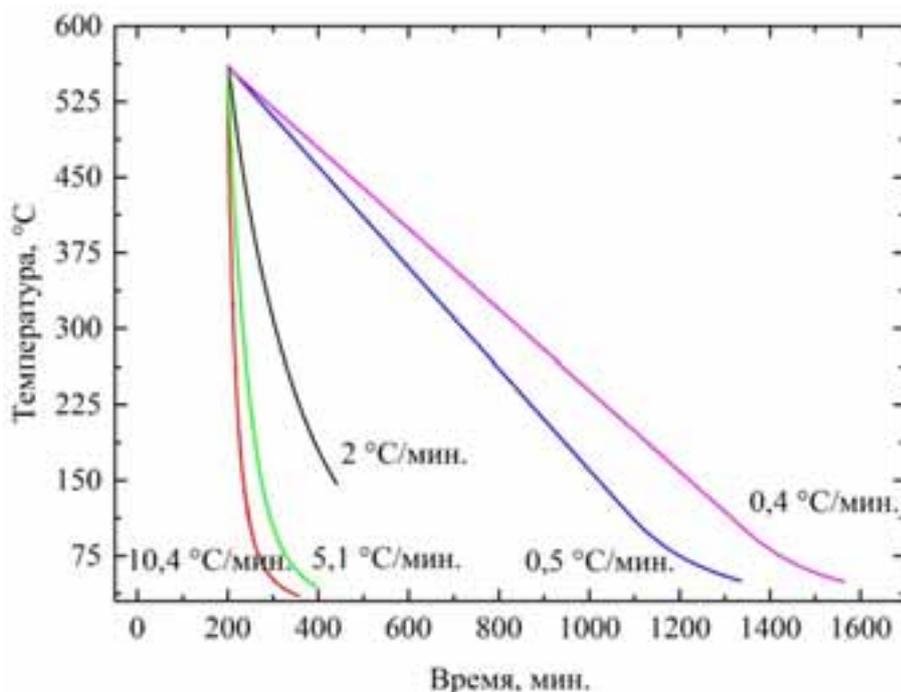


Рисунок 62. Кривые охлаждения для титана ВТ1-0 после наводороживания при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ до одинаковых концентраций

Абсолютное содержание водорода в образцах до наводороживания составило 0,0017 масс.%, после наводороживания из газовой фазы в представленных выше условиях содержание водорода в образцах составило $0,09\pm 0,01$ масс. %.

Результаты анализа изменений аннигиляционных характеристик приведены в таблицах 17–18.

Таблица 17. Зависимость изменения аннигиляционных характеристик от температуры наводороживания для титана ВТ1-0

Температура, °С	$\tau_2 \pm 10$, пс	$I_2 \pm 0,1$, %	$S/S_0 \pm 0,001$	$W/W_0 \pm 0,002$
500	206	3,4	1,003	0,960
550	224	2,9	0,958	0,964
600	220	4,1	0,954	0,950
650	207	5,0	0,954	0,952
700	209	3,6	0,956	0,949

Из таблицы 17 видно, что с ростом температуры наводороживания долгоживущая компонента практически не изменяется в пределах погрешности, изменение интенсивности также незначительно. Кроме того, относительные изменения параметров ДУАЛ в пределах 1,5% также можно считать незначительным.

Можно заключить, что при одинаковом содержании водорода температура наводороживания не оказывает существенного влияния на дефектную структуру титана ВТ1-0. Основным центром захвата позитронов являются водород-вакансионные комплексы V-2H.

Таблица 18. Зависимость изменения аннигиляционных характеристик от скорости охлаждения после наводороживания при $T=600$ °С для титана ВТ1-0

Скорость охлаждения, °С\мин.	$\tau_2 \pm 9$, пс	$I_2 \pm 0,1$, %	$S/S_0 \pm 0,001$	$W/W_0 \pm 0,005$
0,4	244	3,0	0,990	1,052
0,5	227	3,5	0,995	1,030
2	220	4,1	1,005	0,983
5,1	218	4,4	1,001	1,003
10,1	205	4,5	1,001	0,995

Из таблицы 18 видно, что с увеличением скорости охлаждения происходит снижение времени жизни долгоживущей компоненты, сопровождающееся незначительным ростом ее интенсивности, при этом параметры S/S_0 и W/W_0 незначительно увеличиваются и уменьшаются, соответственно.

Увеличение скорости охлаждения оказывает влияние на дефектную структуру титана VT1-0, при скоростях охлаждения выше $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. образуются простые водород-вакансионные комплексы ($V-nH$, где $n \in [1,2]$), снижение скорости охлаждения приводит к формированию более сложных комплексов ($mV-nH$), поскольку образующиеся дефекты успевают рекомбинировать.

4.4. Влияние высокотемпературного отжига на стабильность водород-индуцированных дефектов

Высокотемпературный отжиг является одним из методов восстановления структуры материалов, удаления растворенного водорода и дефектов (в том числе и водород-индуцированных дефектов). Для исследования стабильности водород-вакансионных комплексов в титане VT1-0 после наводороживания из газовой среды подготовлена серия экспериментальных образцов. Поверхность образцов ($20 \times 20 \times 1$ мм) была подготовлена методом электрохимического травления в водном растворе азотной и плавиковой кислот при комнатной температуре. Для снятия внутренних напряжений и удаления дефектов, образцы были отожжены в вакууме при температуре 750°C в течение 60 минут [5].

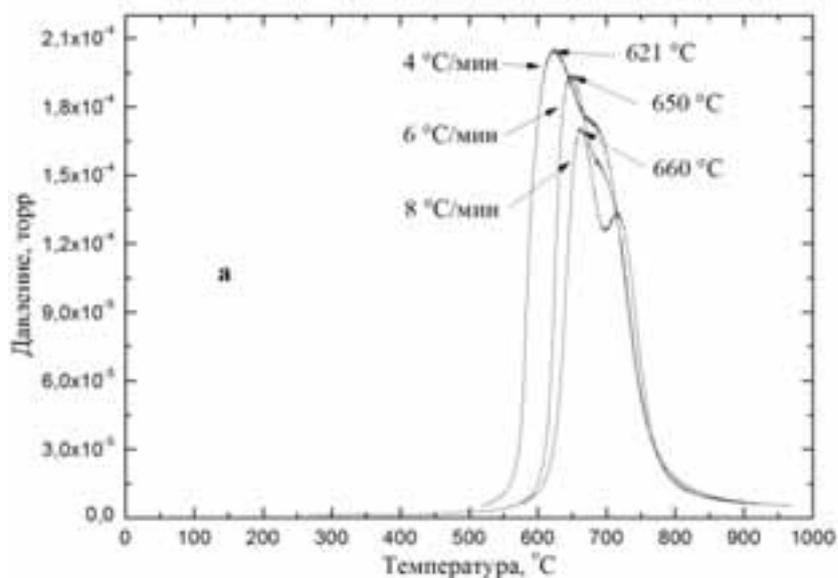
Насыщение образцов водородом также было проведено на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller Advanced Materials Corporation) по методу Сивертса из газовой среды при высоком давлении и температуре. Параметры наводороживания, методики исследования методами позитронной спектроскопии и рентгеноструктурного анализа идентичны параметрам, представленным в разделе 4.1.

Спектры термодесорбции (ТДС) водорода были получены на комплексе Gas Reaction Controller с использованием квадрупольного масс-спектрометра RGA100 (Stanford Research Systems). Для набора такого спектра образец помещался в

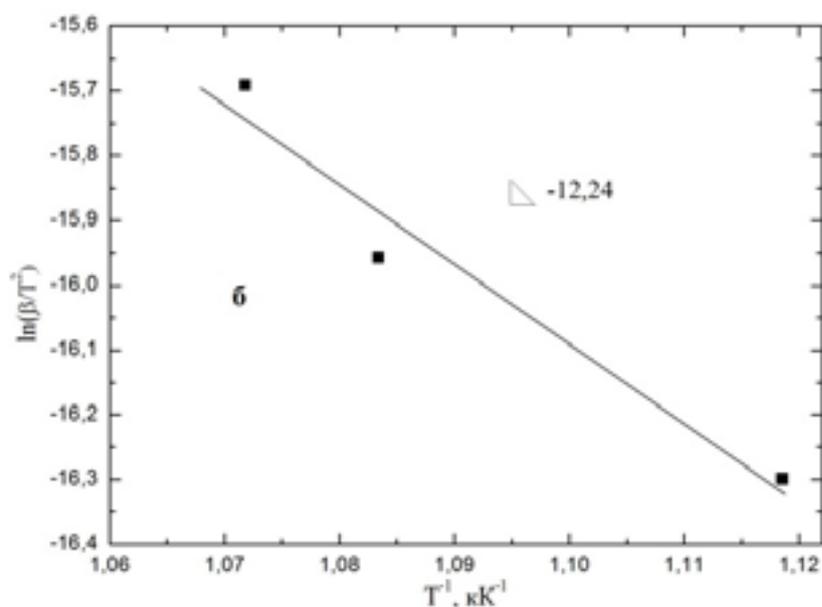
камеру, которая затем вакуумировалась до давления не выше 10^{-4} Па. Далее образец нагревался по линейному закону с постоянным измерением потока десорбированного водорода масс-спектрометром. Скорость нагрева образцов во время термодесорбции водорода варьировалась между 4 и 8 °С/мин. Нагрев производился в диапазоне температур $30 \div 900$ °С. Расчет энергии связи из спектров термодесорбции водорода осуществлялся с применением метода Киссинджера [125, 126].

Среднее время жизни позитронов в исходных образцах до насыщения водородом составляет $142 \pm 0,4$ пс. Дальнейшее насыщение водородом происходило в одном режиме для получения одинаковых концентраций. Абсолютное содержание водорода в образцах после насыщения составляет ~ 1 масс.%, объемное содержание гидридов составляет ~ 40 об.%.

На рисунке 63 представлены типичные спектры термодесорбции водорода из образцов титанового сплава после насыщения водородом из газовой среды до концентрации 1 масс.%.



а



б

Рисунок 63. Спектры термодесорбции водорода (а)
и график зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$

С целью определения энергии связи водорода в титане ВТ1-0 при насыщении из газовой среды построен график (рисунок 63) зависимости $\ln(\beta/T^2)$ от $1/T$, где β – скорость нагрева, T – температура максимума выхода водорода [125]. Было рассчитано значение энергии связи, которое составило 102 кДж/моль. Полученное значение согласуется с результатами других авторов [126] по определению энергии связи водорода в титане ВТ1-0 после насыщения из газовой среды (100 кДж/моль).

Данное значение соответствует энергии связи водород в гидриде титана, что согласуется с результатами рентгенографических исследований (рисунок 64).

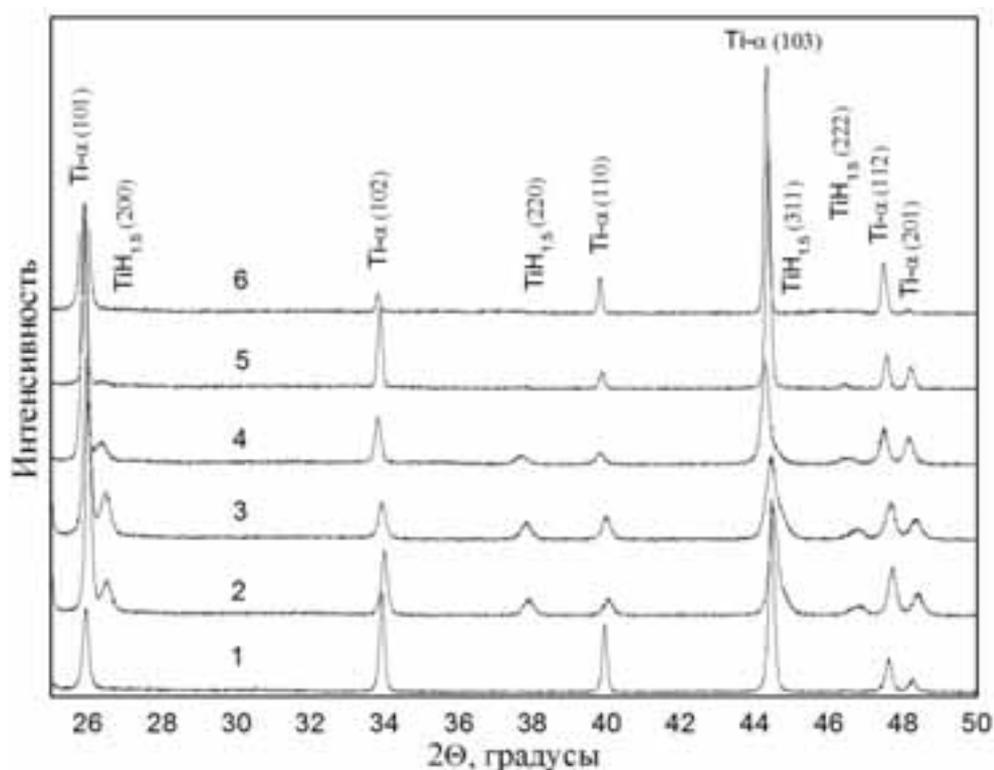


Рисунок 64. Дифрактограммы титана VT1-0 в исходном состоянии (1), после насыщения водородом (2-3) и после вакуумного отжига при температурах 600 °C (4), 750 °C (5) и 900 °C (6)

Согласно данным РСА, при температурах отжига 600 °C и 635 °C фаза гидрида титана остается в образцах, в то время как после отжига при температуре 900 °C происходит полный распад гидридов за одинаковое время отжига. После вакуумного отжига при температуре 900 °C дифрактограммы титана VT1-0, насыщенного водородом, практически идентичны дифрактограммам титанового сплава без насыщения водородом.

Типичные спектры временного распределения аннигиляции позитронов в образцах титана VT1-0 до (1) и после (2) насыщения водородом представлены на рисунке 65.

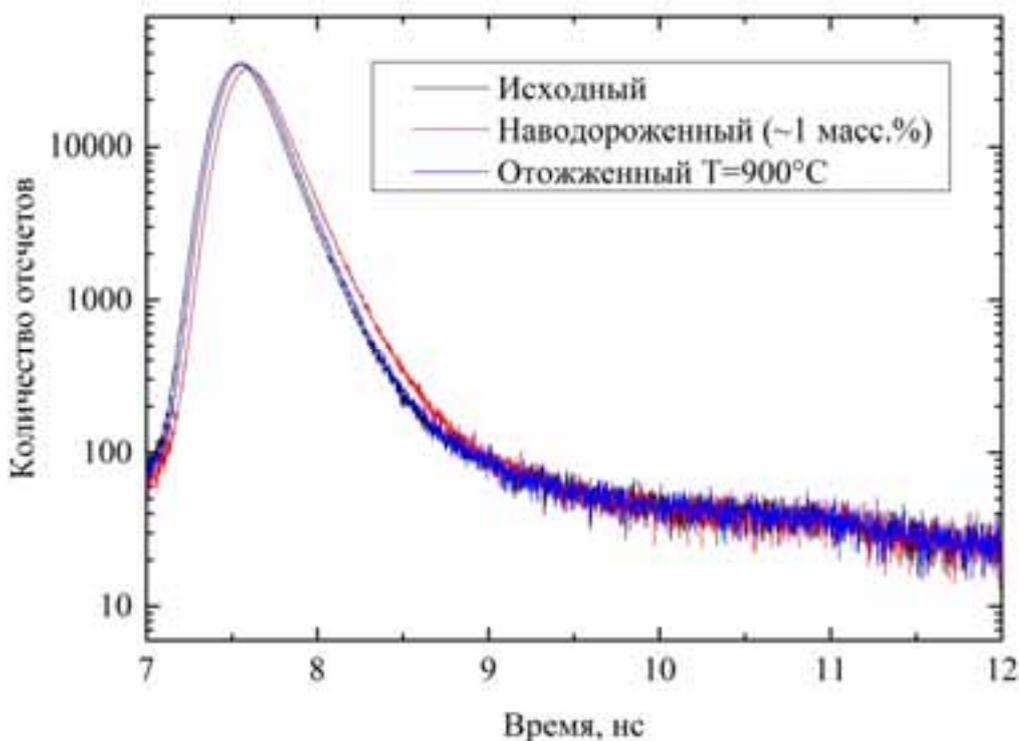


Рисунок 65. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в образцах технического чистого титана: 1 – исходный образец, 2 – насыщенный водородом (~1 масс.%), 3 – отожженный при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Во временных спектрах аннигиляции позитронов выделяются две компоненты $\tau_1 = 149 \pm 3$ пс и $\tau_2 = 235 \pm 5$ пс (интенсивность 7 ± 1 %), что хорошо согласуется с данными, представленными в разделе 4.1. Как было установлено, короткоживущая компонента τ_1 является суперпозицией вкладов аннигиляции позитронов из квазисвободного состояния в решетке титана, на дислокациях и в гидриде. Долгоживущая компонента τ_2 , связана с аннигиляцией позитронов, захваченных водород-вакансионными комплексами 2V-2H, концентрация которых составляет порядка $0,53 \cdot 10^{-6}$ ат.%. Среднее время жизни позитронов в образцах после насыщения водородом составило 155 ± 1 пс.

Для уточнения особенностей структурно-фазовых изменений в системе титановый сплав-водород при термическом воздействии была произведена серия из нескольких вакуумных отжигов при различных температурах. В таблице 19

приведены экспериментальные значения компонент времени жизни и соответствующих им интенсивностей при двухкомпонентном разложении временных спектров аннигиляции позитронов при высокотемпературном вакуумном отжиге титана VT1-0, насыщенного водородом.

Таблица 19. Экспериментальные значения двухкомпонентного разложения временных спектров аннигиляции позитронов в насыщенном водородом титане VT1-0 при высокотемпературном вакуумном отжиге

Температура отжига, °С	$\tau_1 \pm 1$, пс	$I_1 \pm 0,7$, %	$\tau_2 \pm 3$, пс	$I_2 \pm 0,4$, %	Среднее время жизни, пс
25	148	92,4	235	7,6	154,9
600	148	93,2	233	6,8	154,3
635	147	91,9	224	8,1	153,6
675	143	95,1	226	4,9	146,4
750	141	100,0	-	-	141,3
900	141	100,0	-	-	141,3

Отжиг при температуре 600 °С не приводит к значительному изменению временного распределения аннигиляции позитронов, т.е. при данной температуре отжига не происходит существенного изменения электронной плотности. Однако при повышении температуры до 635 °С наблюдается уменьшение компоненты τ_2 наряду с ростом соответствующего значения интенсивности I_2 . Время жизни позитронов порядка 220 ± 5 пс соответствует аннигиляции позитронов, захваченных моновакансиями [91]. Таким образом, можно заключить, что уже при температуре 635 °С происходит декомпозиция водород-вакансионных комплексов 2V-2H до одиночных моновакансий, при этом часть водорода десорбируется из образца. Увеличение температуры до 675 °С не приводит к изменению компоненты τ_2 , однако ее интенсивность уменьшается практически в два раза, что свидетельствует о начале процесса отжига дефектов данного типа. При этом короткоживущая компонента также начинает уменьшаться, что также обусловлено распадом

гидридов и отжигом дислокаций. При температурах выше 750 °С наблюдается одна короткоживущая компонента с временем жизни 141 ± 1 пс, соответствующая аннигиляции позитронов в бездефектной решетке титана.

4.5. Контроль дефектной структуры титановых и циркониевых сплавов при термоводородном циклировании

Разработка новых перспективных материалов и технологий требует проведение комплексных исследований процессов эволюции структуры и образования дефектов в многокомпонентных и многофазных системах при внешних воздействиях. При этом водород все чаще рассматривается в качестве постоянного или временного легирующего элемента, например, в вопросах водородного пластифицирования. В частности, использование термоводородной обработки лопаток турбин из сплава ВТ6 повышает механические свойства изделий и снижает на 100 °С температуру штамповки [180, 181]. Одним из методов получения материалов с необходимыми свойствами является обработка, сочетающая обратимое легирование водородом и горячую пластическую деформацию прессованием, которая позволяет получать заданные размер и морфологию структурных составляющих материала. Создание мелкодисперсной структуры должно обеспечивать высокий уровень прочностных и усталостных характеристик. Во многих работах показана эффективность такой обработки, при этом большинство работ посвящено системам титан-водород. Однако систематических исследований эволюции дефектной структуры титановых и сплавов при термоводородном циклировании до настоящего времени практически не проводилось. Заключительной стадией модифицирования структуры с использованием подобной обработки в титановых сплавах является дегазация водорода из образцов. Традиционно для этого используют отжиг в динамическом вакууме при температурах (600 ÷ 700) °С. Однако отжиг при таких условиях, как правило, вызывает рекристаллизацию и рост зерен, и как следствие, снижение функциональных характеристик сплавов на основе титана. Следовательно, для

сохранения необходимых свойств материала необходимо применение других, низкотемпературных методов дегазации материала.

Помимо этого, давно известно, что водород способен эффективно накапливаться в кристаллической решетке некоторых металлов и сплавов. Сплавы на основе титана и циркония являются возможными материалами накопителям для водорода [182–185]. Исследования данных материалов направлены на улучшение обратимости процессов поглощения-выделения водорода, улучшение термодинамических характеристик сплавов, повышение их водородной емкости [186, 187]. Особую роль в этих процессах играют дефекты. Накопление дефектов не только существенно изменяет емкость по водороду в процессе гидрирования/дегидрирования, но также может быть использовано для создания эффективных ловушек для водорода.

Таким образом, экспериментальное исследование эволюции дефектной структуры титановых и циркониевых сплавов после гидрирования/дегидрирования является актуальной задачей.

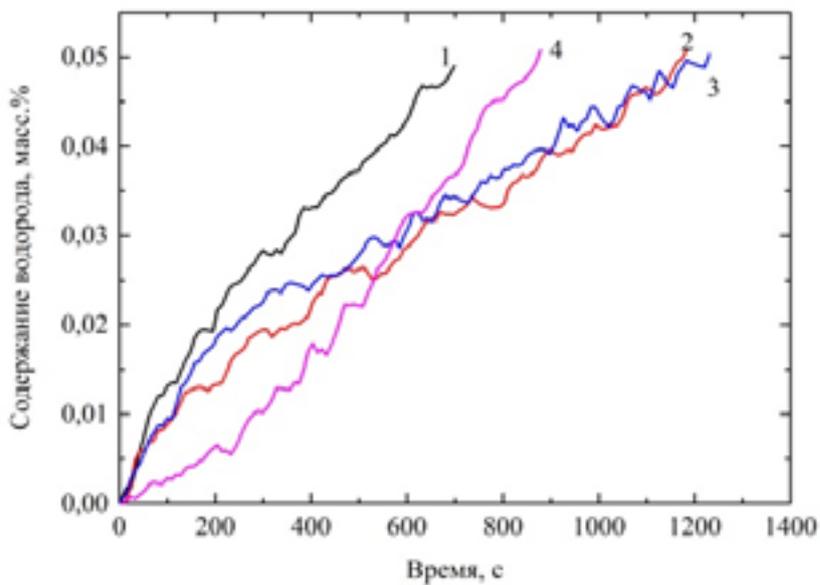
Для проведения исследований были подготовлены прямоугольные плоские образцы титана VT1-0 и циркониевого сплава Zr-1Nb марки Э110 с размерами 20×20×1 мм. Образцы были механически отшлифованы, отполированы и отожжены в вакууме при температуре 750 °С в течение 60 минут с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Наводороживание осуществлялось до концентрации 0,05 масс.% в автоматическом режиме на установке Gas Reaction Controller LPB при температуре 500 °С и давлении 67 кПа, охлаждение осуществлялось в вакууме со скоростью 1,5 °С /мин [3, 5, 62].

Десорбция водорода осуществлялась при нагреве образца в вакуумной камере до 900 °С с одновременной записью термодесорбционных спектров с помощью квадрупольного масс-спектрометра RGA100.

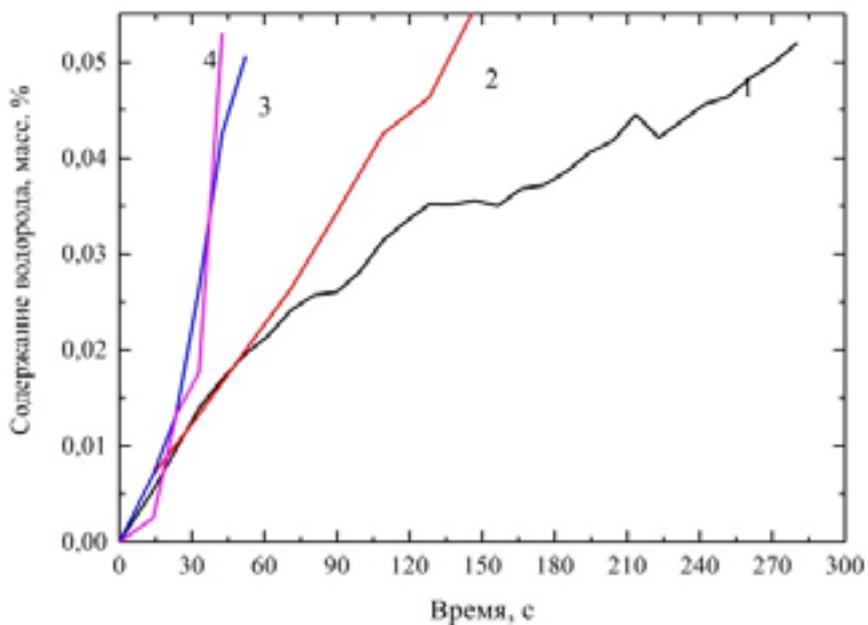
Параметр набора и обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов идентичны представленным выше (раздел 4.1.). После 8 стадий сорбции/десорбции было определено абсолютное

содержание водорода в пробах методом плавления в среде инертного газа на анализаторе водорода RHEN602.

На рисунке 66 представлены зависимости изменения концентрации водорода от времени насыщения.



а



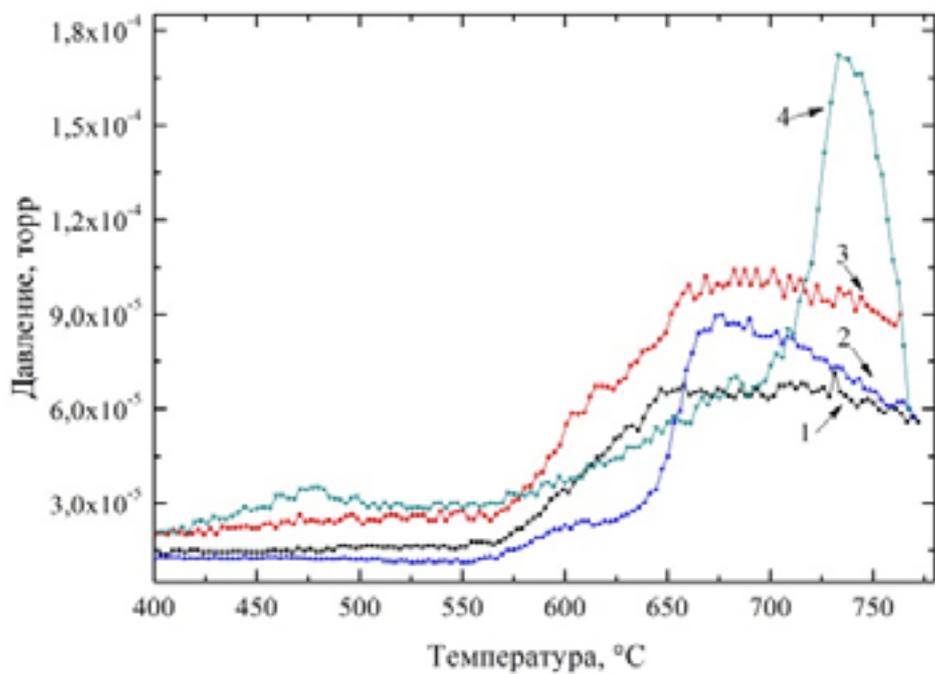
б

Рисунок 66. Кривые поглощения водорода в зависимости от времени для разных циклов наводороживания в титане VT1-0 (а) и в сплаве Zr-1Nb (б)

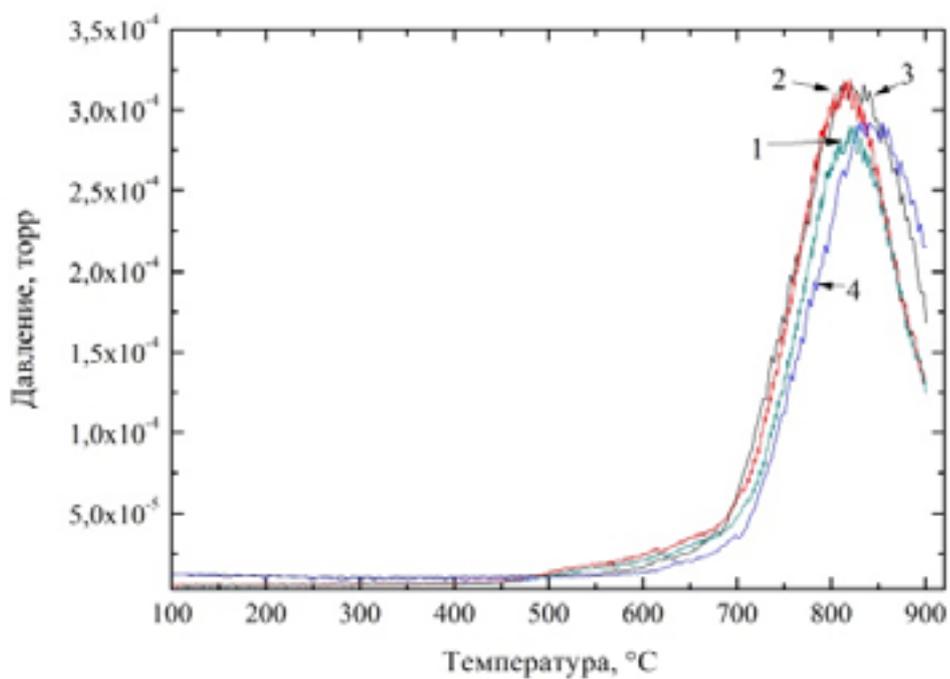
Из рисунка 66 видно, что для титана VT1-0 скорость поглощения водорода после первого наводороживания снижается, в то время как для циркониевого сплава скорость поглощения при каждом последующем наводороживании существенно увеличивается. Известно, что абсорбция водорода внутри кристаллической структуры затрудняется дилатацией решетки, которая приводит к накоплению дефектов [188]. При этом некоторые дефекты, особенно вакансии и дислокации, обладают высокой сорбционной способностью, что оказывает влияние на общую сорбционную способность материала. Однако пороги на дислокации не только увеличивают сорбционную способность, но и замедляют диффузию за счет удержания атомов [189].

Отличия в кривых поглощения водорода для титанового и циркониевого сплава, по всей видимости, обусловлены образованием дефектов различного типа в процессах сорбции/десорбции.

На рисунке 67 представлены результаты термодесорбционной спектроскопии после каждой стадии наводороживания для исследуемых сплавов, цифрами обозначены номера стадий отжига.



a



б

Рисунок 67. Зависимость выхода водорода от температуры для четырех циклов отжига в титане VT1-0 (а) и в сплаве Zr-1Nb (б)

Видно, что для циркониевого сплава Zr-1Nb температура и интенсивность выхода водорода в зависимости от количества циклов десорбции практически не изменяются. Для титана ВТ1-0 зависимость имеет более сложный характер – появляются характерные особенности (пики, перегибы).

Наблюдается низкотемпературный пик в области 450–500 °С, появляющийся после 2 цикла наводороживания, и высокотемпературный в области 550–750 °С, характерный для всех кривых, причем форма кривых в значительной степени различается.

Для уточнения характера изменений спектров ТДС проведены дополнительный рентгеноструктурный анализ и исследование фазовых переходов в системах титан-водород и цирконий-водород при термическом воздействии в режиме *in situ* на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН на канале №6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Особенностью станции является применение в дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и компьютера. Исследуемый образец помещался в камеру, камера вакуумировалась до давления ниже 10^{-4} Па, и осуществлялся линейный нагрев образца в диапазоне (30÷750 °С) со скоростью нагрева 6°С/мин. Запись дифрактограмм осуществлялась каждую минуту нагрева, соответственно каждые 6 °С. Обработка измеренных дифрактограмм и идентификация рефлексов проводилась с использованием программы Crystallographica [190].

На рисунке 68 представлены дифрактограммы, демонстрирующие кинетику фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титана ВТ1-0 после насыщения водородом из газовой атмосферы.

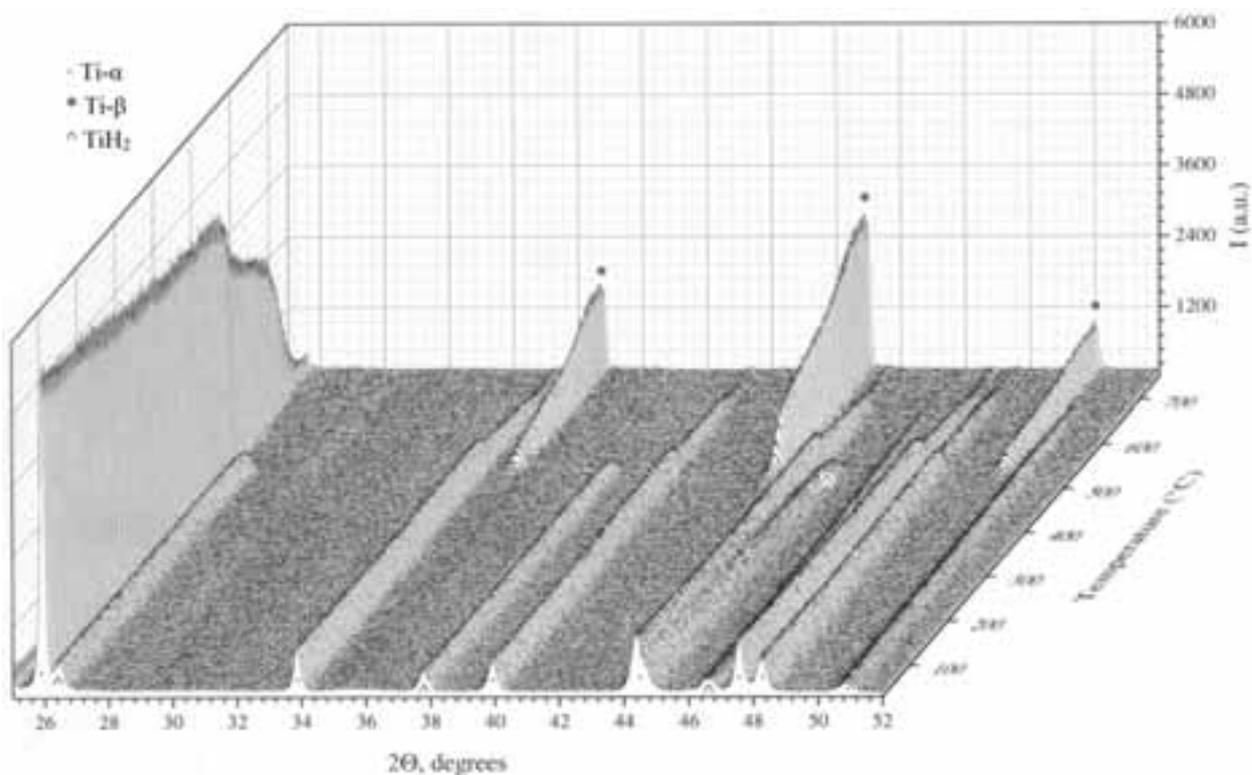


Рисунок 68. Кинетика фазовых переходов при термическом воздействии в образцах титана ВТ1-0 после насыщения водородом из газовой среды до концентрации 0,05 масс.%

Из рисунка 68 видно, что при линейном нагреве со скоростью 6 °С/мин уменьшение интенсивности рефлексов гидрида титана начинается при температуре 520 °С, а при 530 °С – эти рефлекссы почти полностью пропадают, и начинается десорбция водорода. Температура диссоциации гидридов 530 °С соответствует границе на фазовой диаграмме между областью существования фаз δ и $\beta+\delta$. Таким образом, результатом насыщения из газовой среды водородом титанового сплава является формирование δ -гидридов по всему объему материала.

Дальнейший нагрев после диссоциации гидридов при температуре 530 °С сопровождается увеличением интенсивности рефлекссов β фазы и уменьшением интенсивности рефлекссов α фазы. В диапазоне температур 690–720 °С фаза α титана практически полностью переходит в β фазу титана и на спектре термостимулированной десорбции водорода появляется еще один пик.

Результаты исследования фазовых переходов в системе цирконий-водород с изменением температуры представлены на рисунке 69.

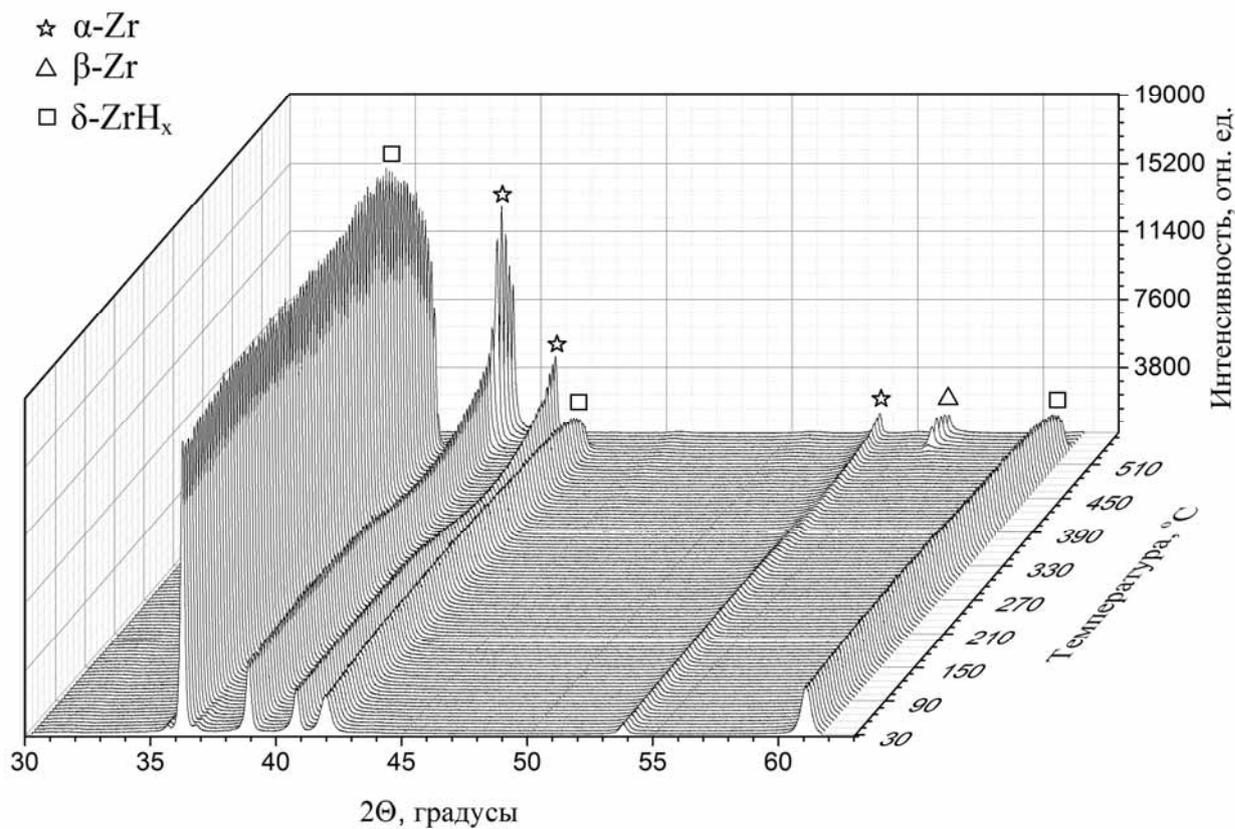


Рисунок 69. Кинетика фазовых переходов при термическом воздействии в образцах циркониевого сплава Zr-1Nb после насыщения водородом из газовой среды до концентрации 0,05 масс.%

Линейный нагрев со скоростью 6 °С/мин приводит к уменьшению интенсивности рефлексов гидридной фазы при температуре 522 °С. Полное разложение гидроксида циркония происходит при температуре 540 °С. Однако выход водорода из образца при данной температуре не наблюдается (рисунок 67). Это объясняется наличием тонкой окисной пленки на поверхности циркония, которая препятствует выходу водорода с поверхности материала в вакуум. При такой температуре растворимость водорода в α -фазе циркония достаточно велика, поэтому водород после распада гидридов растворяется в решетке материала. Дальнейшее увеличение температуры приводит к появлению рефлексов β -фазы циркония, что соответствует границе раздела между областями существования фаз

$\alpha+\delta$ и $\alpha+\beta$. При этом растворимость водорода в β -фазе циркония опять же велика и десорбция начинается только при температуре около 660 °С.

После 4 циклов сорбции/десорбции проведен анализ абсолютного содержания водорода, оставшегося в образцах. Результаты представлены в таблице 20.

Таблица 20. Содержание водорода в образцах титана VT1-0 и сплава Zr-1Nb до и после 4 циклов сорбции/десорбции

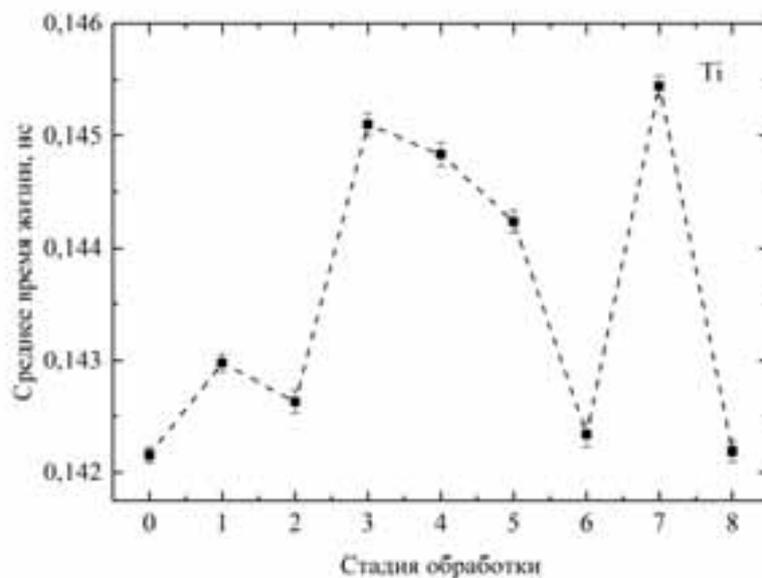
Содержание водорода, масс. %	VT1-0	Zr-1Nb
Исходное	0,003	0,004
После 4 циклов сорбции\десорбции	0,009	0,035

Как видно из таблицы 20 после последней стадии высокотемпературного отжига водород полностью не удаляется, остаточное содержание водорода в титановом сплаве и циркониевом сплаве превышает исходное в 3 и 8,75 раз, соответственно. Данный результат свидетельствует о том, что водород, по всей видимости, захватывается дефектами и накапливается в материале, вакуумный отжиг с указанными выше параметрами не позволяет полностью десорбировать водород.

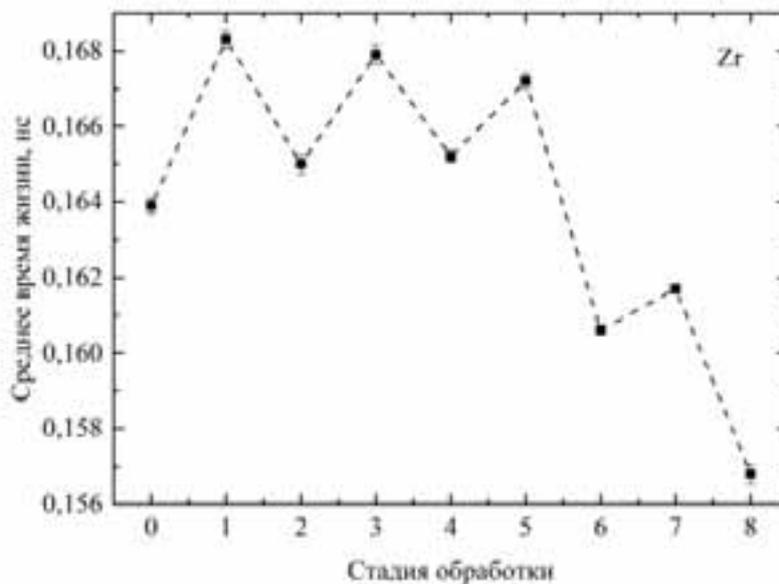
Исследование эволюции дефектной структуры после каждой стадии обработки проведено методами позитронной спектроскопии. Среднее время жизни позитронов в образцах титана VT1-0 и сплава Zr-1Nb после высокотемпературного вакуумного отжига составило 143 ± 1 и 163 ± 1 пс, соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными по времени жизни позитронов в бездефектном титане и цирконии [60, 64, 96].

Для анализа временного распределения использовалось только среднее время жизни позитронов, поскольку оно является наиболее устойчивым параметром и не зависит от модели обработки спектров. По величине среднего

времени жизни позитронов возможно судить об общей дефектности исследуемого материала. Закономерности изменения среднего времени жизни позитронов в зависимости от стадии обработки для обоих сплавов представлены на рисунке 70.



а



б

Рисунок 70. Среднее время жизни позитронов в зависимости от стадии обработки в титане VT1-0 (а) и в сплаве Zr-1Nb (б)

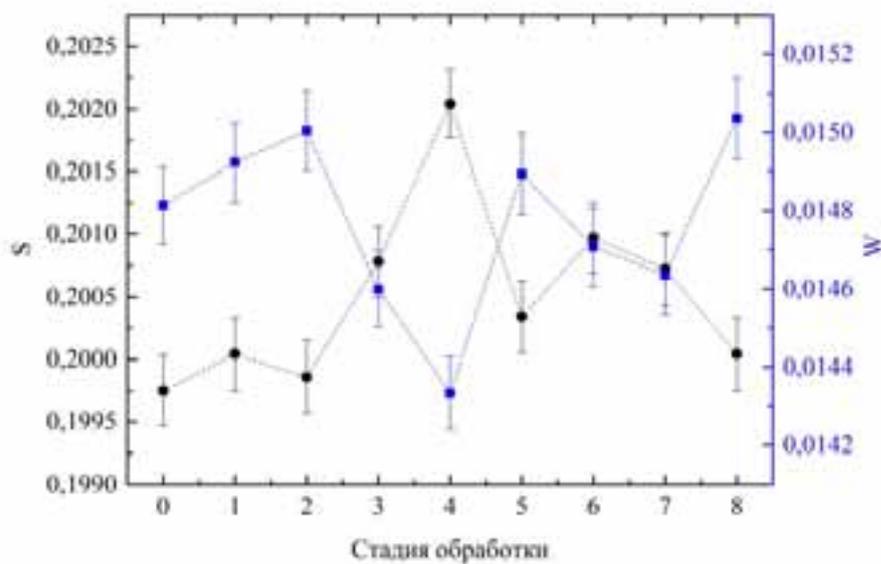
Из представленных зависимостей видно, что при первом наводороживании среднее время жизни позитронов для обоих материалов возрастает, что свидетельствует об образовании дефектов, имеющих избыточный свободный объем, таких как вакансионные, водород-вакансионные комплексы и дислокации. Среднее время жизни позитрона характеризует совокупное влияние разных типов дефектов на электронную плотность материала. Для выяснения поведения каждого типа дефектов спектры необходимо раскладывать на несколько компонент, однако в данном эксперименте разделить компоненты не представляется возможным, ввиду конечного разрешения спектрометра, малой интенсивности и близких значений времен жизни для данных дефектов.

После отжига значение среднего времени жизни позитронов снизилось практически до исходного значения для обоих сплавов, тем не менее, можно заключить, что некоторая часть дефектов сохранилась. Вплоть до 4 стадии указанные тенденции сохраняются для обоих материалов. Далее в циркониевом сплаве также наблюдается рост среднего времени жизни при наводороживании и снижение при отжиге, однако значение уменьшается ниже исходного. Возможных причин такого снижения несколько: активное выделение дисперсных частиц вторичной фазы β -Nb, время жизни в которой ниже, чем в цирконии, либо формирование сложных дефектов, например, облаков Коттрелла либо водород-вакансионных комплексов (mV-nH), электронная плотность в которых выше, чем в исходной решетке.

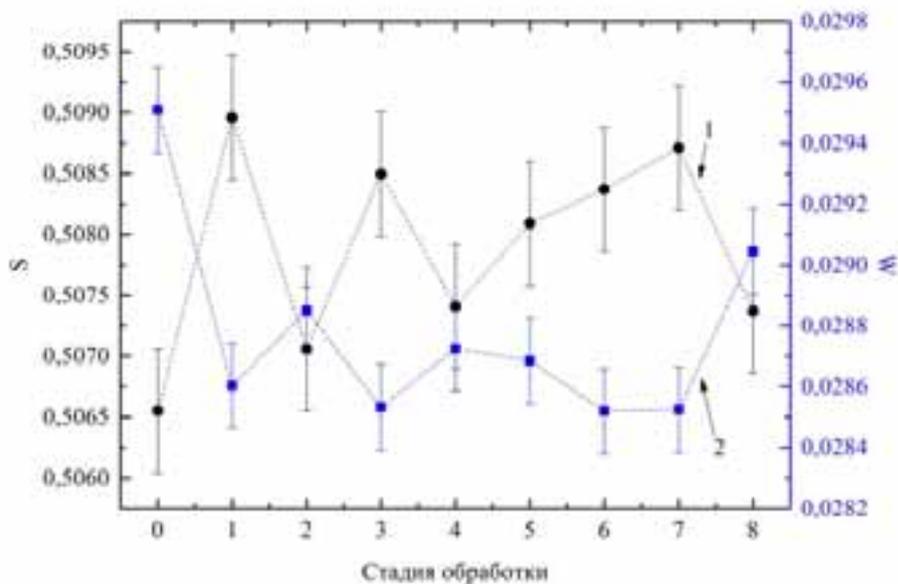
Для титанового сплава после 4 до 6 стадии характерно постепенное снижение среднего времени жизни, как при наводороживании, так и при отжиге. Для 7 и 8 стадий зависимость имеет характерный вид, среднее время жизни растет при наводороживании и снижается при отжиге, причем после 8 стадии снижается практически до начального значения. Указанные изменения также, по всей видимости, связаны с формированием водород-вакансионных комплексов с различной структурой и взаимодействием водорода и дислокаций.

Данные спектрометрии ДУАЛ представленные на рисунке 71, в целом подтверждают данные ВРАП и высказанные предположения. При этом, поскольку

W параметр ДУАЛ (чувствителен к химическому окружению в месте аннигиляции) для обоих сплавов не демонстрирует значительный рост по сравнению с исходным состоянием, можно заключить, что примеси, за исключением водорода, не оказывают существенного влияния на изменение аннигиляционных характеристик.



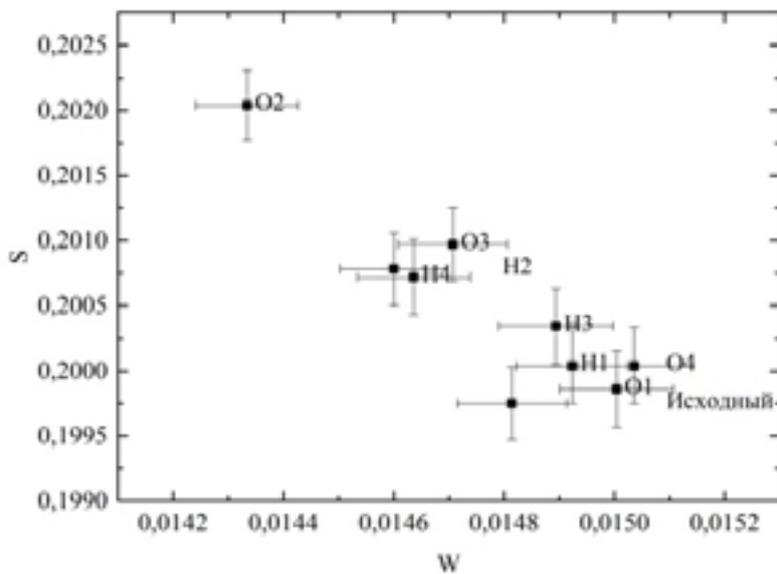
a



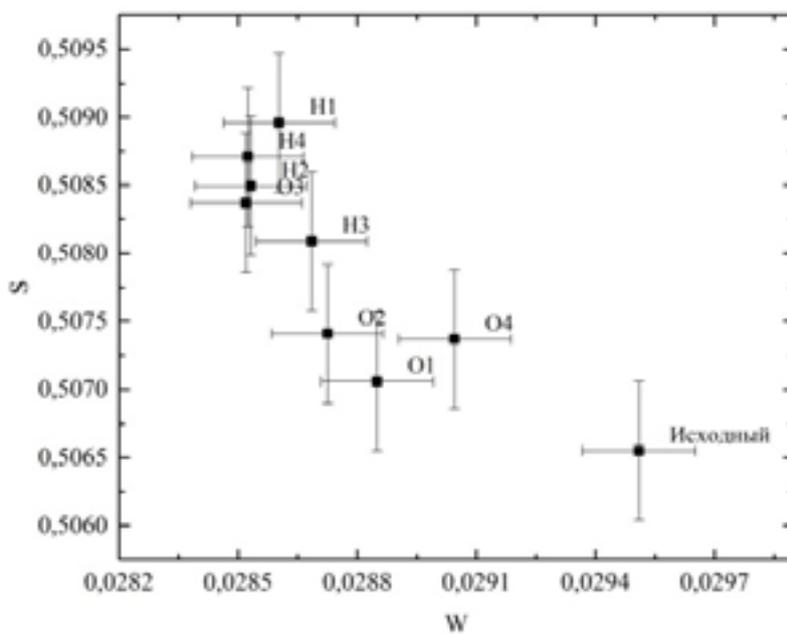
б

Рисунок 71. Закономерности изменения S (1) и W (2) параметров в зависимости от стадии обработки в титане VT1-0 (а) и в сплаве Zr-1Nb (б)

Изменение дефектной структуры титана BT1-0 и сплава Zr-1Nb в зависимости от циклов сорбции/десорбции наглядно видно на графике зависимости $S = f(W)$ (рисунок 72).



a



б

Рисунок 72. Закономерности изменения $S = f(W)$ в зависимости от стадии обработки в титане BT1-0 (а) и в сплаве Zr-1Nb (б)

Указанные изменения свидетельствуют о накоплении необратимых дефектов в процессах сорбции-десорбции, эффективно накапливающих водород, причем в циркониевом сплаве этот процесс идет интенсивнее, что подтверждается данными по абсолютному содержанию водорода после всех стадий обработки.

Таким образом, дефекты, в том числе и водород индуцированные, могут выступать в качестве инструмента управления сорбционной способностью и диффузионной подвижностью водорода в решетке, что может иметь практическое значение в задачах аккумуляции. При этом в процессе циклического наводороживания и последующей десорбции формируется большое количество необратимых дефектов, накопление которых, в конечном счете, приводит к снижению сорбционной емкости.

4.6. Сравнение результатов неразрушающего контроля и позитронной спектроскопии

Сравнивая экспериментальные данные об изменении скорости затухания релеевских волны (раздел 2.1), относительном изменении термоэдс (раздел 2.2.1) и электросопротивления (раздел 2.2.2) и позитронной спектроскопии (4.1 и 4.4) можно отметить следующее.

Изменение скорости затухания релеевской волны в зависимости от содержания водорода до 0,6 масс.% хорошо согласуется с изменением времени жизни короткоживущей компоненты, связанной с аннигиляцией позитронов захваченных дислокациями. Это подтверждает предложение, сделанное в работе [52], о том, что изменение скорости ультразвука связано с изменением упругих свойств металла. Резкий перегиб на рисунке 3, обусловлен изменением прочностных свойств материала, за счет перехода от простых водород-вакансионных комплексов к сложным, индуцированного интенсивным движением дислокаций.

Линейное уменьшение значения термоэдс до концентрации 0,68 масс. %, по всей видимости, обусловлено уменьшением плотности состояний электронов проводимости и рассеянием электронов проводимости на атомах водорода

(рисунок 5). Поскольку в данном диапазоне концентрация дефектов минимальна ($< 0,3 \cdot 10^3$ ат.%), то вакансионные и водород-вакансионные комплексы не оказывают существенного влияния на процессы рассеяния.

В диапазоне концентрации от 0,79 до 0,146 масс. % наблюдается линейный рост термоэдс практически до исходных значений. В данном диапазоне концентраций наблюдается образование большого количества водород-вакансионных комплексов (до $2,15 \cdot 10^{-3}$ ат.%), кроме того, на значение термоэдс может оказывать влияние уменьшение s-d рассеяния s-электронов проводимости на d-оболочке, которая имеет вакансии, заполняемые 1s-электронами водорода, связанное с накоплением атомов водорода в решетке. При концентрациях от 0,176 до 0,416 масс. % относительные изменения термоэдс не превышают 1,5 %. По данным рентгеноструктурного анализа для данного диапазона характерно образование гидридов низкой стехиометрии $TiH_{0.85-1.5}$. Далее наблюдается резкий рост термоэдс, обусловленный переходом от TiH к TiH_2 , за счет уменьшения s-d рассеяния проводящих s-электронов на d-оболочке.

На изменение относительного электросопротивления в целом оказывают влияние те же механизмы (рисунок 7), отличие в области концентраций (до 0,1 масс.%), по всей видимости, обусловлено большей чувствительностью данного метода к фоновым колебаниям.

Одним из возможных методов восстановления структуры металлов и сплавов, а также удаления растворенного водорода и дефектов, в том числе и водород-индуцированных, является высокотемпературный вакуумный отжиг. При этом измерение электросопротивления может являться экспресс методом неразрушающего контроля.

Результаты анализа спектров времени жизни позитронов и электрического сопротивления исследуемых образцов после высокотемпературного отжига представлены на рисунке 73 [5].

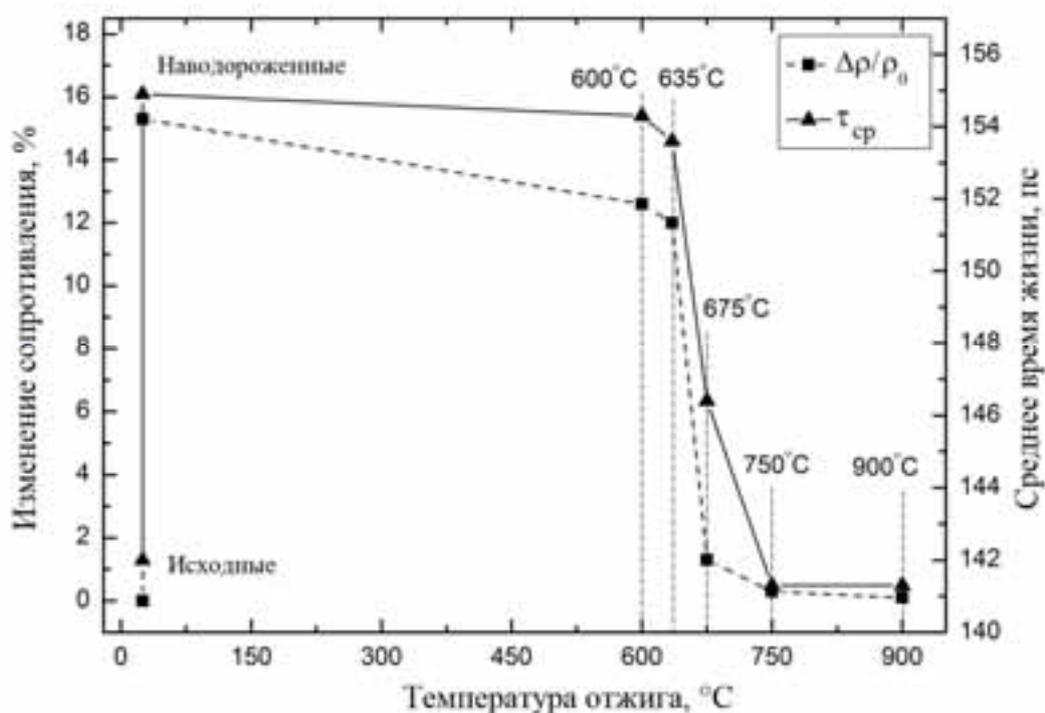


Рисунок 73. Зависимость относительного изменения электрического сопротивления и среднего времени жизни позитронов в насыщенных образцах титана VT1-0 от температуры отжига

Из рисунка 73 видно, что относительное изменение электрического сопротивления хорошо коррелирует с изменением среднего времени жизни позитронов. Во время первой стадии (насыщенный образец без отжига – образец, отожжённый при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) среднее время жизни практически не изменяется, что означает, что отжиг при данной температуре практически не уменьшает свободный объем внутри материала. Снижение значения электрического сопротивления в данной области свидетельствует о снижении вероятности рассеивания свободных электронов на примесных атомах водорода. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что отжиг исследуемых образцов при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ привел к частичной десорбции водорода, но не привел к отжигу дефектов. При повышении температуры отжига до $635\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается резкое изменение угла наклона прямой зависимости как электрического сопротивления, так и среднего времени жизни

позитронов. Таким образом, наряду с дегазацией образца при данной температуре наблюдается распад водород-вакансионных комплексов и частичный отжиг дефектов. По данным ТДС при температуре отжига 620 °С наблюдается первый пик выхода водорода, связанный с распадом фазы гидридов. В процессе распада фазы гидридов при температуре отжига 635 °С наблюдается релаксация объемных дефектов.

В диапазоне температур 675–750 °С наблюдается резкое снижение значений среднего времени жизни позитронов и электрического сопротивления, в результате активной дегазации водорода и отжига дефектов. Повышение температуры с 750 до 900 °С не приводит к существенным изменениям среднего времени жизни и относительного изменения электросопротивления.

4.7. Выводы по главе 4

1. Проведен комплексный анализ микроструктурных изменений в титане ВТ1-0 после наводороживания из газовой среды до концентраций в диапазоне (0,18 ÷ 0,95) масс. %.

2. Разработаны методики идентификации структуры и определения коэффициента захвата позитронов для водород-вакансионных комплексов методами позитронной спектроскопии.

3. Установлены закономерности формирования вакансионных, водород-вакансионных комплексов и дислокаций в титане ВТ1-0 после наводороживания из газовой среды при температуре 600 °С до концентраций в диапазоне (0,18÷0,95) масс. %.

4. Экспериментально подтверждено, что формирование водород-вакансионных комплексов происходит за счет взаимодействия и движения дислокаций в системе «металл-водород».

5. Показано, что не смотря на стабильность, водород-вакансионные комплексы при комнатной температуре подвижны и способны коагулировать между собой с образованием более сложных дефектов.

6. На основе расчетов из первых принципов показано, что суперячейки титана с водород-вакансионными комплексами являются стабильными.

7. Полнопрофильное уточнение экспериментальных дифрактограмм α -Ti методом Ритвельда подтвердило сведения о концентрациях дефектов в решетках α -Ti, полученных методами позитронной спектроскопии.

8. Показано, что при одинаковом содержании водорода температура наводороживания не оказывает существенного влияния на дефектную структуру титанового сплава VT1-0. Основным центром захвата позитронов являются водород-вакансионные комплексы V-2H.

9. Скорость охлаждения влияет на дефектную структуру титанового сплава VT1-0, при высоких скоростях охлаждения образуются простые водород-вакансионные комплексы (V-nH, где $n \in [1,2]$), снижение скорости охлаждения до $0,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводит к формированию более сложных комплексов (mV-nH).

10. Высокотемпературный вакуумный отжиг при температуре 635°C приводит к декомпозиции водород-вакансионных комплексов 2V-2H до одиночных моновакансий, при этом часть водорода десорбируется. Повышение температуры отжига до 750°C сопровождается практически полным отжигом водород-вакансионных комплексов.

11. После 4 циклов сорбции/десорбции в титановом и циркониевом сплавах наблюдается накопление необратимых дефектов, эффективно накапливающих водород, причем в циркониевом сплаве этот процесс идет интенсивнее.

12. Данные, полученные методами позитронной спектроскопии, существенно дополняют информацию о скорости распространения ультразвуковой волны, относительных изменениях термоэдс и электросопротивления.

5. КОНТРОЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ, МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

5.1. Влияние обработки поверхности на водородопроницаемость и дефектную структуру циркониевых сплавов

Изучение влияния различных видов обработки поверхности на диффузионные и абсорбционные характеристики водорода в металлах и сплавах имеет первостепенное значение для многих отраслей промышленности, таких как водородная энергетика, нефтегазовая отрасль и других областей, имеющих дело с конструкциями, работающими в среде изотопов водорода и любой водородосодержащей среде [191–194]. С одной стороны, подобные исследования представляют интерес для разработки материалов, являющихся эффективными накопителями водорода. С другой стороны, информация о диффузионных и абсорбционных характеристиках является определяющей для выбора метода повышения водородостойкости материалов. В частности, данные исследования актуальны для циркониевых сплавов, работающих в жестких условиях воздействия температур, облучения и агрессивной среды [133, 139, 149, 195–211]. В связи с продлением ресурса ядерных реакторов и увеличением глубины выгорания ядерного топлива для снижения себестоимости вырабатываемой на атомных станциях электроэнергии возникают задачи снижения уровня наводороживания циркониевых компонентов активной зоны и улучшения механических свойств материала, связанные с более длительным пребыванием циркониевых компонентов в контакте с водяным теплоносителем. Источниками водорода для наводороживания служат реакция окислирования наружной поверхности оболочки при контакте с теплоносителем (водой – в случае реакторов типа ВВЭР, или водяным паром – в случае реакторов типа РБМК) или взаимодействие влаги из топлива с внутренней поверхностью оболочки. Кроме того, это может быть водород, образующийся при радиолизе теплоносителя (воды). В этом случае образуются свободные радикалы под действием облучения [206]. На поверхности оболочки тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) происходит диссоциация

молекулярного водорода, после диссоциации атомарный водород диффузионно мигрирует в оболочку твэла [133, 202, 205]. Выделяющийся в процессе коррозии и содержащийся в паро-водяной среде водород, оказывая сильное воздействие на поверхностную оксидную пленку металла, вызывает ее растрескивание и увеличивает ее электронную проводимость, что, в свою очередь, ускоряет процесс коррозии [133, 202, 205].

Стоит отметить, что количество накопленного водорода зависит также от качества поверхности изделия, легирующих элементов, температуры эксплуатации, интенсивности коррозионного процесса [133, 195, 209–211]. Водород собирается в любых дефектах и несплошностях на поверхности [209]. Проникновению водорода в металл могут препятствовать оксидные пленки [133, 210]. Формирующийся до или в процессе эксплуатации на наружной поверхности оболочки твэла оксидный слой ZrO_2 играет основную защитную роль. На оптимальном уровне концентрации кислорода развитие процессов коррозии блокируется из-за окисной пленки, сформированной на поверхности твэлов [144]. Однако, чем толще окисная пленка, тем меньше она препятствует проникновению водорода [133, 198].

На сегодняшний день к основным деградирующим явлениям с участием водорода, происходящим при эксплуатации изделий, относятся: водородное охрупчивание (резкое уменьшение пластичности при гидрировании), образование крупных массивных гидридов (дефектов типа солнечная корона, блистеров) и замедленное гидридное растрескивание (постепенное ступенчатое подрастание трещин, обусловленное одновременным действием напряжения и водорода) [200–206]. Поэтому одним из важных требований к материалам активной зоны реакторов является низкое поглощение водорода. Таким образом, проблема защиты от воздействия водорода металлоконструкций, эксплуатируемых в водородосодержащих средах, весьма актуальна.

Известно, что водородопроницаемость и водородоемкость металлических материалов в большей степени определяется состоянием поверхности. Изменяя состав или структурное состояние поверхностных слоев металла, можно повысить

его каталитическую активность и изменить водородопроницаемость в ту или иную сторону [133, 211]. Для решения возникающих проблем существует несколько путей: создание новых материалов и усовершенствование композиционного состава сплавов; разработка и нанесение защитных покрытий и модификация поверхности изделий новыми методами [196, 197, 212]. Создание новых материалов и изменение состава циркониевых сплавов не является перспективным методом, так как может привести к снижению других важных эксплуатационных свойств: увеличению сечения захвата тепловых нейтронов, снижению механических свойств и радиационной стойкости, ухудшению технологичности, а также требует больших финансовых затрат и времени на комплексные испытания и исследования.

В связи с этим интерес представляет модифицирование поверхности любым известным способом и исследование влияния водорода на свойства модифицированного металла. Эффективным методом модифицирования свойств металлов и сплавов является обработка высокоточным импульсным электронным пучком (ИЭП) [213–220]. Быстрый нагрев и последующее охлаждение, распространение ударных волн, радиационно и термоградиентно стимулированный перенос вакансий, примесей приводят к существенному изменению структурно-фазового состояния в приповерхностных слоях (образование метастабильных фаз, наноструктурирование поверхности) и к модификации структурно зависимых свойств материалов. Многочисленными факторами, влияющими на микроструктуру и свойства материала в зоне воздействия электронного пучка, являются нестационарные тепловые поля, вызванные в поверхностном слое в результате поглощения энергии пучка, а также поля напряжений, вызванные импульсным нагревом поверхности [221]. Возникают упругие волны, которые превышают пробег частиц пучка на порядок, что приводит к эффекту дальнего действия. Данное явление происходит не только в облученной области при воздействии ИЭП, но и в необлученных областях. В результате теплопередачи в нижние слои материала, затвердевание расплавленного слоя происходит при скорости охлаждения $\geq 10^9$ К/с, которая является достаточно

высокой, чтобы сформировать неравновесную микроструктуру, в том числе аморфную и нанокристаллическую [220, 221]. Распространение волны напряжения, вызванной импульсным нагревом, может привести к формированию толстого (≥ 100 мкм) закаленного поверхностного слоя. После облучения в образцах происходит уменьшение параметров кристаллической решетки в поверхностном слое. Неравновесные условия закалки и искажение параметров решетки сплава обуславливают наличие высоких внутренних упругих напряжений в облученных образцах.

В частности, использование сильноточных импульсных электронных пучков (ИЭП) позволяет повысить твердость, коррозионную стойкость и износостойкость, уменьшить коэффициент трения конструкционных материалов. Так, в работах [222, 223] было показано, что облучение импульсным электронным пучком при плотности энергии от 18 Дж/см^2 , тремя импульсами длительностью 50 мкс приводит к увеличению (до 40 %) микро- и нанотвердости сплава Zr-1Nb. Расчеты температурных полей показали, что к концу импульса толщина расплавленного слоя составляла ~ 8 мкм. При этом зона теплового влияния достигала порядка 50 мкм.

Основными параметрами, определяющими структуру и свойства материалов после облучения импульсным электронным пучком, являются плотность энергии пучка, число импульсов воздействия, длительность импульса [214, 216, 219, 220, 224]. В работе [216] исследовалось влияние числа импульсов воздействия и плотности энергии в пучке. Авторами [216], отмечается, что при 15 и 25 импульсах наблюдается мартенситная структура, но при 15 – мартенситные пластины плотнее и мельче, чем при 25 импульсах. Меньшее число импульсов электронного пучка сообщает меньшую энергию облучаемому образцу и, соответственно, уменьшается время жизни расплавленного слоя. При этом увеличение плотности энергии приводит к уменьшению шероховатости поверхности образцов с 0,1 мкм до 0,04 мкм [216]. Структура и свойства материалов в значительной степени зависят от скорости их охлаждения в процессе кристаллизации, варьируя которую, можно

получать пересыщенные твердые растворы вплоть до состава исходной жидкости, метастабильные фазы, аномальные структуры, а также наноструктуры [221, 225].

В последнее время в производство функциональных деталей из металлических материалов активно внедряются аддитивные технологии, в частности метод селективного электронно-лучевого сплавления. Использование аддитивных технологий позволяет ускорить процесс производства изделия, сэкономить металл, изготовить более легкие конструкции, которые невозможно изготовить традиционными методами [226–228]. С внедрением новых технологий в производство изделий из металлических материалов, вопросы, связанные с водородным охрупчиванием материалов, остаются по-прежнему актуальными. Поскольку в процессе производства металлических изделий с помощью селективного электронно-лучевого сплавления скорость охлаждения материала очень высокая, происходит формирование различных дефектов, анизотропных структур, мартенсита и т.д. [229–232].

Столь кардинальные изменения в поверхностных слоях конструкционных материалов в процессе облучения оказывают существенное влияние на процессы взаимодействия материала с водородом и коррозионную стойкость металлов и сплавов [192, 194, 213, 219, 224]. Так, в работах [213, 224] установлено, что модифицирование циркониевого сплава приводит к существенному снижению (в 2–3 раза) количества водорода, проникающего в объём сплава, по сравнению с исходными образцами. Однако остается открытым вопрос о механизмах повышения водородостойкости циркониевых сплавов после воздействия импульсным пучком электронов.

Для определения оптимальных режимов обработки сплава циркония Zr-1Nb и объяснения механизмов взаимодействия его с водородом целесообразно изучить эволюцию дефектной структуры, кинетику структурных и фазовых превращений, протекающих при облучении импульсным электронным пучком при различных режимах, и установить связь между этими превращениями и водородной стойкостью сплава Zr-1Nb. В данной работе в отличие от выполненных ранее [212, 213, 222, 224], для исследования обработки циркониевого сплава импульсным

электронным пучком был выбран более широкий диапазон таких параметров, как плотность энергии пучка (E_s) и число импульсов воздействия (N).

5.1.1. Влияние обработки импульсным электронным пучком на структурно-фазовое состояние циркониевого сплава Zr-1Nb

Результаты исследования изменения структуры поверхности сплава Zr-1Nb от величины плотности энергии электронного пучка представлены на рисунке 74.

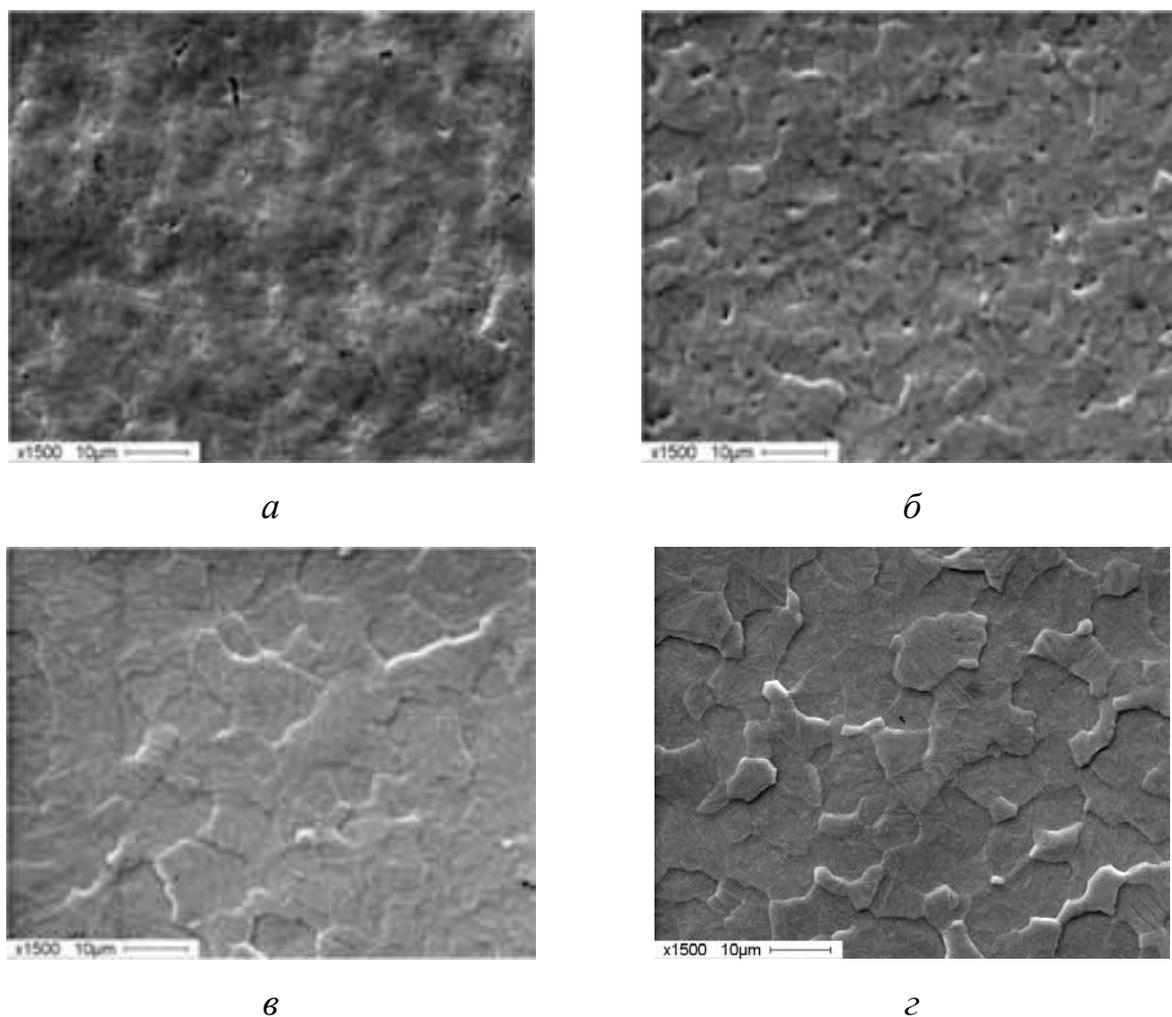
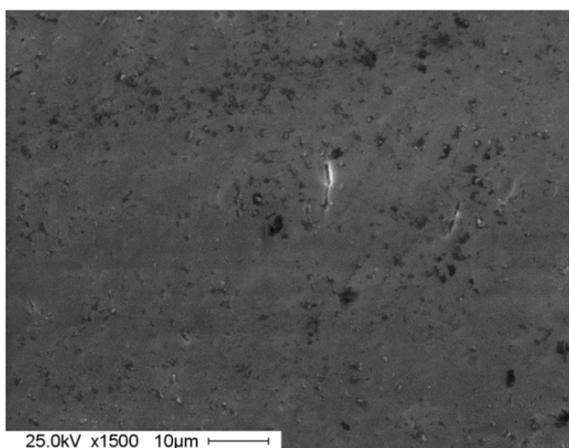


Рисунок 74. Микрофотографии поверхности образцов, подвергнутых электронно-пучковой обработке 3 импульсами при плотности энергии $E_s = 5$ Дж/см² (а), $E_s = 10$ Дж/см² (б), $E_s = 18$ Дж/см² (в), $E_s = 25$ Дж/см² (г)

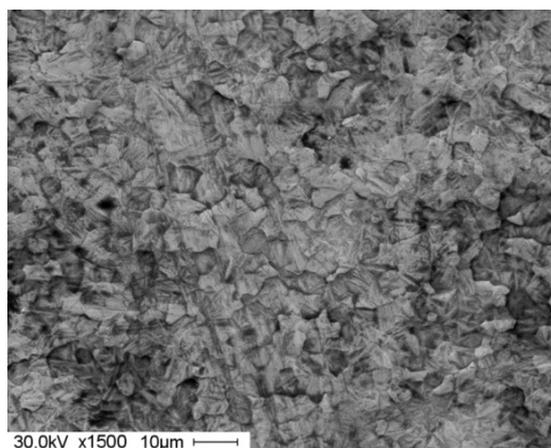
Установлено, что обработка при плотности энергии $E_s = 5$ Дж/см² не оказывает влияние на структуру поверхности, однако наблюдается повышение

шероховатости образцов (исходный $R_a = 0,144$ мкм, при $E_s = 5$ Дж/см², $R_a = 0,178$ мкм – увеличение на 23 %). При увеличении плотности энергии (E_s) от 10 до 25 Дж/см² происходит выявление границ зерен, поверхность приобретает зеркальный блеск, а шероховатость уменьшается (на 20 – 55%). С увеличением плотности энергии, увеличивается размер зерна, за счет увеличения времени существования расплава (при $E_s = 10$ Дж/см² – (4-8) мкм; $E_s = 18$ Дж/см² – (8,3-13,3) мкм; $E_s = 25$ Дж/см² – (4,8-14) мкм). Размер зерна циркониевого сплава до обработки ИЭП составил 5 – 10 мкм.

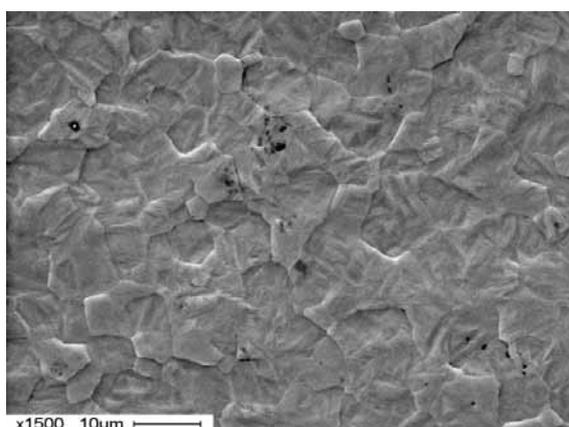
Результаты исследования эволюции структуры поверхности образцов при изменении числа импульсов воздействия представлены на рисунке 75.



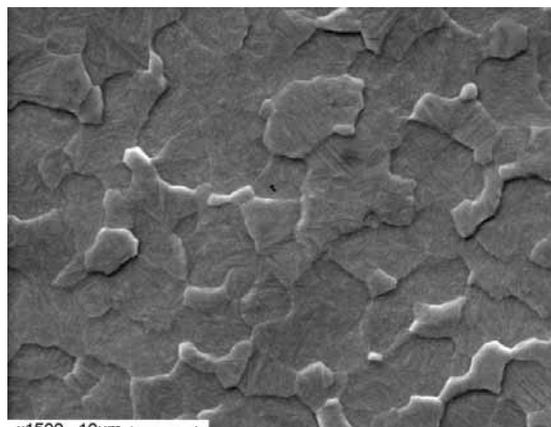
a



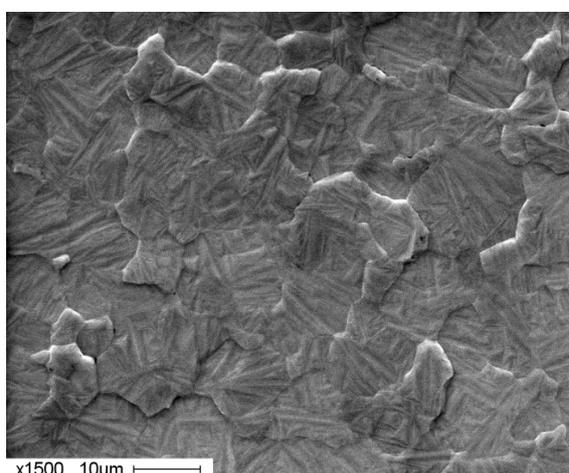
б



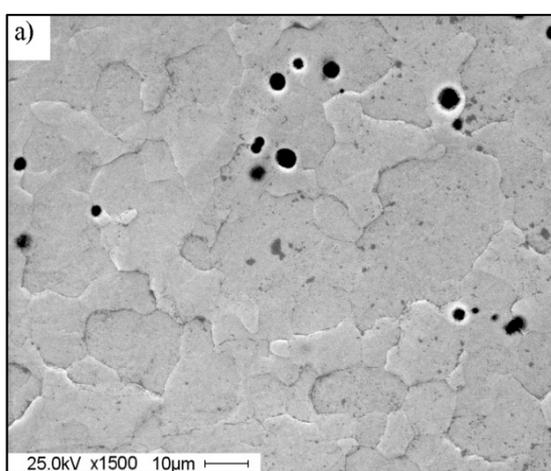
в



г



д



e

Рисунок 75. Микрофотографии поверхности образцов до (а) и после электронно-пучковой обработки при плотности энергии $E_s = 18 \text{ Дж/см}^2$ и различным количеством импульсов: $N = 1$ (б), $N = 2$ (в), $N = 3$ (г), $N = 5$ (д), $N = 10$ (е)

Установлено, что после облучения наблюдается выявление границ зерен. При воздействии 1 импульсом происходит измельчение зерен (рисунок 75). Так, в исходном состоянии размер зерен 5 мкм, после обработки 1 импульсом – (2-3) мкм. При облучении импульсным электронным пучком происходит сверхбыстрый нагрев и сверхбыстрое охлаждение ($\sim 10^9$ K/c) тонких приповерхностных слоев материала (менее 10 мкм), что является причиной измельчения зерна модифицированного сплава по сравнению с исходным. При дальнейшем увеличении числа импульсов размер зерен увеличивается, при N=2 – (8-9) мкм, при N=3 – (7,1-15) мкм; при N=5 – (8,2-16,3) мкм; при N=10 – (8-16,5) мкм. Одной из причин, по-видимому, является увеличение времени существования расплава.

Особенностью образцов, модифицированных при N=10 импульсах, является высокая плотность кратеров с широким разбросом по размерам (от 1 до 5 мкм). В литературе [214, 217] наличие кратеров обусловлено наличием в материале неоднородностями фазового состава и наличием неоднородностей плотности пучка электронов в импульсе, в том числе вследствие его расслоения. С увеличением плотности тока такая неоднородность увеличивается, что определяет увеличение плотности кратеров и их размеров. В пользу этого свидетельствует и наблюдаемый характер изменения размеров кратеров при переходе от центра пучка к его периферии [217]. При более высоких плотностях тока вследствие более однородной структуры пароплазменного облака и экранирования пучка, образование кратеров подавляется [217].

Исследование тонкой структуры поверхностного слоя образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), результаты представлены на рисунке 76.

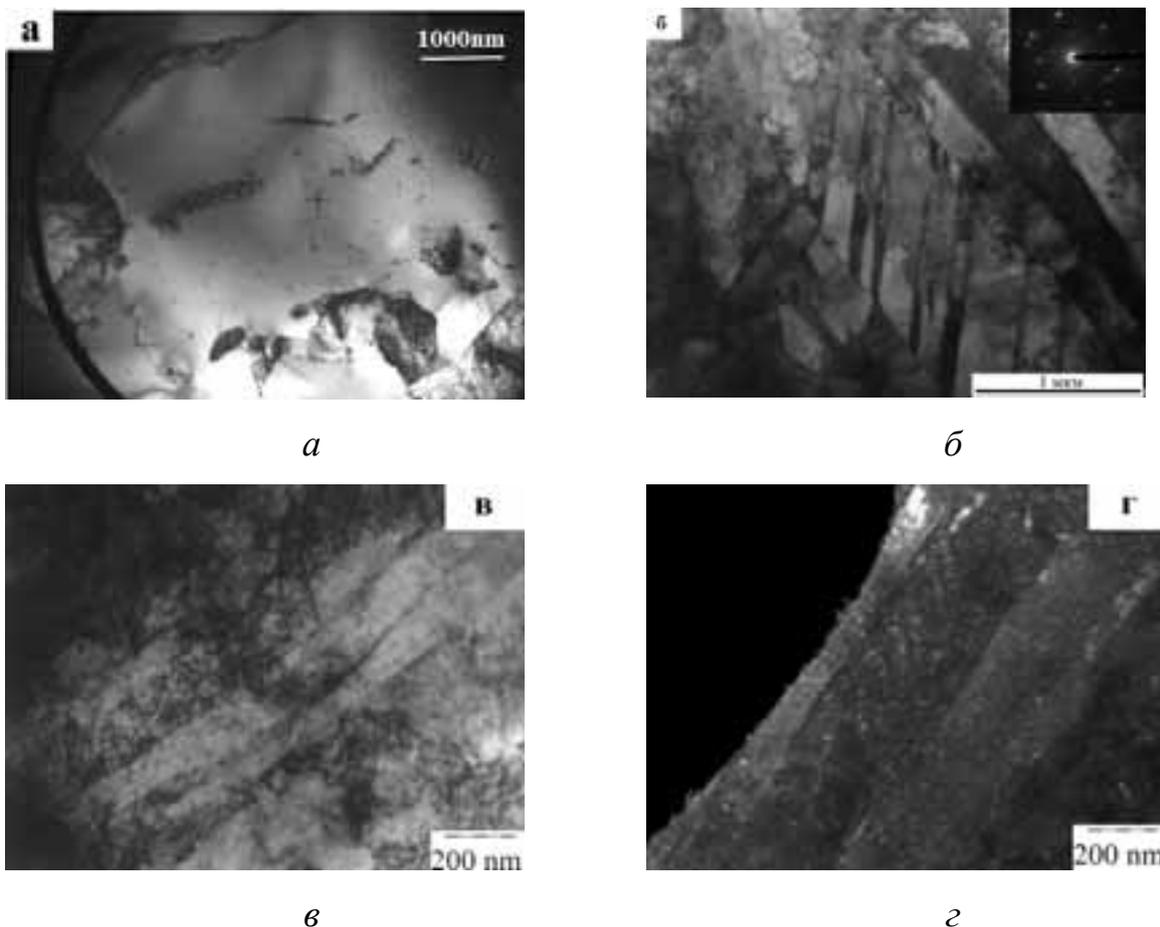


Рисунок 76. ПЭМ исходного образца (а) и после модифицирования ИЭП при 18 Дж/см² (б) и 25 Дж/см² (в) и выделения наночастиц после обработки (г) [194, 233]

Особенностью модифицированных образцов является наличие большого числа мартенситных пластин в поверхностном слое материала. Ширина пластин составляет от 100 до 300 нм. Установлено, что увеличение плотности энергии в пучке приводит к уменьшению ширины пластин (рисунок 76). В свою очередь, α' -пластины имеют собственную морфологию (внутреннее строение). Внутри пластин наблюдаются скопления наночастиц с размерами ~ 15 нм (рисунок 76 г). Особенностью структуры является наличие двойников в некоторых пластинах. Размеры данных двойниковых прослоек составляют от 60 до 170 нм [233].

Рентгеноструктурный анализ (РСА), дающий интегральную информацию о слое толщиной в несколько микрон, показал уменьшение параметров решетки и размеров кристаллитов облученных образцов, а также увеличение

микронапряжения ($\frac{\Delta d}{d}$). Рентгенограммы циркониевого сплава до и после модифицирования ИЭП показаны на рисунках 77, 78.

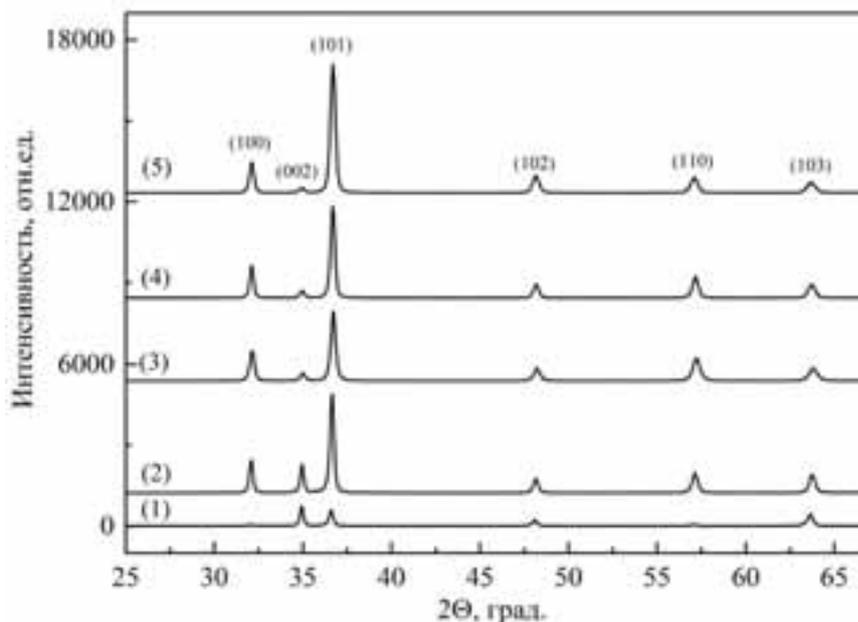


Рисунок 77. Рентгенограммы циркониевого сплава до и после модифицирования ИЭП в зависимости от плотности энергии пучка (E_s): 1 – без обработки, 2 – $E_s = 5$ Дж/см², 3 – $E_s = 10$ Дж/см², 4 – $E_s = 18$ Дж/см², 5 – $E_s = 25$ Дж/см²

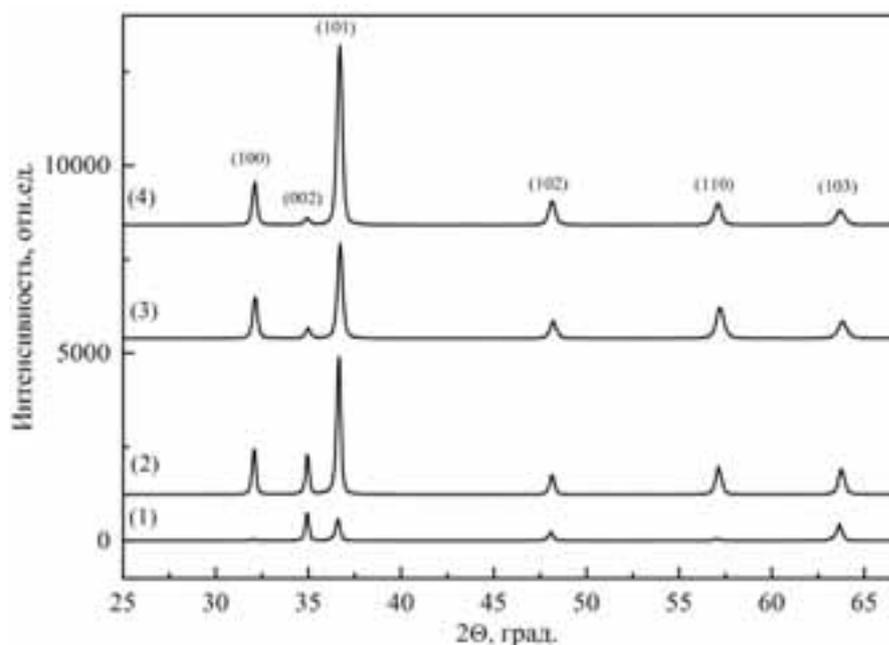


Рисунок 78. Рентгенограммы циркониевого сплава до и после модифицирования ИЭП в зависимости от числа импульсов воздействия: 1 – без обработки, 2 – 1 импульс, 3 – 2 импульса, 4 – 3 импульса

Результаты расшифровки рентгенограмм циркониевого сплава до и после модифицирования ИЭП представлены в таблице 21.

Таблица 21. Результаты рентгенографического исследования образцов Zr-1Nb до и после модифицирования

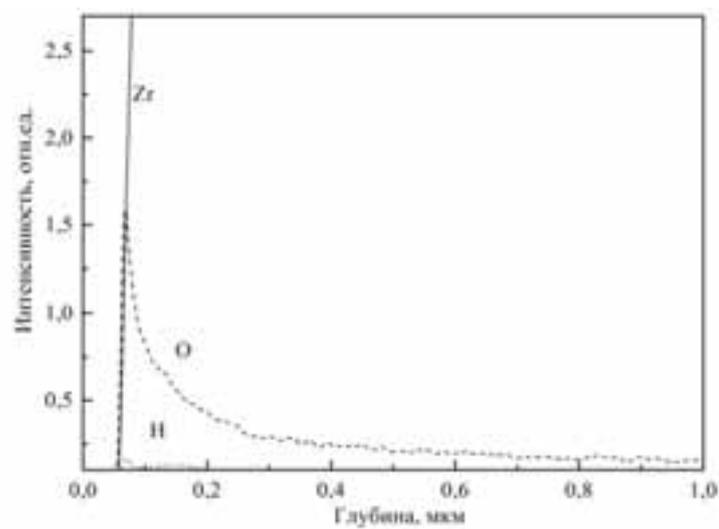
Серия образцов	Фаза	Доля фазы, об. %	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d, \times 10^{-3}$
Исходные	Zr_hexagonal	100	a = 3,2357; c = 5,1470	145	0,3
Es = 5 Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2239; c = 5,1370	51	1,783
Es = 10 Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2250; c = 5,1407	44	2,657
Es = 25 Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2326; c = 5,1562	28	1,492
Es = 18 Дж/см ² ; N = 1	Zr_hexagonal	100	a = 3,2282; c = 5,1465	45	1,781
Es = 18 Дж/см ² ; N = 2	Zr_hexagonal	100	a = 3,2310; c = 5,1450	35	0,713
Es = 18 Дж/см ² ; N = 3	Zr_hexagonal	100	a = 3,2292; c = 5,1446	28	0,829

В исходном состоянии ярко выражена текстура (001) со степенью преимущественной ориентации 32 %. После облучения ИЭП угловое положение линий для α -Zr фазы на дифрактограмме остается неизменным, при этом наблюдается увеличение соотношения интенсивностей рефлексов (100), (101), (102) и (110). Это свидетельствует об изменении кристаллографической текстуры на поверхности образцов. Во-первых, текстура может измениться в результате процесса затвердевания, так как зерна, формирующиеся при остывании расплава, должны расти по направлению градиента теплоты (т. е. перпендикулярно к обрабатываемой поверхности) в определенных кристаллографических

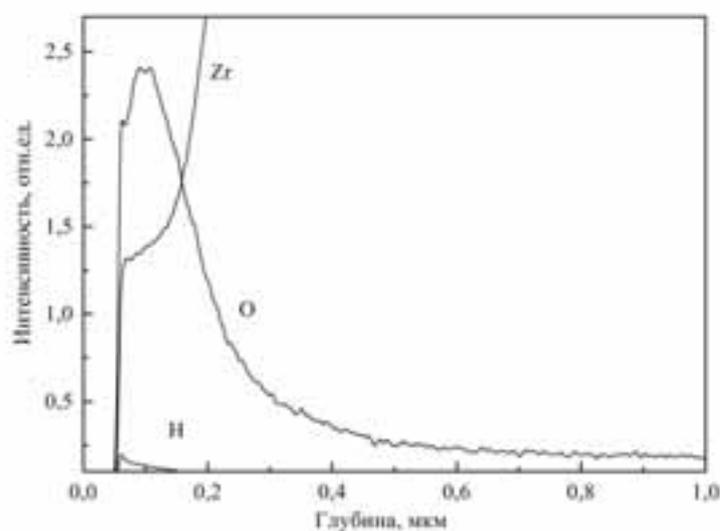
направлениях. Во-вторых, тепловые напряжения, возникающие во время быстрого охлаждения, вызывают активацию механизмов деформации, которые также могут вызывать изменения текстуры на поверхности обработанных ИЭП образцов [193]. Уширение пика вместе с наличием тонких пластин (данные растровой микроскопии, ПЭМ) является свидетельством образования мартенсита α' в поверхностном слое обработанных образцов.

Согласно данным РСА, структура модифицированных образцов представляет собой пересыщенный твердый раствор ниобия в α -модификации циркония и имеющая ГПУ (гексагональную плотноупакованную) решетку. В облученных образцах при изменении количества импульсов от 1 до 5 наблюдается существенное (более чем в 5 раз) уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния за счет диспергирования структуры (таблица 21). Импульсное воздействие и последующая высокоскоростная закалка представляют собой двойную фазовую перекристаллизацию в условиях, очень далеких от равновесия, при которых неизбежно возникают большие внутренние напряжения. Что и отмечается данными РСА. Изменение плотности энергии в пучке также приводит к уменьшению параметров решетки и появлению областей когерентного рассеяния в образцах.

Распределение элементов в поверхностном слое до и после облучения импульсным электронным пучком сплава циркония Zr-1Nb исследовалось методом оптической спектроскопии радиочастотного тлеющего разряда. Результаты представлены на рисунке 79.



a



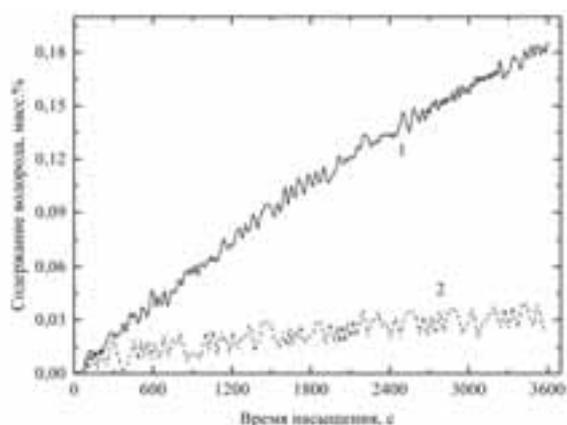
б

Рисунок 79. Распределение основных химических элементов в исходном материале (а) и после модифицирования ИЭП (б)

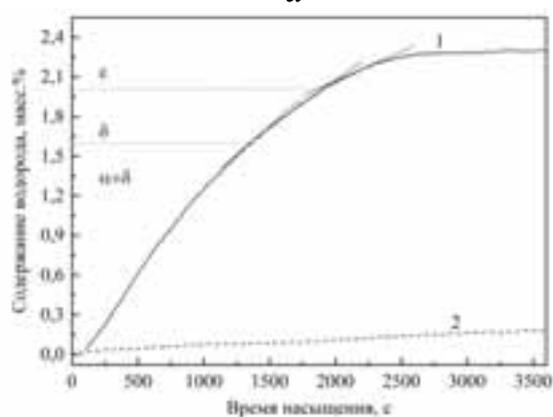
Исследования профилей распределения элементов (Zr, O, H) по глубине показали, что облучение приводит к увеличению концентрации кислорода и толщины оксидного слоя в образцах (рисунок 79). При этом уровень водорода в сплаве Zr-1Nb до и после модифицирования практически не изменяется. Согласно данным, полученным методом плавления в аргоне на установке RHEN602, содержание водорода в исходном сплаве составило 0,0010 масс %, после облучения ИЭП – 0,0018 масс. %.

5.1.2. Влияние наводороживания на структурно-фазовое состояние сплава Zr-1Nb до и после модификации импульсным электронным пучком

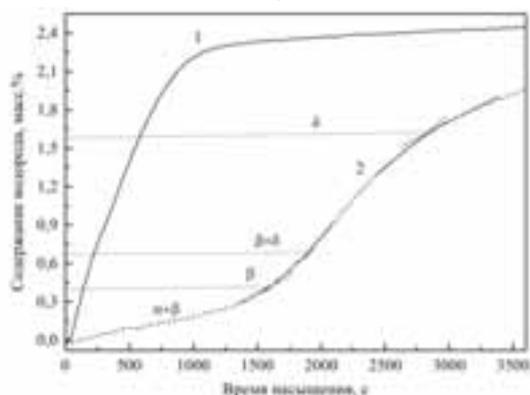
На следующем этапе проводилось исследование процесса поглощения водорода циркониевым сплавом в зависимости от вида обработки поверхности. На рисунке 80 приведены изотермы взаимодействия сплава Zr-1Nb с водородом при различных температурах.



a



б



в

Рисунок 80. Изотермы взаимодействия сплава Zr-1Nb с водородом при температуре 350 °C (а), 450 °C (б), 550 °C (в): 1 – исходный материал; 2 – после модифицирования ИЭП

Используя данные РСА и диаграмму состояния Zr-H [234], можно следующим образом интерпретировать полученные результаты. До насыщения α -фазы водородом наблюдается линейная зависимость скорости поглощения водорода от времени наводороживания. Насыщение происходит по линейному закону до зародышеобразования и роста зерен новой фазы, если оно термодинамически вероятно при данных экспериментальных условиях. Изломы на кривых сорбции обусловлены изменением скорости диффузии водорода в материале за счет фазовых переходов. Так, при температуре насыщения 450 °С изменение скорости поглощения обусловлено переходами $\alpha \rightarrow (\alpha+\delta) \rightarrow \delta$. При дальнейшем увеличении времени наводороживания скорость диффузии водорода существенно уменьшается. Результаты находятся в хорошем согласии с теорией, поскольку известно, что диффузия водорода в гидридной фазе на два порядка ниже, чем диффузия в α и β фазах циркония. Другая тенденция объясняется тем, что решетка гидрида циркония, содержащая более 1,5 масс. % водорода, при таких температурах становится термодинамически неустойчивой и стремится к уменьшению в ней содержания водорода.

При температуре 550 °С первый излом наблюдается при концентрациях водорода ~ 0,8 масс.%, что соответствует фазовому переходу $(\alpha+\delta)$ в фазу β . Далее следует этап, при котором происходит насыщение β фазы водородом.

При насыщении водородом модифицированных образцов в диапазоне температур (350 – 450) °С скорость сорбции водорода не меняется в пределах эксперимента. Увеличение температуры приводит к увеличению скорости наводороживания. При температуре 550 °С изменение скорости диффузии водорода обусловлено фазовыми переходами $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta) \rightarrow (\beta+\delta) \rightarrow \delta$.

В таблице 22 приведены данные по содержанию водорода в циркониевом сплаве после насыщения из газовой среды.

Таблица 22. Содержание водорода в образцах Zr-1Nb после насыщения из газовой среды

Образцы	Абсолютно содержание водорода, масс. %
Исходные + Н (350 °С)	0,084
ИЭП + Н (350 °С)	0,024
Исходные + Н (450 °С)	2,050
ИЭП + Н (450 °С)	0,099
Исходные + Н (550 °С)	2,120
ИЭП + Н (550 °С)	1,750

На рисунках 81–82 представлены изотермы взаимодействия сплава Zr-1Nb с водородом при температуре 350 °С в зависимости от режима обработки поверхности ИЭП.

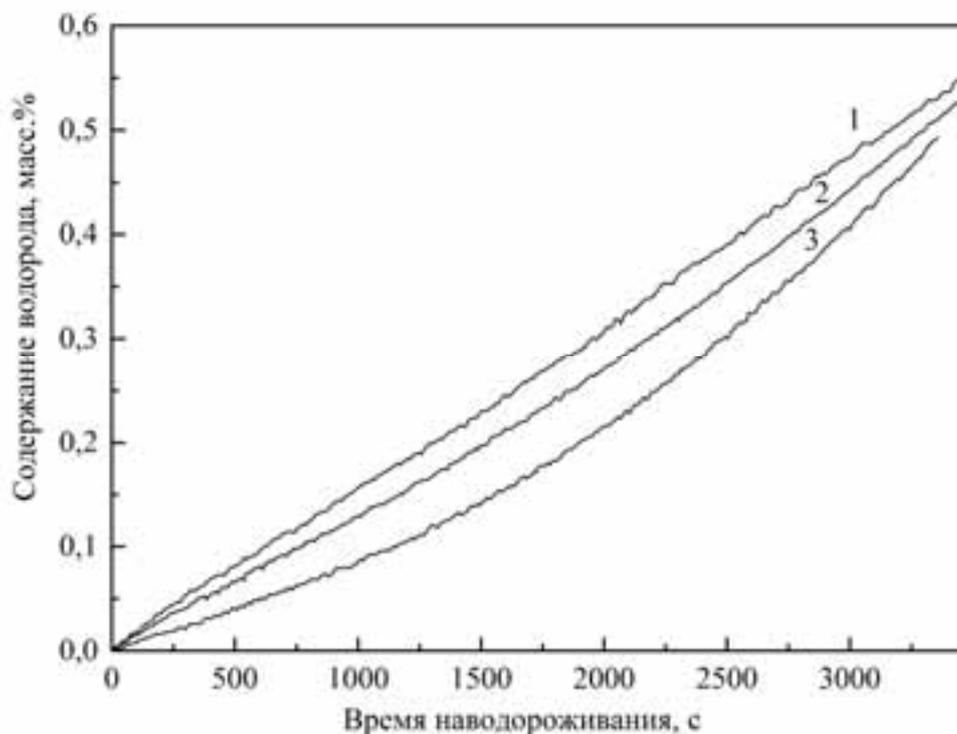


Рисунок 81. Изотермы взаимодействия сплава Zr1-Nb с водородом при температурах 350 °С после модифицирования ИЭП: 1–5 Дж/см²; 2–10 Дж/см²; 3–25 Дж/см²

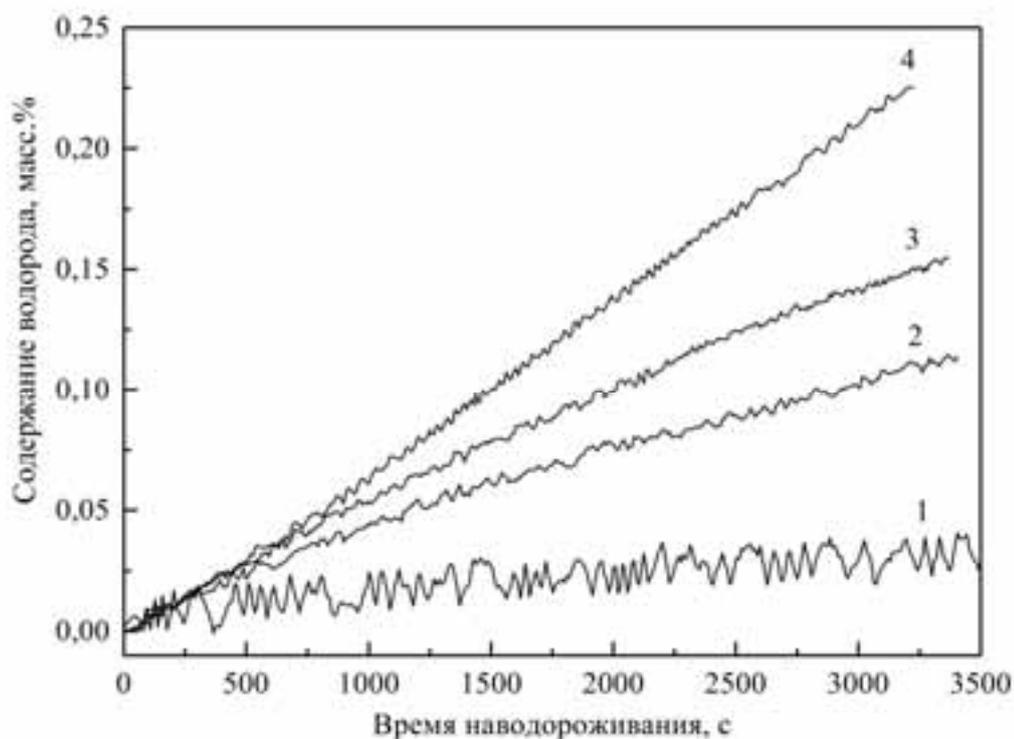


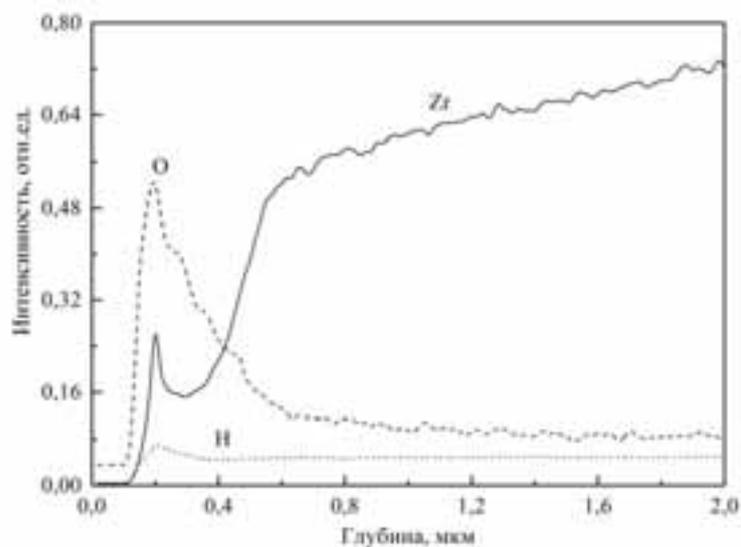
Рисунок 82. Изотермы взаимодействия сплава Zr-1Nb с водородом при температурах 350 °C после модифицирования ИЭП $E_s = 18$ Дж/см²: 1 – N=1; 2 – N=3; 3 – N=5; 4 – N=10

Расчеты скорости сорбции водорода в зависимости от режима обработки импульсным электронным пучком представлены в таблице 23.

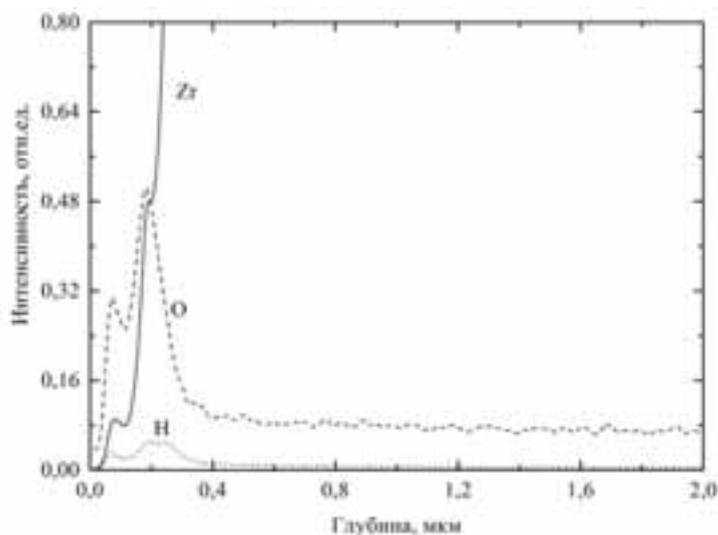
Таблица 23. Скорости сорбции водорода (q) сплавом Zr-1Nb при температуре 350 °C после обработки ИЭП

Обработка	Исходные	Плотность энергии 18 Дж/см ²				$E_s = 5$ Дж/см ²	$E_s = 10$ Дж/см ²	$E_s = 25$ Дж/см ²
		N=1	N=2	N=3	N=5			
$q \cdot 10^{-5}$ масс.%/с	5	0,49	0,53	0,65	0,72	1,98	1,67	1,39

Результаты исследования распределения элементов после наводороживания в образцах представлены на рисунке 83.



a



б

Рисунок 83. Распределение основных элементов сплава Zr-1Nb после насыщения водородом при температуре 350 °С исходных образцов (а) и модифицированных образцов (б)

Как показало исследование профилей распределения элементов в исходном сплаве после наводороживания, водород распределен равномерно по всей глубине образца. Особенностью образцов, модифицированных импульсным пучком, является тот факт, что водород концентрируется в более тонком поверхностном слое (менее 1 мкм).

Результаты рентгеноструктурного анализа насыщенных водородом образцов приведены на рисунке 84 и в таблице 24.

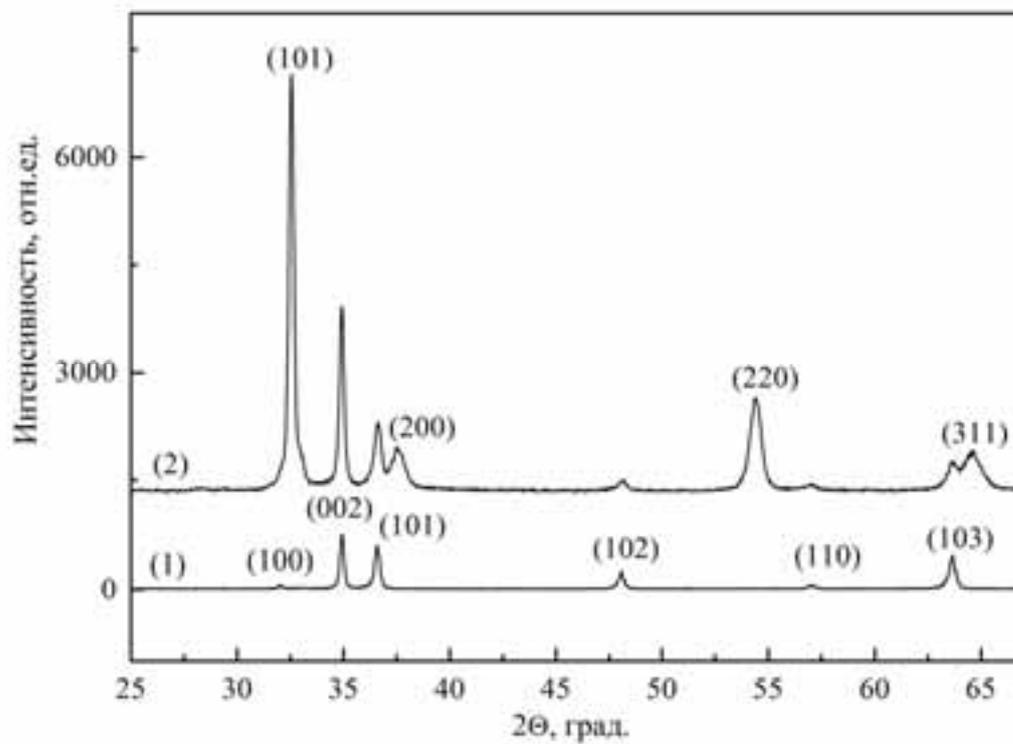


Рисунок 84. Рентгенограммы циркониевого сплава Zr-1Nb до и после насыщения водородом

Таблица 24. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов циркониевого сплава Zr-1Nb до и после обработки ИЭП и наводороживания

Серия образцов	Фаза	Доля фаз, об.%	Параметры решетки, Å	ОКР, нм	$\Delta d/d, \times 10^{-3}$
Исходные	Zr_hexagonal	13	a = 3,2202; c = 5,1314	27	1,180
	ZrH _{1.66}	87	a = 4,7603	39	2,098
$E_s = 5$ Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2245; c = 5,1387	42	0,873
$E_s = 10$ Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2249; c = 5,1429	33	2,304
$E_s = 25$ Дж/см ²	Zr_hexagonal	100	a = 3,2310; c = 5,1428	43	0,991
$E_s = 18$ Дж/см ² ; N = 1	Zr_hexagonal	100	a = 3,2267; c = 5,1435	48	1,558
$E_s = 18$ Дж/см ² ; N = 2	Zr_hexagonal	100	a = 3,2328; c = 5,1413	46	1,698
$E_s = 18$ Дж/см ² ; N = 3	Zr_hexagonal	100	a = 3,2271; c = 5,1417	30	1,813

В немодифицированных образцах после насыщения водородом методом рентгеноструктурного анализа обнаруживаются α фаза и δ фаза (таблица 24). После насыщения наблюдается появление выделений гидридов, на что указывает изменение на дифрактограмме соотношения интенсивностей линий (100), (002), (102) и (110) α фазы, на которые могут накладываться линии (100), (002), (102) и (110) гидридов ZrH_{1.66}, также появление дополнительных линии (200), (220) и (311). Насыщение водородом исходного сплава из газовой фазы вызывает изменение параметров решетки циркониевого сплава и рост внутренних упругих напряжений (таблица 24). В модифицированных образцах после насыщения водородом выделение гидридной фазы не было обнаружено (таблица 24). Согласно проведенным ранее исследованиям, при рассматриваемых режимах насыщения, водород локализуется преимущественно в тонком поверхностном слое (порядка

нескольких микрометров). Глубина анализа методом рентгеноструктурного анализа составляет порядка 40 мкм. В связи с этим в данном случае определение гидридной фазы затруднительно.

Оценка коэффициента диффузии водорода в исходных и модифицированных образцах проводилась методом электрохимического проникновения [235]. Схема экспериментальной установки, собранной на кафедре общей физики ФТИ ТПУ для исследования проницаемости водорода через металлические фольги методом электрохимического проникновения, представлена на рисунке 85.

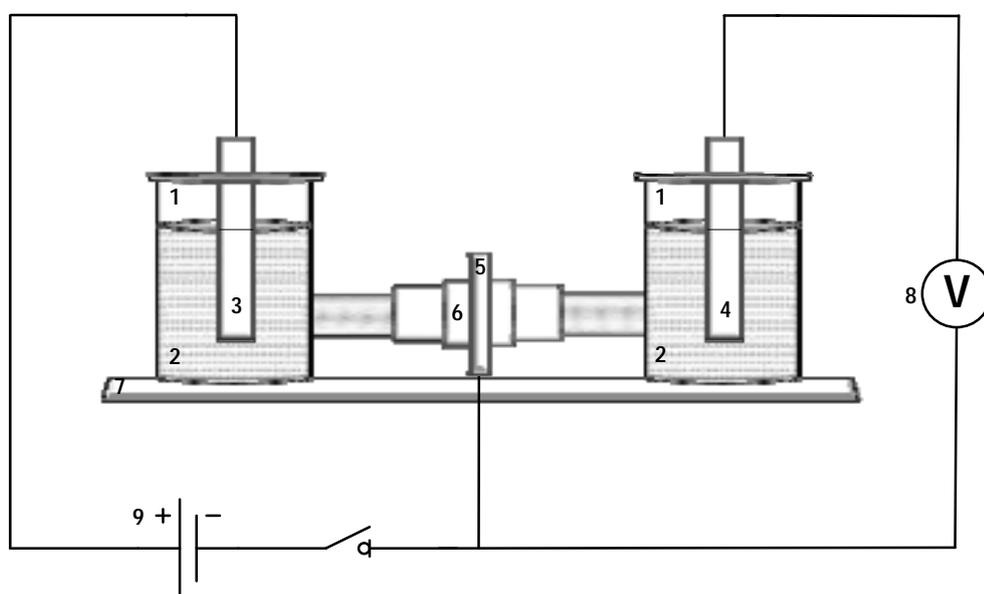


Рисунок 85. Схема экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости методом электрохимического проникновения:

- 1 – электролитический отсек; 2 – электролит; 3 – платиновый электрод-анод;
4 – платиновый электрод сравнения; 5 – металлическая фольга; 6 – держатель;
7 – пластиковая подставка; 8 – вольтметр; 9 – источник тока

Экспериментальный стенд состоит из двух электрохимических отсеков (1), изготовленных из химического стекла, соединенных между собой. В каждом из отсеков находится электролит (2), проводящий электрический ток, вследствие диссоциации на ионы. В одном из отсеков расположен платиновый вспомогательный электрод (3), являющийся анодом. В другом электрохимическом

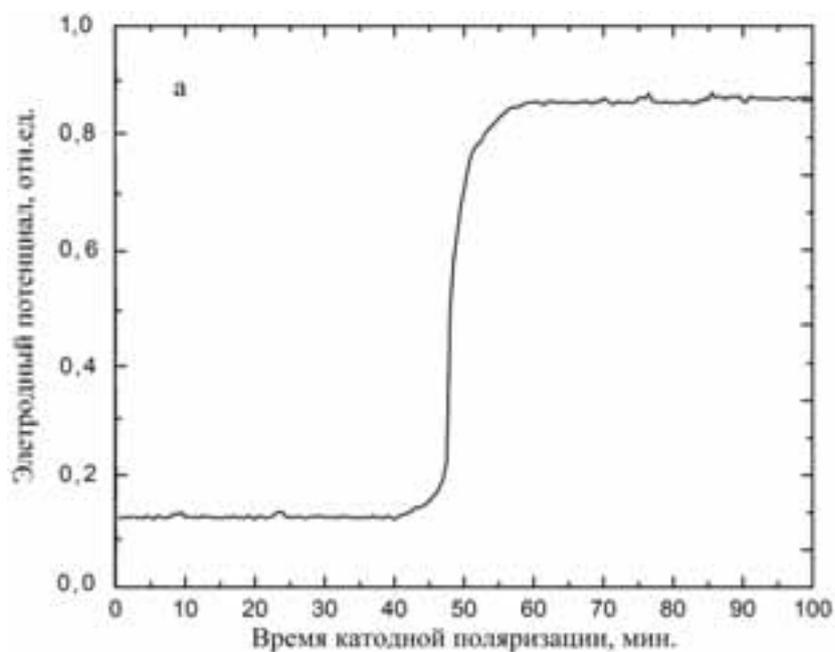
отсеке находится второй платиновый электрод сравнения (4). Электрохимические отсеки разделены между собой исследуемой металлической фольгой (5) являющейся катодом, фиксируемой специальным держателем (6), изготовленным из оргстекла. Конструкция стенда фиксируется на подставке (7), изготовленной из пластика, в целях безопасности проведения экспериментов. Электрическая цепь установки, включающая в себя вольтметр (8), подключается к источнику тока (9). Экспериментальная установка позволяет проводить исследования при комнатной температуре на разнообразных металлических фольгах, при этом исследуемая область образца располагается в центре и представляет собой окружность диаметром 5 мм. Принцип работы экспериментальной установки для исследования водородной проницаемости через металлические фольги методом электрохимического проникновения состоит в следующем: между двумя электрохимическими отсеками (1) помещается исследуемая металлическая фольга (5), которая герметично фиксируется специальным держателем (6). При протекании постоянного тока через электролит (2) происходит выделение ионов водорода на катодной стороне исследуемой металлической фольги в анодном отсеке и осаждение кислотного остатка на аноде (3). Водород осаждается на поверхности и диффундирует через фольгу, после определенного промежутка времени выходит с анодной стороны фольги в катодный отсек, где происходит его выделение на катоде (4). Прохождение ионов водорода через фольгу определяется временем изменения заряда электрода сравнения в приповерхностной области, а также изменением химического состава приповерхностной области электрода, при взаимодействии его с водородом [236]. Значение коэффициента диффузии водорода определяется с использованием формулы Бэррера [22]:

$$D = h^2/6t \quad (39)$$

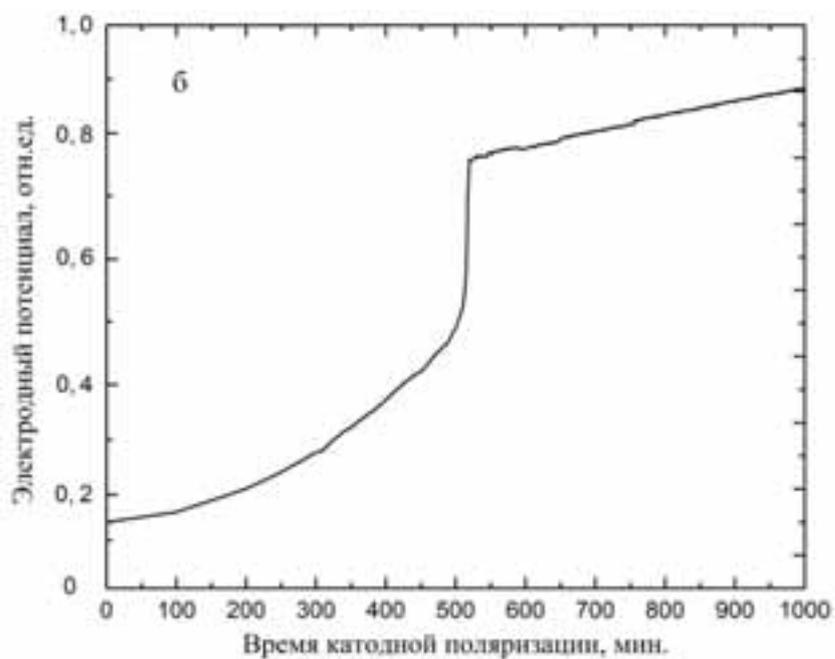
где h - толщина образца, t - время диффузионного перехода.

Образцы до и после облучения механически утонялись до толщины 100 мкм. Электрохимическое проникновение водорода через образцы осуществлялось в 1М растворе серной кислоты при постоянной плотности тока 30 мА/мм² при комнатной температуре. На рисунке 86 приведены зависимости электродного потенциала от

времени катодной поляризации для образцов до (а) и после (б) облучения импульсным электронным пучком.



a



б

Рисунок 86. График зависимости электродного потенциала от времени катодной поляризации для образцов до (а) и после (б) облучения импульсным электронным пучком

Характерной особенностью данной зависимости является наличие резкого возрастания (скачка) катодного потенциала с течением определенного промежутка времени. Такое поведение кривой объясняется потенциометрическим методом анализа с применением уравнения Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{\alpha_{ox}}{\alpha_{red}}, \quad (40)$$

где E – электродный потенциал, E_0 – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, α_{ox} , α_{red} – активности соответственно окисленной и восстановленной форм системы, n – число электронов. При потенциометрическом титровании точку эквивалентности определяют по скачку потенциала. Появление резкого возрастания потенциала обусловлено неодинаковым его изменением в начале процесса и в точке эквивалентности. До этой точки потенциал изменяется в разы, а в области точки эквивалентности потенциал изменяется на порядки. Подставляя значения электродного потенциала в уравнение Нернста (40) можно увидеть, что в области точки эквивалентности происходит резкое изменение концентрации вещества (в частности ионов водорода) на электроде сравнения в катодном отсеке. Это свидетельствует о том, что за промежуток времени 45–55 минут для образца без облучения и за 500–520 минут для образца после облучения ионы водорода перешли из анодного отсека в катодный отсек, т.е. соответственно это время равно времени диффузионного перехода.

Используя выражение (39), можно оценить значения коэффициентов диффузии водорода в образцах до и после модифицирования импульсным пучком: $\sim 5,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с и $\sim 0,5 \cdot 10^{-9}$ см²/с соответственно.

Стоит отметить, что эффект снижения сорбции водорода модифицированной поверхностью циркониевого сплава Zr-1Nb, обусловлен не только формированием специфической закалочной структуры в поверхностном слое [69, 194, 212, 213, 219, 220, 222, 223, 237, 238], но и образованием защитной оксидной пленки после облучения ИЭП. Известно, что при взаимодействии водорода с металлом очень важную роль играет состояние поверхности металла [66, 133, 193]. Существенное

влияние на кинетику поглощения водорода металлами и сплавами оказывает наличие оксидных пленок на поверхности материалов. Такие пленки часто являются защитными покрытиями от проникновения газа-реагента. Для инициации процесса взаимодействия водорода с металлом необходимо удалять оксидные пленки или проводить наводороживание при повышенной температуре. Так, присутствие на поверхности циркония оксидных пленок способствует значительному повышению энергии активации диссоциации молекулярного водорода и, соответственно, требует дополнительной термоактивации процесса. Это объясняется, в частности, недостаточной подвижностью кислорода (при температуре 523 – 623 К) для объемной диффузии из-за перехода упорядоченной ГПУ решетки α -циркония в упорядоченную ГЦК структуру δ -гидрида [193]. При дальнейшем повышении температуры наводороживания и концентрации водорода выше 7 ат.% кристаллическая решетка циркония претерпевает твердофазное превращение ГПУ структуры в ОЦК решетку, как следствие коэффициент диффузии кислорода становится равным его значению в чистом цирконии при температурах выше 860 °С [193].

Структура поверхности циркониевого сплава после облучения импульсным пучком и последующего наводороживания исследовалась с методом растровой электронной микроскопии, результаты представлены на рисунках 87–90.

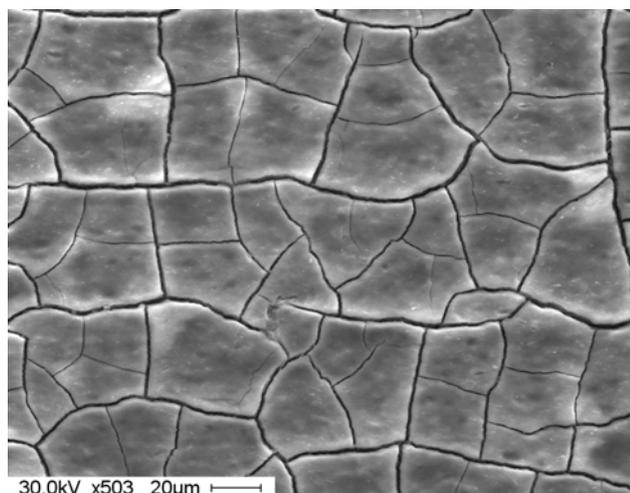
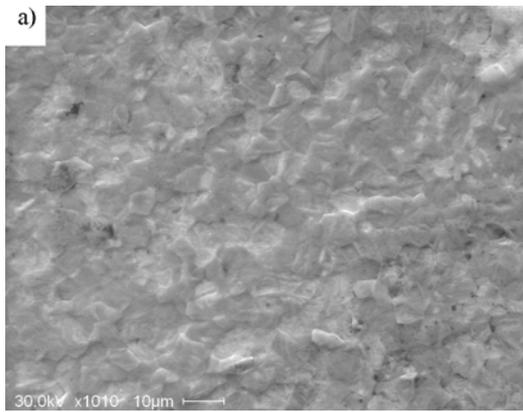
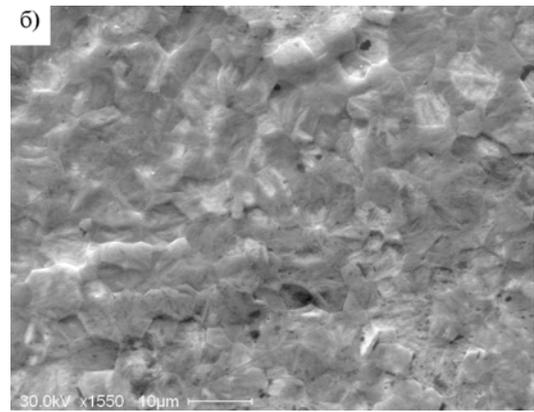


Рисунок 87. Структура поверхности циркониевого сплава Zr-1Nb после наводороживания из газовой среды при температуре 350°C

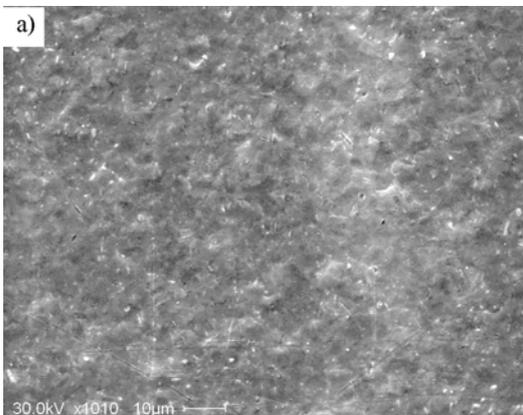


a

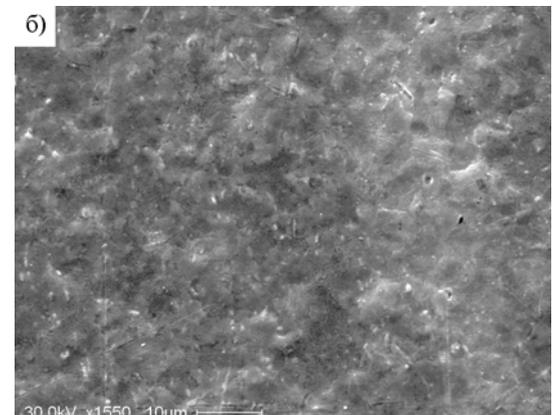


б

Рисунок 88. Структура поверхности циркониевого сплава Zr-1Nb после воздействия ИЭП при $N = 1$ и $E_s = 18$ Дж/см² и последующего наводороживания из газовой среды при температуре 350°C

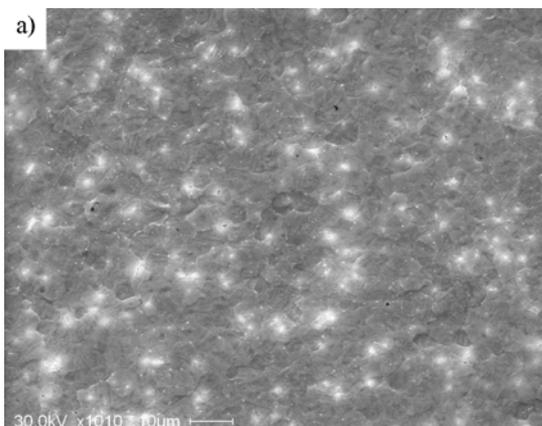


a

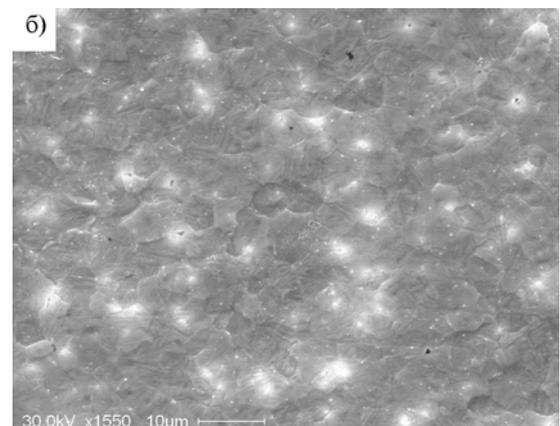


б

Рисунок 89. Структура поверхности циркониевого сплава Zr-1Nb после воздействия ИЭП при $N = 3$ и $E_s = 5$ Дж/см² и последующего наводороживания из газовой среды при температуре 350°C



a



б

Рисунок 90. Структура поверхности циркониевого сплава Zr-1Nb после воздействия ИЭП при $N = 3$ и $E_s = 18$ Дж/см² и последующего наводороживания из газовой среды при температуре 350°C

Как показали исследования, после наводороживания наблюдается поверхностное разрушение исходных образцов вследствие образования гидридов (рисунок 87), что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа. Известно [133, 210], что в наводороженном цирконии при достижении определенной деформации гидридные пластинки разрушаются и возникают микротрещины. В зависимости от пластичности матрицы реализуются две возможности: а) при малой пластичности матрицы происходит хрупкое разрушение перемычек между гидридами, что приводит к макроскопически хрупкому разрушению, и б) в пластичной матрице деформация в матрице вблизи гидридных пластинок локализуется, образуются поры и разрушение становится вязким. При большом содержании водорода, как в случае насыщения из газовой фазы, образуется непрерывная сетка гидридных выделений на границах зерен и разрушение происходит межзеренно в результате растрескивания гидридов. Гидридная хрупкость развивается в наиболее резкой форме, когда гидриды образуют непрерывную сетку выделений по границам зерен.

5.1.3. Позитронная спектроскопия дефектной структуры сплава Zr-1Nb после обработки импульсным электронным пучком и наводороживания

Для исследования эволюции дефектной структуры сплава Zr-1Nb при облучении ИЭП и наводороживании проведено исследование временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов. Схема эксперимента и параметры обработки экспериментальных данных представлены в разделе 4.1.

Поскольку в эксперименте использовался радиоизотопный источник позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с максимальной энергией позитронов $E_{\text{макс}} = 1,47$ МэВ, то необходимо оценить глубину проникновения позитронов. Глубина проникновения высокоэнергичных позитронов, согласно работе [239], определяется следующими выражениями:

$$P(z) = e^{-\alpha z}; \quad (41)$$

$$\alpha[\text{см}^{-1}] \approx 17 \frac{\rho[\frac{\text{г}}{\text{см}^3}]}{E_{\text{макс}}^{1,43}[\text{МэВ}]}, \quad (42)$$

где $E_{\text{макс}}$ – максимальная энергия позитронов для данного изотопа, ρ – плотность материала. Таким образом, средняя глубина проникновения описывается формулой:

$$\int_0^{\infty} P(z) dz = \frac{1}{\alpha}. \quad (43)$$

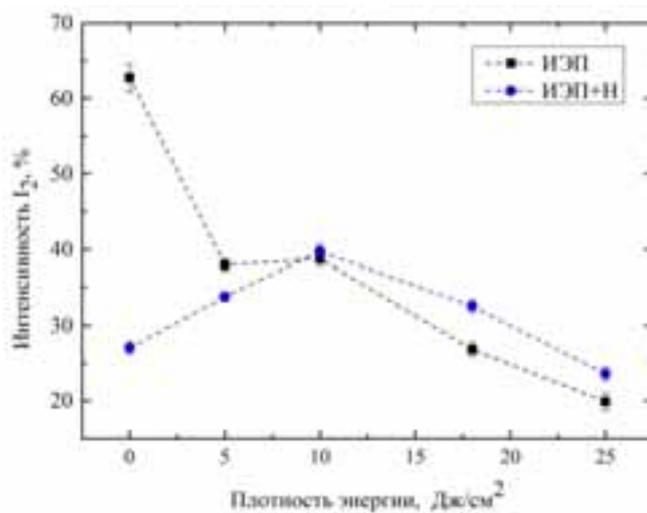
Средняя глубина проникновения позитронов в цирконий от источника на основе изотопа ^{44}Tl составляет ~ 160 мкм. Таким образом, информация об эволюции дефектной структуры циркониевого сплава Zr-1Nb при облучении ИЭП и наводороживании была получена на глубинах порядка 100–160 мкм.

В результате обработки временных спектров были получены следующие результаты. Время жизни позитронов в образцах циркониевого сплава Zr-1Nb после высокотемпературного вакуумного отжига составляет 163 ± 1 пс, что хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными значениями, представленными в работах [91, 96].

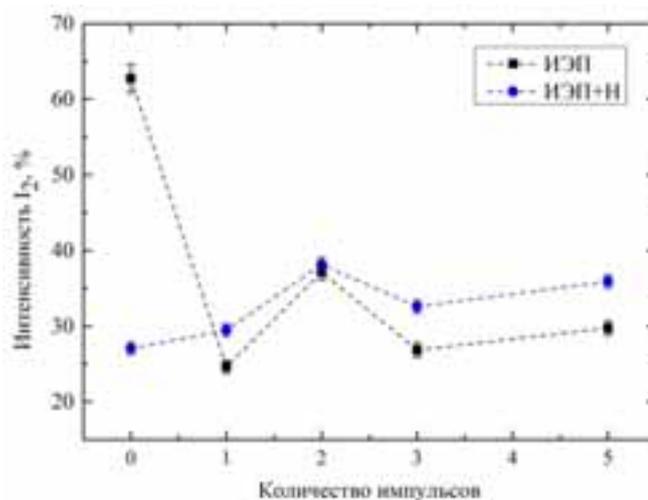
Для образцов в состоянии поставки помимо компоненты 163 ± 1 пс наблюдается интенсивная (~ 36 %) долгоживущая компонента со временем жизни $\sim 200 \pm 5$ пс, связанная с аннигиляцией позитронов, захваченных дефектами, образовавшимися в результате проката, резки и т.д. Для идентификации дефектов использована трех компонентная модель захвата, при обработке спектров были зафиксированы временные компоненты $\tau_2 = 195$ пс и $\tau_3 = 230$ пс, данные значения времени жизни соответствуют аннигиляции позитронов, захваченных дислокациями и моновакансиями для циркония [96, 240], интенсивности полученных компонент составили ~ 35 и $1,6$ %, соответственно. Таким образом, можно заключить, что в образцах в состоянии поставки доминирующим типом дефектов являются одиночные дислокации.

После облучения импульсным электронным пучком в спектрах так же присутствуют две временные компоненты $\tau_1 = 163 \pm 1$ пс и $\tau_2 = 200 \pm 5$ пс, однако интенсивность долгоживущей компоненты τ_2 снижается в 1,5-2 раза (рисунок 91), что

говорит об отжиге дефектов в результате облучения. При этом увеличение плотности энергии приводит к более интенсивному отжигу дефектов, в то время как увеличение количества импульсов не оказывает существенного влияния на данный процесс.



а



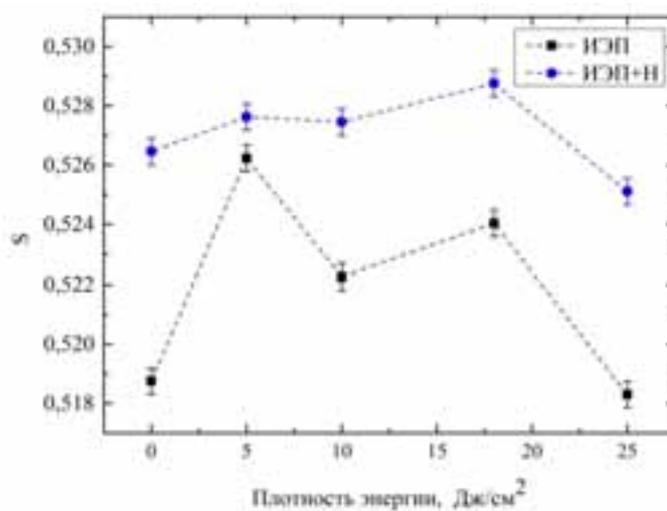
б

Рисунок 91. Зависимость интенсивности компоненты I_2 от плотности энергии (а) и количества импульсов (б) облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом образцов циркониевого сплава Zr-1Nb

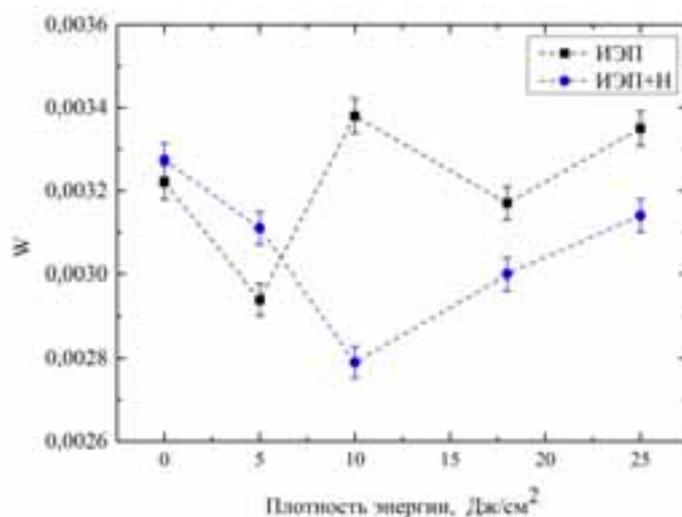
Долгоживущая компонента $\tau_2 = 200 \pm 5$ пс может соответствовать различным состояниям: дефектам вакансионного типа [91, 96], дислокациям [240, 241], границам зерен [242], а также выделениям вторичной фазы β -Nb [243], что существенно затрудняет интерпретацию полученных данных. Анализируя литературные данные [244–255], можно заключить, что преобладающим типом

дефектов в металлических материалах после облучения импульсным электронным пучком являются дислокации, кроме того, присутствует большое количество моновакансий и дивакансий [214, 217, 256].

При этом в зависимости от режима облучения происходит перераспределение вероятности аннигиляции позитронов между этими дефектами. Данное перераспределение возможно исследовать с помощью доплеровского уширения аннигиляционной линии. На рисунках 92–94 представлены результаты анализа импульсного распределения аннигиляции позитронов в циркониевом сплаве Zr-1Nb в зависимости от режима облучения.

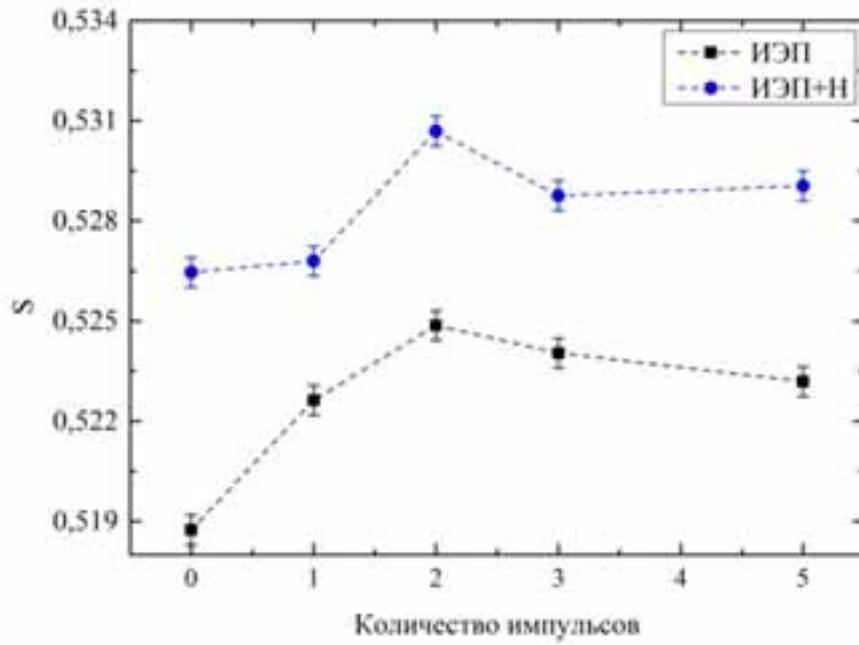


а

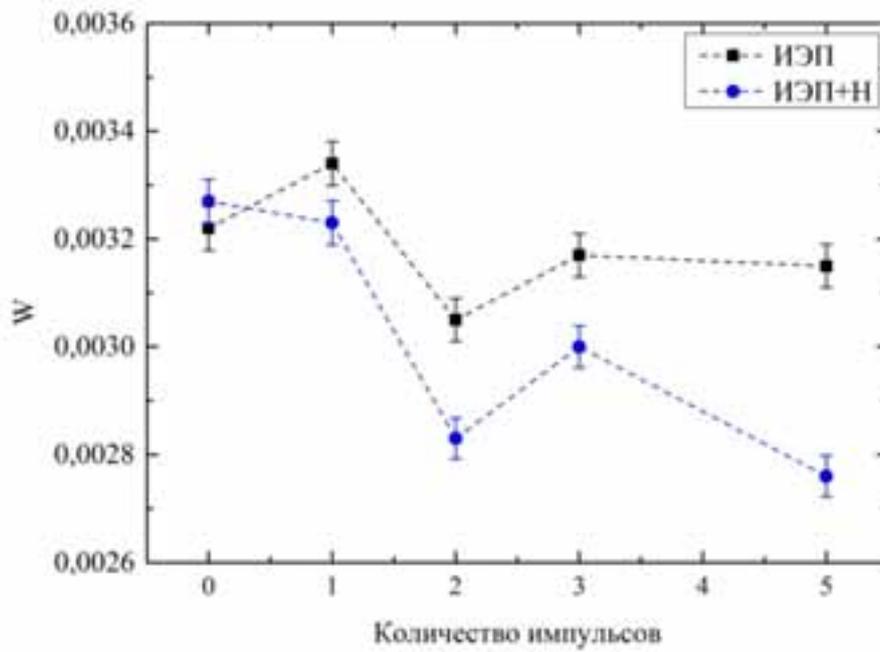


б

Рисунок 92. Зависимость S параметра (а) и W параметра (б) от плотности энергии облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом образцов циркониевого сплава Zr-1Nb



a



б

Рисунок 93. Зависимость S параметра (а) и W параметра (б) от количества импульсов облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом образцов циркониевого сплава Zr-1Nb

жизни позитронов в дигидриде циркония ZrH_2 составляет $\sim 180 \pm 5$ пс [7, 257], поскольку данное значение близко к времени жизни позитронов в бездефектном цирконии, временная компонента τ_1 представляет собой суперпозицию вкладов от аннигиляции позитронов из делокализованного состояния в решетке циркония и дигидрида циркония. Это подтверждается данными РСА (таблица 24), объемное содержание фазы ZrH_2 в исходных образцах после наводороживания составляет $\sim 87\%$.

Для образцов после облучения ИЭП наблюдаются характерные изменения параметров формы доплеровского уширения аннигиляционной линии, заключающиеся в росте S (аннигиляция на свободных электронах) параметра и снижению W (аннигиляция на основных электронах) параметра, что свидетельствует об интенсивном образовании дефектов вакансионного типа (рисунок 92, 93). Для образцов, облученных ИЭП при $E_s = 5$ ($N = 3$), 18 ($N = 1, 2, 3$), 25 ($N = 3$) Дж/см², наблюдается параллельное «скольжение» линии графического представления R параметра как функции $S=f(W)$ в область высоких значений S параметра (рисунок 94), что также свидетельствует об образовании большого количества дефектов вакансионного типа без смены преобладающего типа дефектов (дислокации). При этом для исходных образцов и облученных ИЭП при $E_s = 25$ ($N = 3$) Дж/см² при наводороживании наблюдается образование большого количества вакансий, в отличие от образцов облученных при $E_s = 10$ ($N = 3$), 18 ($N = 5$) Дж/см², в которых позитроны в основном захватываются дислокациями.

5.2 Выводы по главе 5.

1. Обработка сплава Zr-1Nb сильноточным импульсным электронным пучком позволяет снизить количество поглощенного материалом водорода в процессе наводороживания из газовой среды в диапазоне температур (350–550 °C).

2. Содержание водорода (Сн) в исходном сплаве – 0,00102 масс %. Что касается образцов, модифицированных ИЭП и наводороженных, то отношение

$C_{H_{исх}}/C_{H_{мод}}$ при температуре $T = 350$ °C составляет $C_{H_{исх}}/C_{H_{мод}} = 3,5$; при $T = 450$ °C – $C_{H_{исх}}/C_{H_{мод}} = 20$; при $T = 550$ °C – $C_{H_{исх}}/C_{H_{мод}} = 1,2$, соответственно.

3. Эффект снижения сорбции водорода модифицированной поверхностью циркониевого сплава Zr-1Nb, обусловлен, с одной стороны, образованием специфической закалочной структуры под действием облучения до температур, превышающих температуру плавления и последующего высокоскоростного охлаждения поверхности. Поэтому водород скапливается и задерживается в тонком слое сплава, модифицированного ИЭП. С другой стороны, повышение водородостойкости модифицированных образцов связано с образованием защитной оксидной пленки после облучения ИЭП. Данное обстоятельство подтверждается результатами распределения водорода по глубине образцов и исследованиями абсолютного содержания водорода в объеме сплава Zr-1Nb.

4. Окисные пленки, сформированные в результате облучения ИЭП, являются защитными против гидрирования временно. Время до их разрушения определяется температурой наводороживания. Непрерывное действие водорода на образцы при отсутствии кислородсодержащего вещества приводит к нарушению защитных свойств пленки, за которым следует образование гидридных соединений.

5. Согласно данным позитронной спектроскопии, облучение ИЭП приводит к отжигу дефектов в объеме материала, при этом в результате коалесценции имеющихся вакансий и междоузельных атомов формируется развитая дефектная структура из вакансий и дислокаций.

6. Насыщение водородом образцов после ИЭП приводит к увеличению концентрации дефектов вакансионного типа, при этом дислокации остаются преобладающим типом дефектов.

6. КОНТРОЛЬ ОБЪЕМНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ, МЕТОДАМИ ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Двухфазные титановые сплавы ($\alpha + \beta$) типа составляют около 90% используемых в промышленности конструкционных титановых сплавов. Механические свойства этих материалов существенно зависят от их микроструктуры и фазового состава. Многочисленные исследования научных коллективов из различных стран мира, проведенные в последние годы [258–261], показали, что значительно повысить уровень прочностных характеристик и обеспечить создание комплекса свойств, требуемых для работы в определенных условиях, возможно путем формирования в металлах и сплавах ультрамелкозернистого состояния. В связи с этим в настоящее время во всем мире активно ведутся поиски, разработка и усовершенствование методов формирования ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния в металлических материалах. Анализ литературных данных [258, 262, 263] показывает, что основой большинства методов измельчения структуры являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД). В процессе ИПД некоторая доля энергии деформации запасается в виде дефектов кристаллической структуры различной размерности: границ разнообразного типа, дислокаций, вакансий и их комплексов [258]. При этом в литературе имеются небольшое количество работ по исследованию дефектной структуры в ультрамелкозернистых материалах методами электрон-позитронной аннигиляции [264–266].

В то же время, известно, что с уменьшением размера зерен растет скорость поглощения водорода металлическими материалами [145, 267]. Выше уже отмечалось, что водород, поглощаемый в процессе эксплуатации, активно взаимодействует с деформационными дефектами, образуя выделения в виде хрупкой гидридной фазы [145, 267]. Образование гидридов в ультрамелкозернистой структуре и ее устойчивость к водородной хрупкости в различных условиях эксплуатации будут зависеть от типа и количества тех или иных дефектов в материале. Кроме того, известно, что водород может не только активно взаимодействовать с уже имеющимися дефектами структуры, но и

индуцировать образование большого числа новых дефектов [4]. В то же время изучение эволюции дефектной структуры ультрамелкозернистых материалов в процессе наводороживания ранее практически не проводилось.

Негативное влияние водорода на свойства материалов вызывает необходимость разработки методик удаления водорода. Одним из методов удаления водорода является вакуумный высокотемпературный отжиг. Однако зачастую этот метод не подходит из-за необходимости сохранения функциональных свойств материалов и изделий или из-за невозможности проведения такой обработки. Таким образом, появляется необходимость разработки метода удаления водорода из металлов при низких температурах и без изменения функциональных свойств готовых изделий. В ряде работ [268, 269] показано, что, воздействуя при комнатной температуре на систему «металл-водород» ионизирующим излучением можно стимулировать десорбцию водорода. Это связано с тем, что атомы водорода, занимая регулярные положения в металле, образуют собственную водородную подсистему [270, 271]. В процессе радиационного воздействия энергия, передаваемая излучением системе «металл-водород», аккумулируется водородной подсистемой, в результате чего атомы водорода приобретают энергию большую, чем атомы решетки металла. При таком воздействии в системе «металл-водород» создаются условия для диффузии и последующей десорбции водорода при температурах значительно меньших, чем при нагреве.

В работе [272] при исследовании влияния радиационного воздействия на титан насыщенный водородом, не наблюдался выход водорода при комнатной температуре. Это может быть связано с тем, что на поверхности титана имеется окисная пленка, препятствующая как проникновению водорода, так и его выходу. При одновременном термическом и радиационном воздействии выход водорода наблюдается, начиная с температуры 180 °С [272]. Однако энергия, передаваемая излучением системе титан-водород, должна оказывать влияние на водород и при комнатной температуре.

Таким образом, является актуальным проведение сравнительных исследований влияния наводороживания, отжига и облучения электронным пучком на эволюцию дефектной структуры в сплавах титана.

В качестве материала исследования был использован мелкозернистый (МЗ) двухфазный титановый сплав Ti-6Al-4V марки BT6 ($\alpha + \beta$) типа следующего элементного состава: 6.6 Al + 4.9 V + 0.02 Zr + 0.033 Si + 0.18 Fe + 0.007 C + 0.17 O + 0.01 N + 0.002 H (в мас. %); основа Ti. Образцы сплава в исходном МЗ состоянии были предварительно отожжены при 750 °С в течение 1 часа.

Ультрамелкозернистое (УМЗ) состояние в сплаве Ti-6Al-4V было получено методом всестороннего прессования со сменой оси деформации и постепенным снижением температуры деформации в ИФПМ СО РАН (г. Томск). Первое и второе прессования осуществлялись на 60 % и были выполнены при 600 °С, третье прессование на 75 % – при 580 °С.

Наводороживание сплава до концентраций $\sim 0,05$ и ~ 1 масс.% осуществлялось на автоматическом комплексе Gas Reaction Controller [118]. Температура наводороживания была равна 550 °С, давление составляло $2 \cdot 10^5$ Па. Режим наводороживания был выбран, основываясь на данных, приведенных в [273], согласно которым часовые отжиги образцов сплава Ti-6Al-4V при температурах до 650 °С не приводят к изменению размеров элементов зеренно-субзеренной структуры полученного УМЗ состояния. Концентрация водорода была измерена с помощью газового анализатора RHEN 602.

Отжиг образцов в динамическом вакууме осуществляли при температуре 480 °С также с помощью автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller. Скорость нагрева до температуры отжига 10 °С /мин, вакуум 100 мкПа.

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Размеры структурных элементов измеряли на фотографиях микроструктуры методом секущей. Фазовый состав сплава определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в излучении Cu-K α .

Образцы для исследований размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³ вырезали из заготовок электроискровым способом. Поверхность образцов была подвергнута механической шлифовке и электролитической полировке.

6.1. Влияние размера элементов зеренной структуры на динамику накопления водорода и дефектов

Структура сплава Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии является неомогенной и состоит из α однофазных (размеры областей составляют 10–40 мкм) и ($\alpha + \beta$) двухфазных областей. Однофазные α области, как правило, окружены ($\alpha + \beta$) двухфазными областями (рисунок 95).

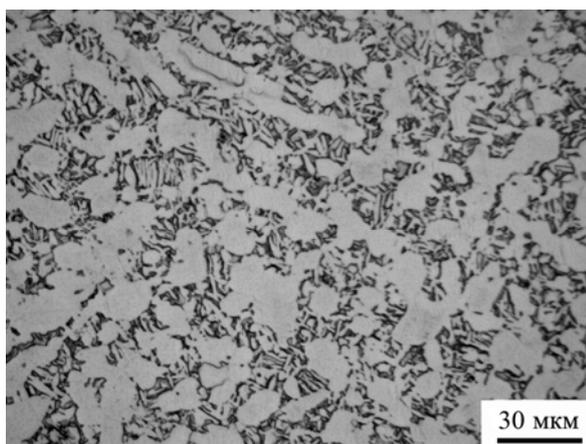


Рисунок 95. Поверхность сплава Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии

Типичная дифрактограмма образца сплава Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии приведена на рисунке 96, фазовый состав и параметры решеток – в таблице 25.

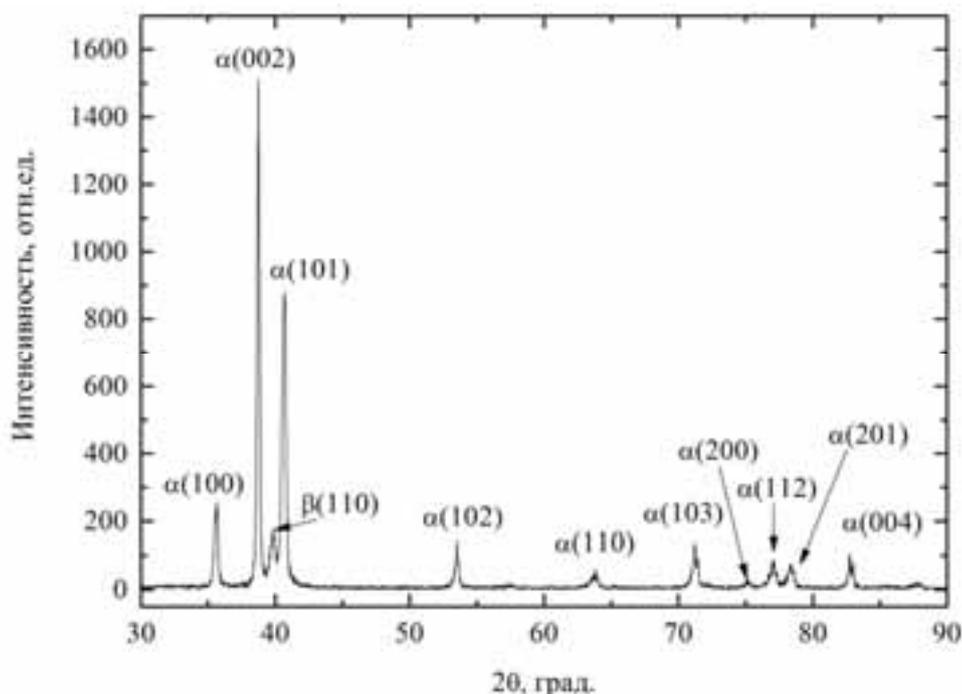


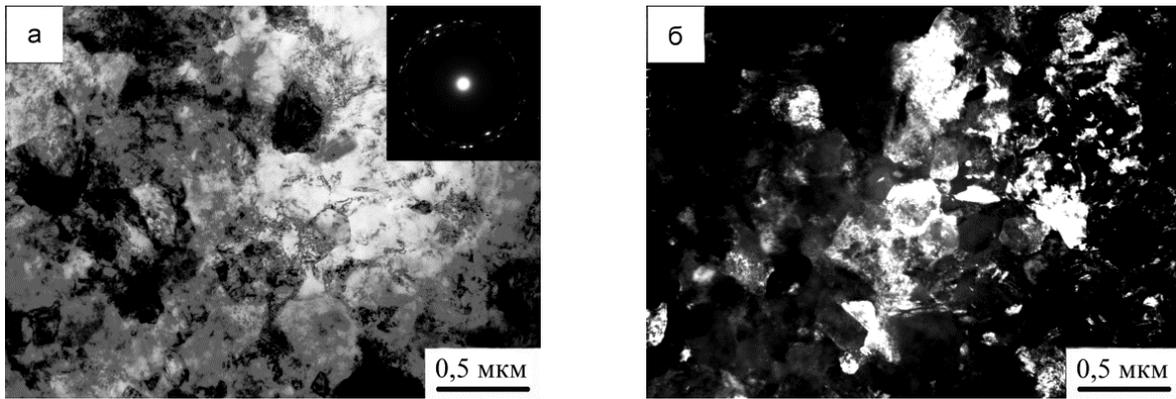
Рисунок 96. Дифрактограмма образца сплава Ti-6Al-4V в исходном МЗ состоянии

Таблица 25. Результаты рентгенографического исследования образцов сплава Ti-6Al-4V в исходных МЗ и УМЗ состояниях

Состояние материала	Обнаруженные фазы	Объемная доля фазы, %	Параметры решетки, нм
МЗ сплав Ti-6Al-4V	Ti (ГПУ)	97,8	$a_\alpha = 0,29263$ $c_\alpha = 0,46833$
	Ti (ОЦК)	2,2	$a_\beta = 0,31516$
УМЗ сплав Ti-6Al-4V	Ti (ГПУ)	95	$a_\alpha = 0,29207$ $c_\alpha = 0,46555$
	Ti (ОЦК)	5	$a_\beta = 0,31836$
МЗ сплав Ti-6Al-4V + 0,0215 масс. % Н	Ti (ГПУ)	98	$a_\alpha = 0,28786$ $c_\alpha = 0,46891$
	Ti (ОЦК)	2	$a_\beta = 0,31558$
МЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,25 масс. % Н	Ti (ГПУ)	54	$a_\alpha = 0,29177$
	TiH _{1,5} (ОЦК)	46	$a = 0,46623$
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 0,035 масс. % Н	Ti (ГПУ)	93	$a_\alpha = 0,29223$ $c_\alpha = 0,46601$
	Ti (ОЦК)	7	$a_\beta = 0,32527$
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,72 масс. % Н	Ti (ГПУ)	49,4	$a_\alpha = 0,29144$
	TiH _{1,5} (ОЦК)	50,6	$a = 0,46633$

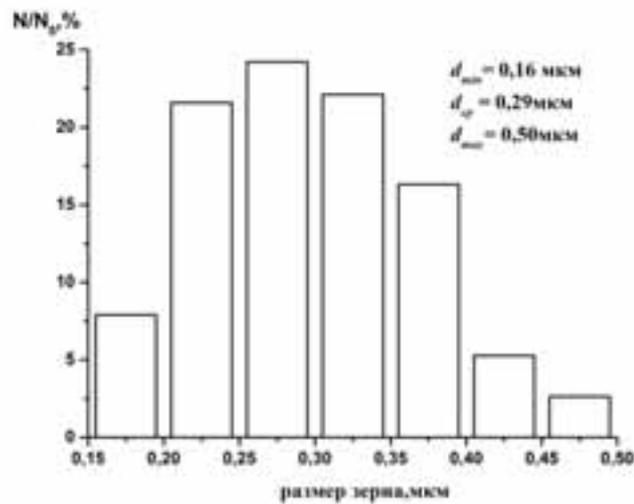
Данные позволяют сделать вывод, что в исходном состоянии сплав Ti-6Al-4V является двухфазным и содержит α и β фазы с объемными долями 97,8 и 2,2 %, соответственно. Кроме того, согласно данным рентгеноструктурного анализа, в сплаве присутствует текстура в направлении [002] (коэффициент Марча-Долласа составляет 0,6741).

Использование метода всестороннего прессования со сменой оси деформации и постепенным снижением температуры в интервале 600–580 °С приводит к формированию в сплаве Ti-6Al-4V ультрамелкозернистого состояния (рисунок 97).



a

б



в

Рисунок 97. Светлопольное изображение и картина микродифракции (а), темнопольное изображение (б) и гистограмма распределения зерен по размерам (в) образца УМЗ титанового сплава Ti-6Al-4V

Отдельные элементы микроструктуры плохо различимы на светлопольном изображении структуры из-за сложного деформационного контраста (рисунок 97а), но на темнопольном изображении (рисунок 97б) хорошо видны отдельные элементы зеренно-субзеренной структуры. Распределение элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону (на гистограмме $\Delta N/N_0$ – это доля элементов структуры с данным размером зерна, отнесенное к общему числу структурных элементов). Размеры большинства элементов зеренно-субзеренной структуры составляют менее 0,27 мкм, а средний размер структурных элементов равен 0,29 мкм.

Существенное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности можно наблюдать на электроннограммах УМЗ структуры, снятых с площади $1,6 \text{ мкм}^2$ (рисунок 97а). При этом многие рефлексы имеют азимутальное размытие, что является характерным для УМЗ материалов, которым присущи большие разориентировки между элементами зеренно-субзеренной структуры, неравновесные границы зерен и внутренние поля упругих напряжений.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа образец сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии является двухфазным с объемными долями α и β фаз 95 и 5 %, соответственно (рисунок 98).

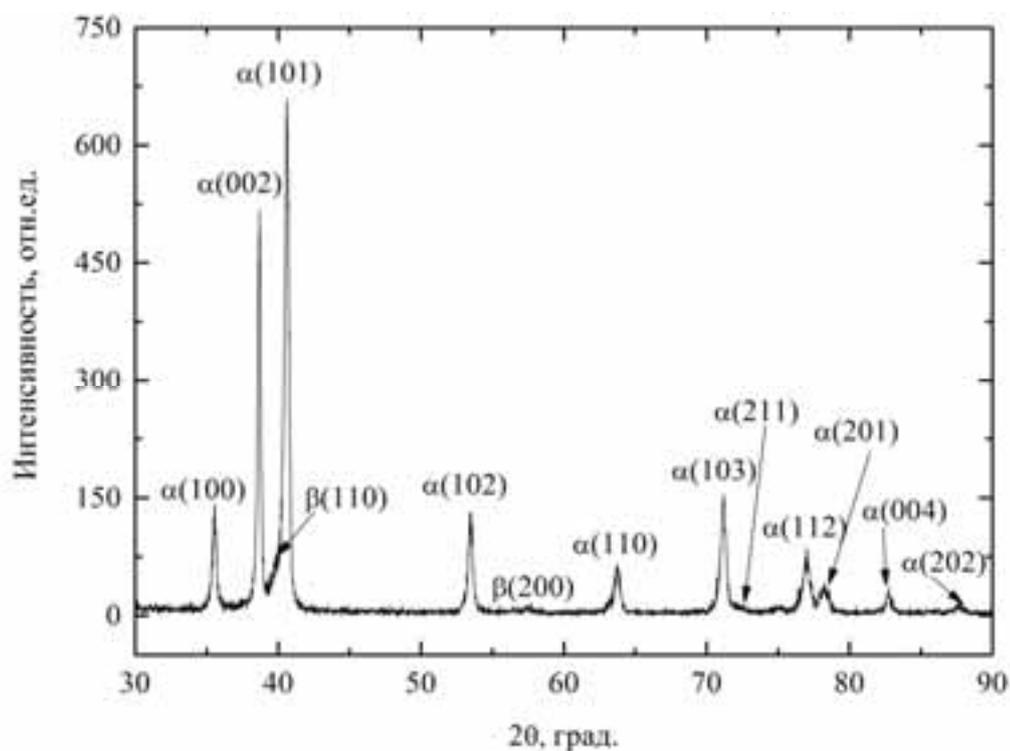
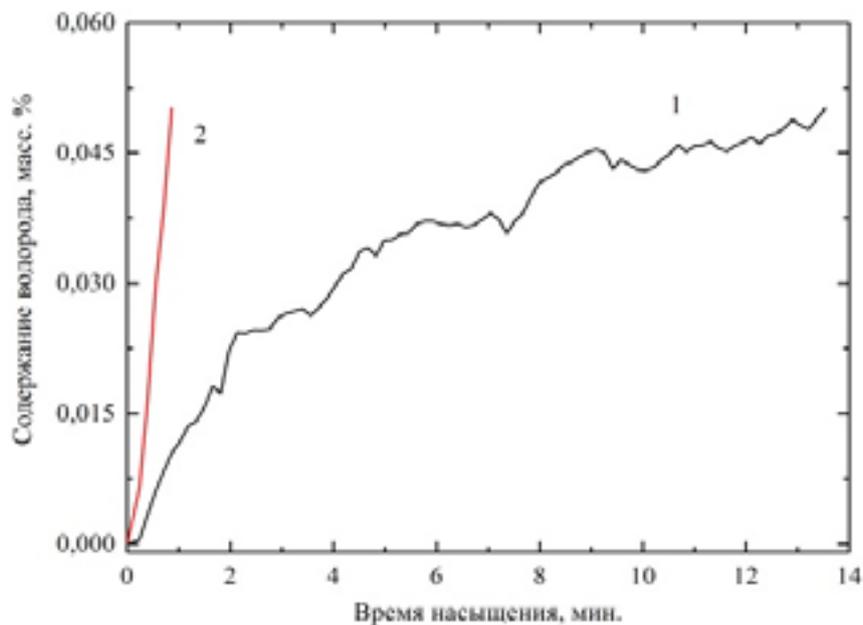


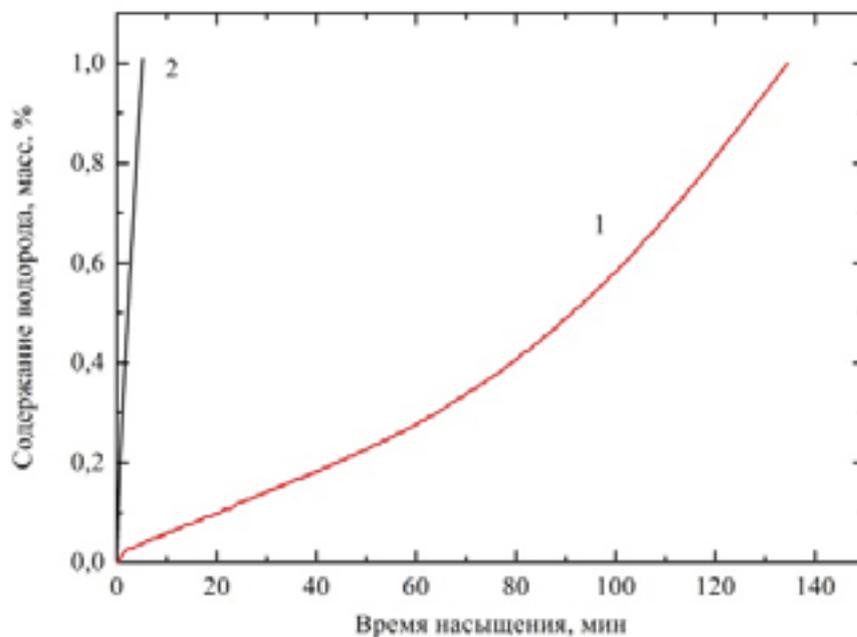
Рисунок 98. Дифрактограмма образца сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии

Из рисунка видно, что при формировании в сплаве УМЗ состояния интенсивности рефлексов (101) и (002) α фазы изменяются. Это является свидетельством того, что при формировании УМЗ состояния посредством прессования со сменой оси деформации и постепенным понижением температуры текстура постепенно исчезает.

На рисунке 99 (а, б) приведены кривые насыщения водородом МЗ (1) и УМЗ (2) образцов сплава Ti-6Al-4V до концентраций 0,05 и 1 масс. % в зависимости от времени насыщения.



а



б

Рисунок 99. Кривые насыщения водородом титанового сплава Ti-6Al-4V в МЗ (1) и УМЗ (2) состояниях: а - насыщение до концентрации ~0,05 масс. %; б – насыщение до концентрации ~1 масс. %

Видно, что скорость наводороживания УМЗ образцов сплава существенно выше (в 16 и 27 раз для насыщения до 0,05 масс. % и 1 масс.%, соответственно), чем для МЗ образцов.

Измерения содержания водорода в образцах после насыщения до 0,05 масс. % показали, что истинные значения концентрации водорода в образцах МЗ и УМЗ сплава Ti-6Al-4V составляют 0,0215 и 0,035 масс. %, соответственно. В то же время, при насыщении до 1 масс. % содержание водорода в сплаве составляет 1,25 и 1,72 масс. % для МЗ и УМЗ состояния, соответственно (таблица 26).

Таблица 26. Содержание водорода в МЗ и УМЗ образцах титанового сплава Ti-6Al-4V после насыщения водородом при 550 °С

Материал	Обработка	Истинное содержание водорода, масс. %
МЗ Ti-6Al-4V	Насыщение водородом до концентрации 0,05 масс. %	0,0215
УМЗ Ti-6Al-4V		0,035
МЗ Ti-6Al-4V	Насыщение водородом до концентрации 1 масс. %	1,25
УМЗ Ti-6Al-4V		1,72

Согласно РЭМ и ПЭМ исследованиям, насыщение водородом до концентрации 0,0215 масс. % практически не изменяет микроструктурное состояние как МЗ, так и УМЗ образцов сплава. Рентгеноструктурный анализ показал, что текстура в направлении [002] в МЗ сплаве Ti-6Al-4V сохраняется после наводороживания до исследованных концентраций (0,0215 и 1,25 масс. %). В то же время, наводороживание образцов сплава в обоих состояниях до концентрации ~1 масс. % приводит к появлению выделений гидридов (таблица 25). Так, в сплаве Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии появляются гидриды TiH_{1.5}. Рефлексы этих гидридов ((111), (200) и (311)) могут накладываться на рефлексы α фазы титана ((100), (101) и (103)), соответственно, что приводит к перераспределению интенсивностей соответствующих линий (рисунок 100). При этом часть водорода также находится в твердом растворе в β фазе титана.

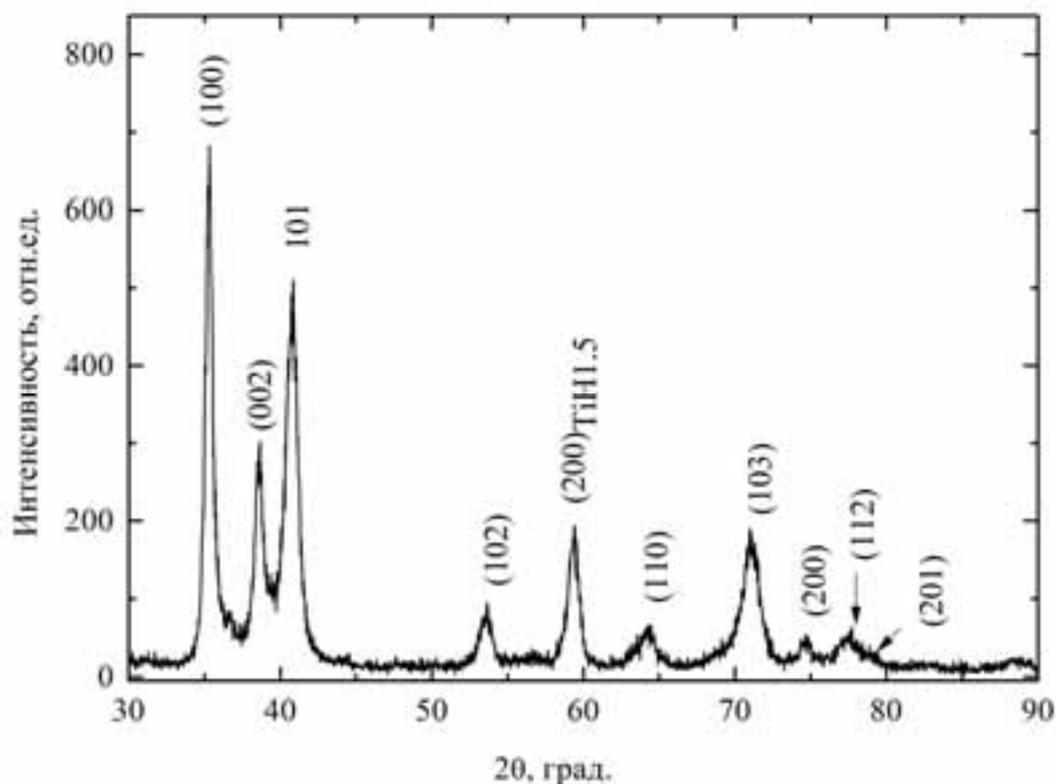
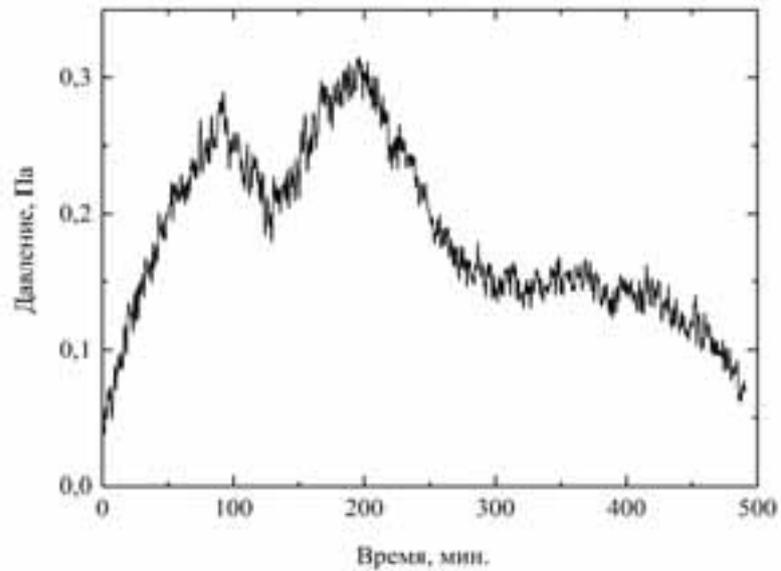
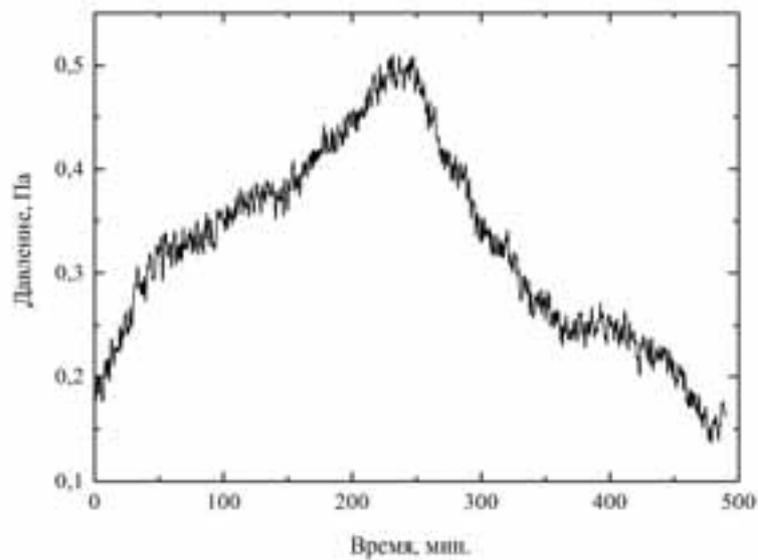


Рисунок 100. Дифрактограмма образца сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии после насыщения водородом до 1,72 масс. %

Исследование влияния вакуумного отжига на содержание водорода в сплаве Ti-6Al-4V в МЗ и УМЗ состояниях показало, что применение данного метода дегазации водорода не позволяет уменьшить концентрацию водорода в сплаве до значений, соответствующих техническим стандартам для титанового сплава Ti-6Al-4V. Из рисунка 101 видно, что выход водорода из образцов сплава начинается непосредственно в первые минуты после начала нагрева. Максимум на кривой интенсивности выхода водорода из сплавов в обоих состояниях наблюдается после 200 минут отжига. При этом дегазация водорода из образцов УМЗ сплава происходит более интенсивно по сравнению с образцами МЗ сплава.



a



б

Рисунок 101. Кривые выхода водорода из титанового сплава Ti-6Al-4V -0,05H в МЗ (1) и УМЗ (2) состояниях при вакуумном отжиге при 450 °С

Для оценки возможности дегазации водорода в дальнейшем предлагается использовать метод радиационно-стимулированного газовыделения.

6.2. Влияние ионизирующего излучения на выход, перераспределение водорода и структурно-фазовое состояние в системах «металл-водород» с различным размером элементов зеренной структуры

С целью изучения влияния воздействия электронного пучка на структурно-фазовое состояние и содержание водорода в сплаве Ti-6Al-4V был использован метод радиационно-стимулированного газовыделения (РСГВ). Образцы сплава Ti-6Al-4V в УМЗ и МЗ состояниях облучали постоянным пучком электронов в специально созданной установке [274]. Спектры РСГВ были получены по следующей методике: образец был закреплен на нагревателе и помещен в вакуумную камеру. После достижения заданного вакуума ($P = 277$ мкПа) образец перед началом облучения электронным пучком был предварительно подогрет до температуры 245–250 °С (скорость нагрева была равна 1°С/с). После стабилизации необходимой температуры был включен постоянный пучок электронов. Параметры электронного пучка (ЭП): плотность тока на образце $J = 35$ мкА/см², энергия пучка электронов $E_{эл} = 30$ кэВ, время облучения составляло ~20–30 и 50–60 мин. (для образцов, содержащих ~0,05 и ~1 масс. % водорода, соответственно). Температуру и ток измеряли на поверхности образца непосредственно во время облучения. Программный комплекс, позволяющий управлять разверткой масс-спектрометра MX-7304 и проводить линейный нагрев образцов, был использован для записи интенсивности выхода водорода в зависимости от времени облучения.

Для оценки возможности дегазации водорода из образцов сплава Ti-6Al-4V путем облучения электронным пучком, образец УМЗ сплава Ti-6Al-4V-0,05H был подвергнут воздействию электронного пучка с энергией 30 кэВ и плотностью тока 115 мкА/см². Кривая зависимости выхода водорода от времени дегазации УМЗ сплава Ti-6Al-4V-0,05H при облучении электронным пучком представлена на рисунке 102.

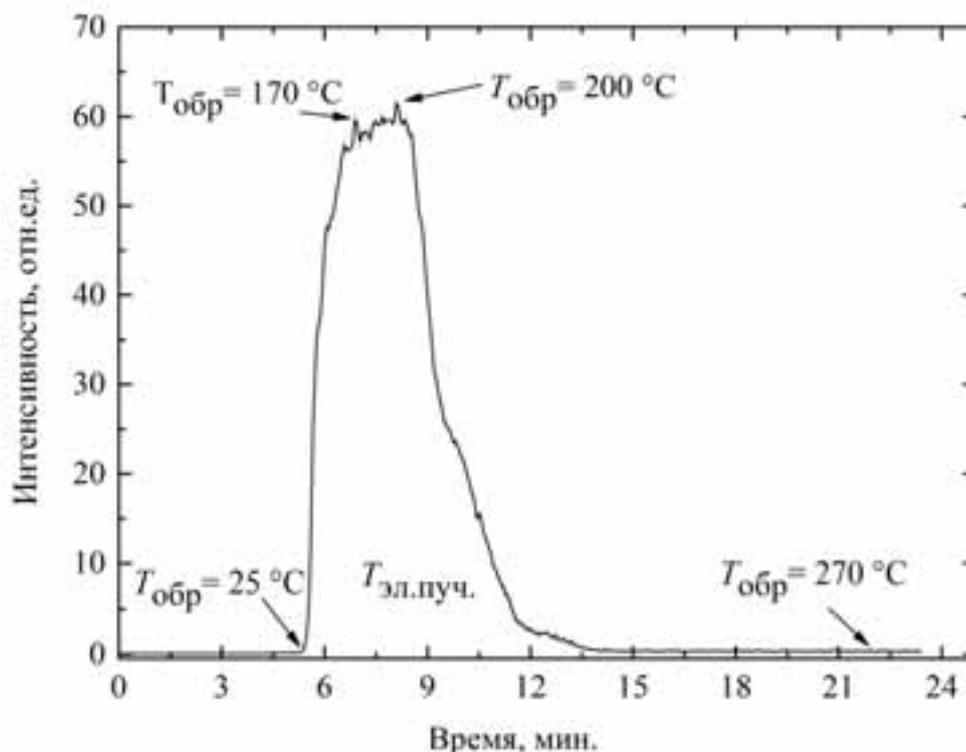
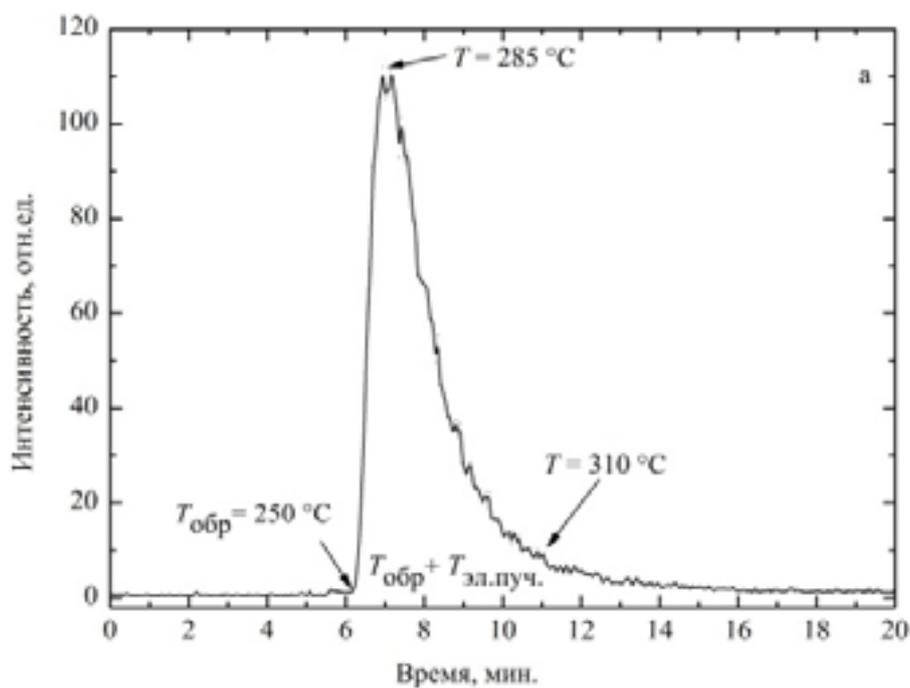


Рисунок 102. Зависимость выхода водорода от времени дегазации из УМЗ сплава Ti-6Al-4V-0,05H при облучении электронным пучком

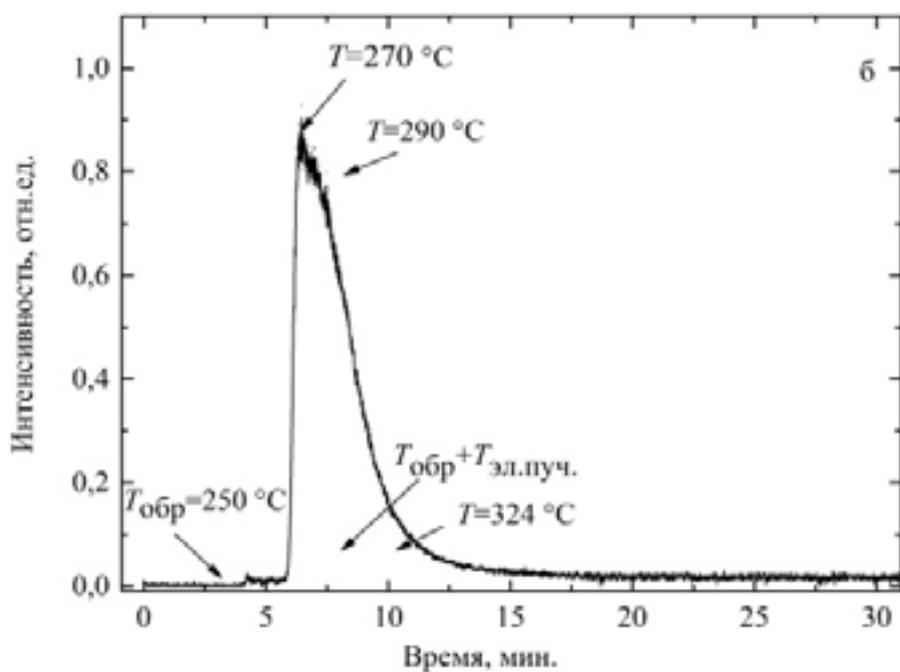
Сразу при включении электронного пучка из образца, находящегося при комнатной температуре ($298\text{ }^{\circ}\text{C}$), начинался интенсивный выход водорода. Под воздействием электронного пучка температура на образце возрастала до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимальная интенсивность выхода водорода наблюдается при температуре $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, а максимальная температура на образце в процессе облучения составляла $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Согласно измерениям остаточного содержания водорода, после облучения концентрация водорода в образце УМЗ сплава снижается с $0,0215$ до $0,00151$ масс. %.

Для повышения эффективности выхода водорода из сплава Ti-6Al-4V в дальнейшем для дегазации образцов были использованы режимы облучения электронным пучком с предварительным подогревом.

На рисунке 103 представлены кривые зависимости выхода водорода от времени дегазации МЗ (а) и УМЗ (б) сплава Ti-6Al-4V-0,05H при облучении электронным пучком.



a



б

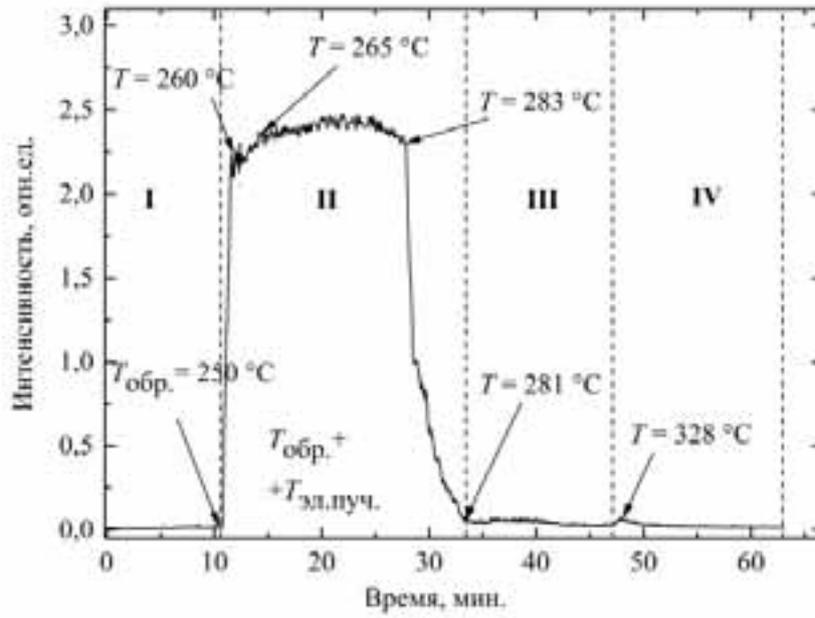
Рисунок 103. Зависимость выхода водорода от времени дегазации МЗ (а) и УМЗ (б) сплава Ti-6Al-4V-0,05H при облучении электронным пучком

Для дегазации водорода из МЗ сплава образец был предварительно нагрет до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, далее при включении электронного пучка (энергия электронного пучка

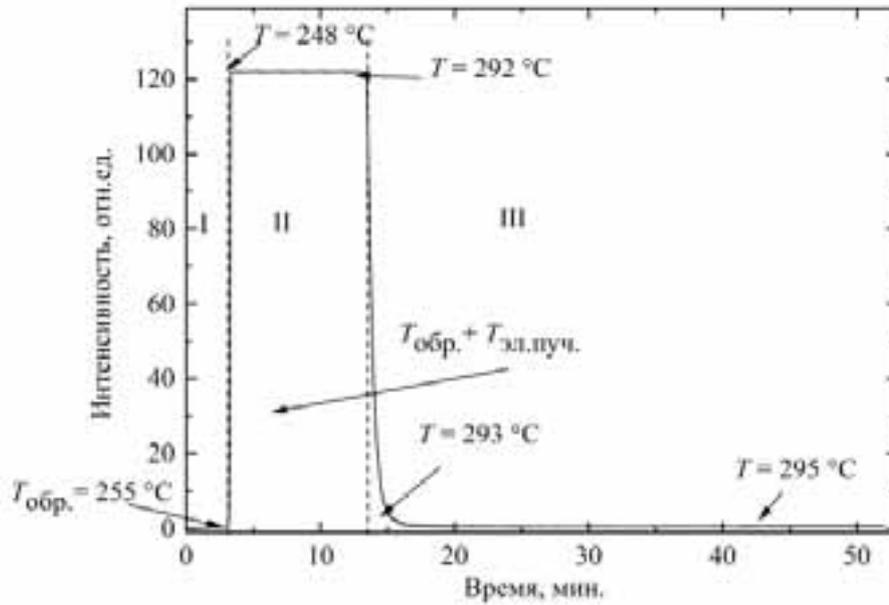
30 кэВ, плотность тока 80 мкА/см^2) температура на образце возросла до $285 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом наблюдается максимум интенсивности выхода водорода. Максимальная температура на образце в процессе облучения составила $310 \text{ }^\circ\text{C}$.

Перед облучением электронным пучком (энергия электронов 30 кэВ, плотность тока пучка $8\text{--}10 \text{ мкА/см}^2$, вакуум $2,66 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$) температуру образца УМЗ сплава Ti-6Al-4V-0,05H увеличивали путем предварительного нагрева до $250 \text{ }^\circ\text{C}$. При достижении указанной температуры на образец направлялся электронный пучок, что приводило к интенсивному выходу водорода (рисунок 103б). В процессе облучения под воздействием пучка электронов максимальная температура нагрева образцов составляла $324 \text{ }^\circ\text{C}$. Спустя ~ 33 мин. интенсивность выхода водорода существенно уменьшилась, после чего воздействие электронами прекращалось.

Зависимости интенсивности выхода водорода из образцов МЗ и УМЗ сплава Ti-6Al-4V, содержащих ~ 1 масс. % водорода от времени облучения электронным пучком представлены на рисунке 104.



а



б

Рисунок 104. Зависимость выхода водорода от времени дегазации МЗ (а) и УМЗ (б) сплава Ti-6Al-4V, содержащего ~1 масс.% водорода при облучении электронным пучком

В процессе постепенного нагрева (I область, рисунок 104а) первый температурный пик выхода водорода для МЗ образца был зафиксирован после ~10 мин нагрева при температуре 260 °С. Включение электронного пучка приводит к значительному росту интенсивности выхода водорода при незначительном увеличении температуры образца. При этом максимальная температура разогрева образца составляет 283 °С. Затем интенсивность выхода водорода существенно (практически до 0, III и IV области на рисунке 104а) уменьшается и в течение следующих 30 минут остается неизменной. За полное время облучения электронным пучком (~60 мин) содержание водорода в МЗ сплаве уменьшается с 1,25 масс. % до 0,00032 масс. %. При облучении электронным пучком УМЗ сплава Ti-6Al-4V, содержащего 1,72 масс. % водорода, предварительный нагрев осуществляли до температуры 245 °С. В результате, после включения электронного пучка наблюдается существенное увеличение интенсивности выхода водорода из образцов УМЗ сплава Ti-6Al-4V-1,72H. Так, при увеличении под действием электронного пучка температуры на образце всего лишь до 248 °С предел чувствительности масс-спектрометра был превышен (область II, рисунок 104б). Максимальная температура на образце в процессе облучения составляла 295 °С. За полное время облучения электронным пучком (~52 мин) содержание водорода в УМЗ сплаве уменьшилось с 1,72 масс. % до 0,00292 масс. %.

Результаты измерения остаточного содержания водорода в образцах титанового сплава Ti-6Al-4V после вакуумного отжига и облучения электронным пучком представлены в таблице 27.

Таблица 27. Содержание водорода в образцах сплава Ti-6Al-4V после дегазации

Материал	Условия дегазации образцов сплава Ti-6Al-4V, легированного водородом	Остаточное содержание водорода, масс. %
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 0,035H	Облучение электронным пучком в течение ~23 мин	0,00151
МЗ сплав Ti-6Al-4V + 0,0215H	Облучение электронным пучком (с использованием предварительного нагрева образца) в течение 20–33 мин	0,0002
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 0,035H		0,0004
МЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,25H	Вакуумный отжиг при 450 °С в течение 500 мин.	1,1
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,72H		1,11
МЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,25H	Облучение электронным пучком (с использованием предварительного нагрева образца) в течение 50–60 мин.	0,00032
УМЗ сплав Ti-6Al-4V + 1,72H		0,00292

Из данных таблицы 27 видно, что вакуумный отжиг приводит к незначительному уменьшению содержания водорода в сплаве Ti-6Al-4V в обоих состояниях, которое в результате остается выше значений, соответствующих техническим стандартам для данного сплава (0,002–0,001 масс. %). При этом концентрация водорода в УМЗ сплаве уменьшается в значительно большей степени по сравнению с МЗ сплавом.

Остаточное содержание водорода в УМЗ сплаве Ti-6Al-4V после дегазации путем облучения электронным пучком также зависит от структурного состояния сплава. Использование для дегазации водорода из сплава в обоих структурных состояниях облучения пучком электронов с предварительным нагревом позволяет значительно (~ 10 раз) уменьшить время дегазации водорода из титанового сплава Ti-6Al-4V по сравнению с вакуумным отжигом (таблица 27). Концентрация водорода в сплаве в МЗ и УМЗ состояниях после описанных выше режимов облучения снижается до значений, соответствующих техническим стандартам для сплава Ti-6Al-4V.

Данные рентгеноструктурного анализа облученных образцов свидетельствуют о том, что применение электронного пучка для дегазации приводит к изменению не только концентрации водорода в образцах МЗ и УМЗ сплавов Ti-6Al-4V, но также и фазового состава, и параметров решеток (таблица 28).

Таблица 28. Результаты рентгенографического исследования образцов наводороженного сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии после дегазации водорода

Состояние материала	Обнаруженные фазы	Объемная доля фазы, %	Параметры решетки, нм
УМЗ Ti-6Al-4V + 1,72Н	Ti (ГПУ)	49,4	$a_\alpha = 0,29144$; $c_\alpha = 0,46633$
	TiH _{1,5} (ОЦК)	50,6	$a = 0,44031$
УМЗ Ti-6Al-4V + 1,72Н + облучение электронным пучком	Ti (ГПУ)	91,8	$a_\alpha = 0,29244$; $c_\alpha = 0,46672$
	Ti (ОЦК)	8,2	$a_\beta = 0,32200$

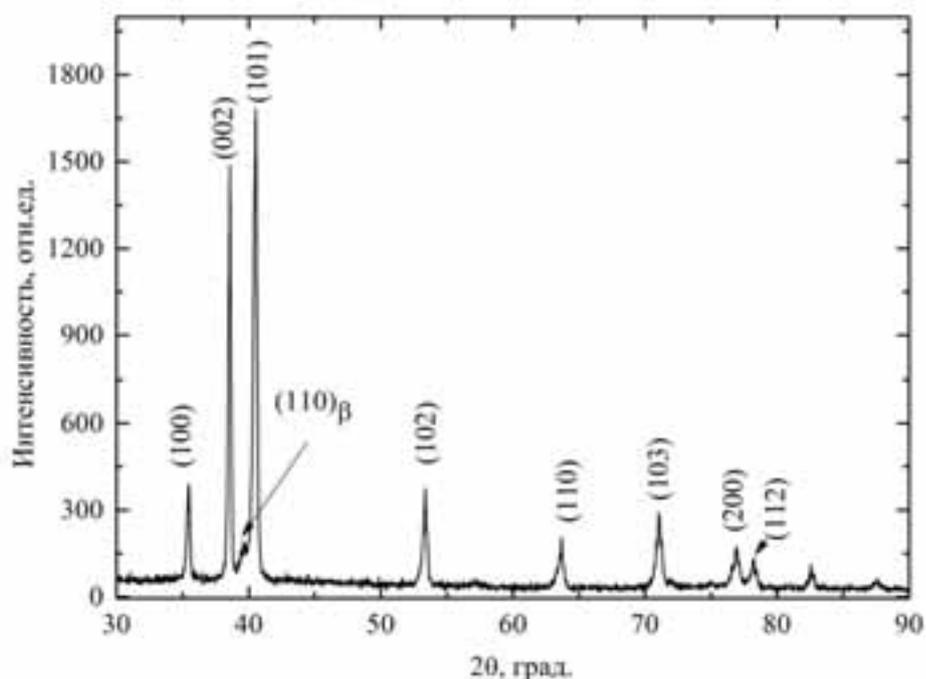


Рисунок 105. Дифрактограмма образца УМЗ сплава Ti-6Al-4V после облучения электронным пучком (остаточная концентрация водорода 0,00292 масс. %)

Согласно данным рентгеноструктурного исследования после облучения электронным пучком УМЗ сплава Ti-6Al-4V (концентрация водорода в котором уменьшилась за время облучения с 1,72 масс. % до 0,00292 масс. %) в сплаве присутствуют только α и β фазы с объемной долей последней, равной ~8 % (рисунок 105). Параметр a_β решетки β фазы при этом уменьшается в сравнении с исходным УМЗ состоянием.

6.3. Позитронная спектроскопия дефектной структуры сплава с различным размером зеренной структуры при наводороживании и облучении электронным пучком

Для исследования эволюции дефектной структуры сплава Ti-6Al-4V при облучении электронным пучком и наводороживании было проведено одновременное исследование временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов. В разделе 4.1 представлены схема эксперимента и параметры обработки экспериментальных данных.

Поскольку средний размер зерен в МЗ и УМЗ состоянии равен соответственно 10 и 0,29 мкм, что значительно больше, чем 0,1 мкм [275–278], для разложения спектров временного распределения аннигиляции позитронов возможно использовать стандартную двухкомпонентную модель захвата [101].

Результаты экспериментального исследования временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в различных состояниях до и после наводороживании представлены в таблицах 29–30.

Таблица 29. Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в МЗ состоянии

Состояние	Обработка	ВРАП				ДУАЛ	
		$t_1 \pm 1$ пс	$t_2 \pm 10$ пс	$I_2, \%$	χ^2	$S \pm 0,0006$	$W \pm 0,0002$
МЗ	-	147	-	-	1,03	0,5074	0,0321
	0,0215 масс. %.		219	<1	1,05	0,5064	0,0328
	0,0215 масс. %. + ЭП		261	2±0,3	1,04	0,5064	0,0329
	1,25 масс. %.		208	18,5±0,8	1,02	0,5134	0,0303
	1,25 масс. %.+ЭП		195	4,5±0,5	1,01	0,5100	0,0313

В МЗ состоянии присутствует только короткоживущая компонента 147 пс, связанная с аннигиляцией позитронов в решетке титана [60, 96]. Наводороживание титанового сплава в МЗ состоянии до концентрации 0,0215 масс. % не приводит к существенным изменениям временного распределения аннигиляции позитронов. В спектрах обнаруживается долгоживущая компонента со временем жизни 219 пс (однако ее интенсивность незначительна $I_2 < 1 \%$), наблюдается рост W параметра и небольшое снижение S . Это может быть связано с образованием водород-вакансионных комплексов (mV-nH). Так как W параметр чувствителен к химическому окружению в месте аннигиляции, указанные изменения также могут соответствовать аннигиляции позитронов, захваченных дефектами вблизи легирующих элементов (Al, V) или примесей (Zr, Si, Fe, C, O, N).

Дальнейшее облучение электронным пучком не приводит к существенным изменениям в импульсном распределении аннигиляции позитронов, однако наблюдается рост долгоживущей компоненты до 260 пс при незначительном росте интенсивности (до 2 %). Временная компонента со временем жизни 260 пс соответствует аннигиляции позитронов, захваченных дивакансиями. Таким образом, облучение электронным пучком стимулирует декомпозицию водород-

вакансионных комплексов, обогащенных примесями или атомами легирующих элементов, с последующей десорбцией водорода, при этом вакансионные комплексы сохраняются в материале.

Наводороживание титанового сплава Ti-6Al-4V в МЗ состоянии до концентрации 1,25 масс.% приводит к существенному росту интенсивности долгоживущей компоненты (до 16 %) с одновременным снижением времени жизни до 208 пс. При этом наблюдается существенный рост S параметра и снижение W, что свидетельствует об интенсивном образовании дефектов вакансионного типа (вакансии, кластеры и дислокации). В то же время, временная компонента 208 пс не соответствует данным дефектам (для Ti $\tau_{\text{disl}} \approx (180-190)$ пс, $\tau_{\text{vac}} = 220$ пс, $\tau_{\text{cluster}} > 220$ пс, а очень близка к водород-вакансионным комплексам ($\tau_{\text{V-H}} \approx 210$ пс), либо более сложным mV-nH. Кроме того, возможно образование сложных дефектных комплексов, объединяющих вакансии, а также атомы водорода, легирующих элементов или примесей.

Облучение электронным пучком приводит к снижению интенсивности (до 4,5 %) и времени жизни до 195 пс, сопровождающейся ростом W параметра и снижением S. Так, согласно данным ВРАП, в результате облучения электронным пучком произошел частичный отжиг дефектов, интенсивность долгоживущей компоненты уменьшилась в 4 раза, основным типом дефектов, оставшихся после облучения, являются дислокации. С другой стороны, по данным ДУАЛ, после облучения произошло уменьшение свободного объема (снижение S параметра) и увеличение вероятности аннигиляции позитронов с основными и полуосновными электронами (рост W параметра), что, возможно, связано с изменением химического окружения в месте аннигиляции. Указанные изменения соответствуют распаду сложных дефектных комплексов и удалению водорода из материала.

Таблица 30. Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии

Состояние	Обработка	ВРАП				ДУАЛ	
		$t_1 \pm 1$ пс	t_2 ± 10 пс	$I_2, \%$	χ^2	$S \pm 0,0006$	$W \pm 0,0002$
УМЗ	-	147	189	16 \pm 2	1,02	0,5122	0,0301
	0,035 масс. %.		204	9 \pm 2	1,01	0,5111	0,0304
	0,035 масс. %. + ЭП		227	5 \pm 1	1,01	0,5089	0,0321
	1,72 масс. %.		192	16 \pm 2	1,01	0,5100	0,0321
	1,72 масс. %. +ЭП		293	1,3 \pm 0,5	1,03	0,5077	0,0322

В титановом сплаве Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии наблюдается интенсивная (16 %) компонента со временем жизни ~ 190 пс, связанная с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями или малоугловыми границами. При этом, по сравнению с образцами сплава в МЗ состоянии происходит рост S параметра и снижение W , что свидетельствует о наличии дополнительного свободного объема.

Наводороживание УМЗ сплава Ti-6Al-4V до концентрации 0,035 масс. % приводит к росту долгоживущей компоненты до 204 пс и снижению ее интенсивности до 9 %, при этом наблюдается незначительный рост W параметра и снижение S . Как и в случае наводороживания МЗ сплава до малых концентраций, указанные изменения могут быть связаны с образованием сложных дефектных комплексов.

Облучение образцов УМЗ сплава электронным пучком, равно как и в МЗ материале, приводит к росту времени жизни и W параметра, а также к снижению интенсивности и S параметра, что, по-видимому, связано с распадом комплексов и удалением водорода.

В УМЗ сплаве Ti-6Al-4V, наводороженном до высоких концентраций (1,72 масс. %), появляется интенсивная (~ 16 %) компонента со временем жизни 192 пс, а также происходит рост W параметра и снижение S . В этом случае

формируются сложные дефектные комплексы (вакансии-легирующие атомы или примесь-водород). При этом после облучения происходит рост времени жизни и существенное снижение интенсивности, сопровождающиеся ростом W параметра и снижением S , что обусловлено удалением водорода из комплексов.

Анализ зависимости $S(W)$, являющейся графическим представлением R параметра, не зависящего от концентрации дефектов, а определяющегося только его типом, подтверждает сделанные предположения. На рисунке 106 представлена зависимость S параметра от W , цифрами указана концентрация водорода в масс. %.

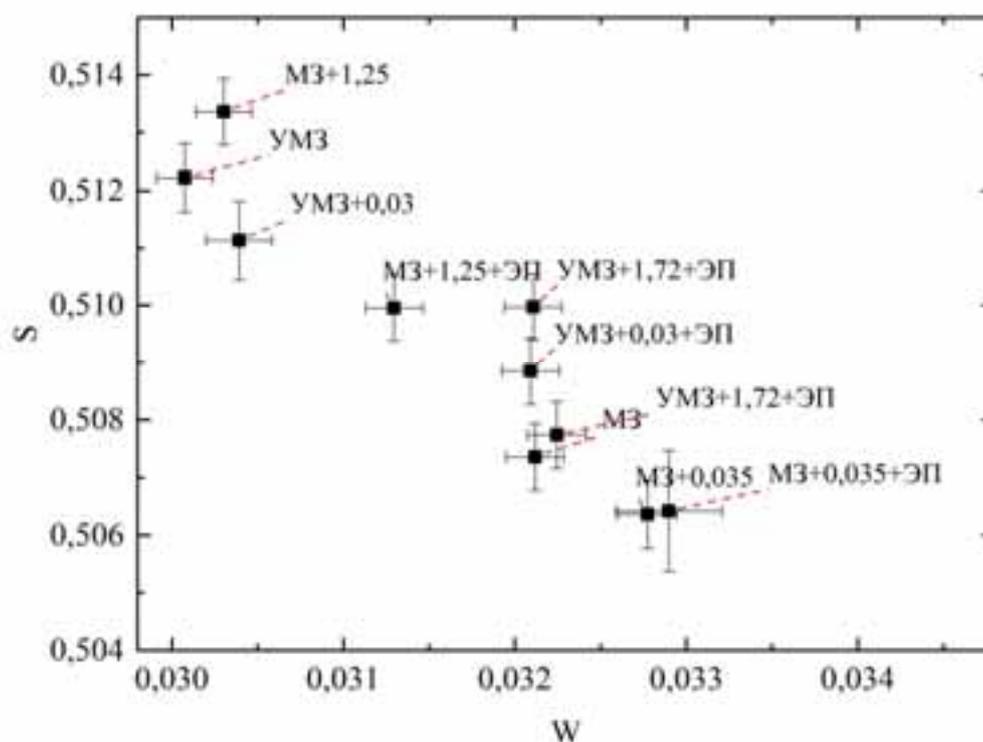


Рисунок 106. Зависимость S параметра от W параметра для титанового сплава $Ti-6Al-4V$ в МЗ и УМЗ состояниях после наводороживания и облучения электронным пучком

Таким образом, исследования временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов титанового сплава $Ti-6Al-4V$ в МЗ и УМЗ состояниях показали, что после наводороживания превалирующим типом дефектов являются сложные дефектные комплексы (вакансии-легирующие атомы или примесь-

водород), причем с ростом концентрации водорода количество таких комплексов возрастает. Облучение электронным пучком приводит к частичному отжигу дефектов, индуцируя их распад с последующей десорбцией водорода.

6.4. Выводы по главе 6

1. Показано, что скорость наводороживания титанового сплава Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии существенно выше (в 16 и 27 раз для насыщения до 0,05 и 1 масс. %, соответственно), чем для МЗ.

2. Согласно данным РЭМ и ПЭМ, насыщение водородом до концентрации 0,0215 масс. % практически не изменяет микроструктурное состояние как МЗ, так и УМЗ образцов сплава. В то же время, наводороживание образцов сплава в обоих состояниях до концентрации ~1 масс. % приводит к появлению выделений гидридов.

3. Применение высокотемпературного вакуумного отжига для дегазации водорода не позволяет уменьшить концентрацию водорода в сплаве Ti-6Al-4V до значений, соответствующих техническим стандартам.

4. Облучение электронным пучком (энергия электронов 30 кэВ, плотность тока пучка 8–10 мкА/см², вакуум $2,66 \cdot 10^{-4}$ Па) титанового сплава Ti-6Al-4V в обоих структурных состояниях с использованием предварительного нагрева позволяет значительно (~10 раз) уменьшить время дегазации водорода по сравнению с вакуумным отжигом.

5. Установлено, что в титановом сплаве Ti-6Al-4V в МЗ и УМЗ состояниях после наводороживания преобладающим типом дефектов являются сложные дефектные комплексы (вакансии-легирующие атомы или примесь-водород), причем с ростом концентрации водорода количество таких комплексов возрастает.

6. Облучение электронным пучком приводит к частичному отжигу дефектов, индуцируя распад дефектных комплексов, с последующей десорбцией водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность представленных результатов диссертационного исследования можно рассматривать как решение актуальной научной проблемы – разработки методов позитронной спектроскопии для исследования и контроля дефектов в системах «металл-водород» при термических, радиационных и других воздействиях. Данные методы имеют важное научное и прикладное значение.

Основные результаты диссертационного исследования:

1. Разработана система внешней синхронизации импульсов для цифровых модулей спектроскопии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии, снижающая общий размер получаемых файлов и повышающая скорость обработки данных за счет существенного снижения количества фоновых событий в спектрах.

2. Применение систем внешней синхронизации позволило существенным образом повысить технические характеристики цифрового комплекса позитронной спектроскопии. С использованием источника позитронов на основе изотопа ^{44}Ti с активностью 0,91 МБк операционное временное разрешение модуля ВРАП составило 170 ± 7 пс при скорости счета 90 ± 30 соб./с, энергетическое разрешение модуля СДУАЛ составило $1,16 \pm 0,03$ кэВ при средней скорости счета 116 ± 15 соб./с.

3. Проведен комплексный анализ микроструктурных изменений в титане ВТ1-0 с использованием методов позитронной спектроскопии для определения типов и концентрации дефектов в зависимости от содержания водорода, температуры наводороживания и последующего высокотемпературного вакуумного отжига.

4. Разработана методика определения структуры, расчета размера и концентрации водород-вакансионных комплексов в системах «металл-водород» на основе полуэмпирического метода определения размера дефектов и двухкомпонентной модели захвата позитронов.

5. Определены коэффициенты захвата позитронов водород-вакансионными комплексами в титане.

6. Установлены закономерности формирования дефектов в титане VT1-0 при различных концентрациях водорода. Показано, что в зависимости от концентрации водорода и фазовых переходов, определяемых условиями наводороживания, последовательно формируются вакансионные комплексы (mV), простые (V-nH) и сложные (mV-nH) вакансионные комплексы, причем переход от простых комплексов к сложным осуществляется вблизи границы фазовых переходов $\alpha \rightarrow (\alpha+\beta)$ и $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$. При этом концентрация вакансионных и водород-вакансионных комплексов изменяется в зависимости от содержания водорода в диапазоне от $3 \cdot 10^{-8}$ до $4,7 \cdot 10^{-6}$ ат. %.

7. Экспериментально показано, что формирование водород-вакансионных комплексов происходит за счет взаимодействия и движения дислокаций в системе «титан-водород», сопровождающихся образованием гидридов (при концентрациях выше 0,5 масс. %).

8. Показано, что облучение импульсным электронным пучком ($E_s = 5 \div 18$ Дж/см², $N = 1 \div 3$) сплава Zr-1Nb приводит к формированию дефектной структуры из дислокаций и вакансий. Насыщение водородом сплава Zr-1Nb после облучения ИЭП приводит к увеличению концентрации вакансий без смены преобладающего типа дефектов-дислокаций.

9. Методами позитронной спектроскопии показано, что дефектная структура титанового сплава Ti-6Al-4V в мелкозернистом и ультрамелкозернистом состояниях существенно отличается. В ультрамелкозернистом состоянии помимо короткоживущей компоненты 147,6 пс, связанной с аннигиляцией позитронов в решетке титана, присутствует компонента со временем жизни ~ 190 пс, связанная с аннигиляцией позитронов, захваченных дислокациями или малоугловыми границами.

10. Установлено, что в титановом сплаве Ti-6Al-4V после наводороживания, не зависимо от состояния, основным типом дефектов являются сложные дефектные комплексы, объединяющие вакансии, а также атомы водорода, легирующих элементов или примесей.

11. Установлено, что в наводороженном титановом сплаве Ti-6Al-4V облучение электронным пучком приводит к декомпозиции дефектных комплексов, объединяющих вакансии, атомы водорода, легирующих элементов или примесей, с последующей десорбцией водорода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Troev, T. Positron simulations of defects in tungsten containing hydrogen and helium / T. Troev // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2009. – Vol. 267, № 3. – P. 535–541.
2. 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.
3. Lider, A.M. Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques / R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, G.V. Garanin, W. Wang, P.V. Kuznetsov // Defect and Diffusion Forum. – 2015. – Vol. 365. – P. 232-236.
4. Čížek, J. Hydrogen-Induced Defects in Niobium Studied by Positron Annihilation / J. Čížek, I. Procházka, R. Kužel, F. Bečvář, M. Cieslar, G. Brauer, W. Anwand, R. Kirchheim, A. Pundt // Materials Science Forum. Trans Tech Publications. – 2004. – Vol. 445-446. – P. 60–62.
5. Lider, A.M. 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. Kudiyarov, A.M. Lider // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 93–100.
6. Popov, E. Model calculations of positron interaction in materials for ITER / E. Popov, T. Troev, L. Petrov, K. Berovski, S. Peneva¹, B. Kolev // Bulgarian Chemical Communications. – 2015. – Vol. 47, № Special Issue B. – P. 192–199.
7. Gainotti, A. Positron lifetimes in metal hydrides / A. Gainotti et al. // II Nuovo Cimento B Series 10. – 1968. – Vol. 56, № 1. – P. 47–56.
8. Budziak, A. Calorimetric and positron lifetime measurements of hydrogenated carbon nanocones / A. Budziak et al. // Acta Physica Polonica A. – 2010. – Vol. 117, № 4. – P. 574–577.
9. Lider, A.M. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen / R.S. Laptev, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, G.V. Garanin // Advanced Materials Research. – 2014 – Vol. 880. – P. 134–140.
10. Hautajarvi, P. Vacancy recovery and vacancy-hydrogen interaction in niobium and tantalum studied by positrons / P. Hautajarvi, H. Huomo, M.J. Puska, A. Vehanen // Physical Review B. American Physical Society. – 1985. – Vol. 32, № 7. – P. 4326–4331.
11. Kulkova, S.E. Electron and positron characteristics of group IV metal dihydrides / S.E. Kulkova, O.N. Muryzhnikova, K.A. Beketov // International Journal of Hydrogen Energy. – 1996. T. 21, № 11-12. – P. 1041–1047.

12. Lider, A.M. Annihilation of positrons in hydrogen-saturated titanium / K.P. Aref'ev, O.V. Boev, O. N. Imas, A.M. Lider, A.S. Surkov, I.P. Chernov // *Physics of the Solid State*. – Tomsk, 2003. – Vol. 45, № 1. – P. 1–5.
13. Sakaki, K. The effect of hydrogen on vacancy generation in iron by plastic deformation / K. Sakaki, T. Kawase, M. Hirato, M. Nagumo // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55, № 11. – P. 1031–1034.
14. Lider, A.M. Accumulation and elimination of hydrogen defects under radiation and heat treatment of titanium / I.P. Chernov, Yu. P. Cherdantsev, A.M. Lider, Yu.I. Tyurin, A. Surkov, H.M. Kroening, Kh. Baumbakh // *Fizika i Khimiya Obrabotki Materialov*. – Tomsk, 2002. – № 3. – P. 55–59.
15. Takai, K. Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals / K. Takai et al. // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, № 18. – P. 5158–5167.
16. Middleburgh, S.C. Hydrogen induced vacancy formation in tungsten / S.C. Middleburgh // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 448, № 1–3. – P. 270–275.
17. Cottrell, A.H. Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron / A.H. Cottrell, B.A. Bilby // *Proceedings of the Physical Society. Section A*. IOP Publishing. – 1949. Vol. 62, № 1. – P. 49–62.
18. Robertson, I.M. Hydrogen Embrittlement Understood / I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, K.E. Nygren // *Metallurgical and Materials Transactions B*. Springer US, 2015. – Vol. 46, № 3. – P. 1085–1103.
19. Robertson, I.M. The effect of hydrogen on dislocation dynamics / I.M. Robertson // *Engineering Fracture Mechanics*. – 2001. – Vol. 68, № 6. – P. 671–692.
20. Song, J. Mechanisms of hydrogen-enhanced localized plasticity: An atomistic study using α -Fe as a model system / J. Song, W.A. Curtin // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 68. – P. 61–69.
21. Song, J. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron / J. Song, W.A. Curtin // *Nature Materials. Nature Research*. – 2012. – Vol. 12, № 2. – P. 145–151.
22. Гельд, П.В. Водород в металлах и сплавах // П.В. Гельд, Р.А. Рябов. – М: *Металлургия*, 1974. – 271 с.
23. Спивак, Л.В. Водород в металлах: учебное пособие / Л.В. Спивак. – Пермь: ПГУ, 2011. – Ч. 1. – 175 с.
24. Pundt, A. Hydrogen in metals: Microstructural Aspects / A. Pundt, R. Kirchheim // *Annual Review of Materials Research. Annual Reviews*. – 2006. – Vol. 36, № 1. – P. 555–608.
25. Zhang, C. First-principles study of superabundant vacancy formation in metal hydrides / C. Zhang, A. Alavi // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, № 27. – P. 9808–9817.

26. Kartamyshev, A.I. The interaction between light impurities and vacancies in titanium and aluminum metals: A DFT study / A.I. Kartamyshev, D.D. Vo., A.G. Lipnitskii // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 96–102.
27. Fukai, Y. Superabundant Vacancies Formed in Metal Hydrogen Alloys / Y Fukai et al. // Physica Scripta. – IOP Publishing, 2003. – Vol. T103, № 1. – P. 11.
28. Buckley, C.E. Characterization of H defects in the aluminium–hydrogen system using small-angle scattering techniques / C.E. Buckley, H.K. Birnbaum, J.S. Lin, S. Spooner, D. Bellmann, P. Staron, T.J. Udovic, E.Hollar // Journal of Applied Crystallography. International Union of Crystallography. – 2001. – Vol. 34, № 2. – P. 119–129.
29. Li, S. The interaction of dislocations and hydrogen-vacancy complexes and its importance for deformation-induced proto nano-voids formation in α -Fe / S. Li, Y. Li, Y.-C. Lo, T. Neeraj, R. Srinivasan, X. Ding, J. Sun, L. Qi, P. Gumbsch, J. Li // International Journal of Plasticity. – 2015. – Vol. 74. – P. 175–191.
30. Buckley, C. Characterization of the charging techniques used to introduce hydrogen in aluminum / C. Buckley, H. Birnbaum // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. Vol. 330. – P. 649–653.
31. Doshida, T. Hydrogen-enhanced lattice defect formation and hydrogen embrittlement of cyclically prestressed tempered martensitic steel / T. Doshida M. Nakamura, H. Saito, T. Sawada, K. Takai // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, № 20. – P. 7755–7766.
32. Hatano, M. Hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels revealed by deformation microstructures and strain-induced creation of vacancies / M. Hatano, M. Fujinami, K. Arai, M. Nagumo // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 67. – P. 342–353.
33. Momida, H. Hydrogen-enhanced vacancy embrittlement of grain boundaries in iron / H. Momida, Y. Asari, Y. Nakamura, Y. Tateyama, T. Ohno // Physical Review B. American Physical Society. – 2013. – Vol. 88, № 14. – P. 144107.
34. Neeraj, T. Hydrogen embrittlement of ferritic steels: Observations on deformation microstructure, nanoscale dimples and failure by nanovoiding / T. Neeraj, R. Srinivasan, J. Li // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60, № 13-14. – P. 5160–5171.
35. Nagumo, M. Hydrogen related failure of steels – a new aspect / M. Nagumo // Materials Science and Technology. Taylor & Francis, 2004. – Vol. 20, № 8. – P. 940–950.
36. Liu, Y.-L. Vacancy trapping mechanism for hydrogen bubble formation in metal / Y.-L. Liu, Y. Zhang, H.-B. Zhou, G.-H. Lu, F. Liu, G.-N. Luo // Physical Review B. American Physical Society, 2009. – Vol. 79, № 17. – P. 172103.
37. Tateyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α -Fe : An ab initio study / Y. Tateyama, T. Ohno // Physical Review B. American Physical Society, 2003. – Vol. 67, № 17. – P. 174105.

38. Vekilova, O.Y. First-principles study of vacancy-hydrogen interaction in Pd / O.Y. Vekilova, D.I. Bazhanov, I.A. Abrikosov, S.I. Simak // *Physical Review B. American Physical Society*, 2009. – Vol. 80, № 2. – P. 24101.
39. Tateyama, Y. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in α – Fe : An ab initio study / Y. Tateyama, T. Ohno // *Physical Review B. American Physical Society*, 2003. – Vol. 67, № 17. – P. 174105.
40. Урсаева, А.В. Ab initio моделирование взаимодействия водорода с точечными дефектами в ОЦК-железе / А.В. Урсаева, М.С.Ракитин, Г.Е. Рузанова, А.А. Мирзоев // *Вестн. Южно-Ур. ун-та. Сер. Матем. Мех. Физ.* – 2011. – Т. 4. – С. 114–119.
41. Xie, D. Hydrogenated vacancies lock dislocations in aluminium / D. Xie, S. Li, M. Li, Z. Wang, P. Gumbsch, J. Sun, E. Ma, J. Li, Z. Shan // *Nature communications. Nature Publishing Group*, 2016. – Vol. 7. – P. 13341.
42. Birnbaum, H.K., Hydrogen-enhanced localized plasticity—a mechanism for hydrogen-related fracture / H.K. Birnbaum, P. Sofronis // *Materials Science and Engineering: A.* – 1994. – Vol. 176, № 1. P. 191–202.
43. Кренинг, Х.-М. Неравновесные системы металл-водород. Титан, нержавеющая сталь / Х.-М. Кренинг, Ю.И. Тюрин, Х. Баумбах. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 2002. – 350 с.
44. Тюрин, Ю.И. Радиационно-стимулированный выход водорода из металлов / Ю.И. Тюрин, Х. Баумбах, Х.-М. Кренинг. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2000. – 264 с.
45. Чернов, И.П. Методы исследования систем металл-водород / И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, Ю.И. Тюрин. – М.: Энергоатомиздат, 2004. – 270 с.
46. Лидер, А.М. Неразрушающий контроль водородно-гелиевого охрупчивания конструкционных материалов / И.П. Чернов, М. Кренинг, Ю.П. Черданцев, А.С. Сурков, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, А.М. Лидер // *Известия Томского политехнического университета.* – 2008. – Т. 321, № 2. – С. 14–19.
47. Лидер, А.М. Лабораторная установка для измерения скорости распространения ультразвуковых волн в наводороженных металлах [Электронный ресурс] / Г.В. Гаранин, В.В. Ларионов, А.М. Лидер // *Вестник науки Сибири.* – 2012. – №. 3 (4). – С. 55-60. – Режим доступа: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/353>.
48. Лидер, А.М. Неразрушающие методы контроля водородного охрупчивания конструкционных материалов / И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев, А.П. Мамонтов, А.В. Панин, Н.Н. Никитенков, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин, Н.С. Пушилина, С.В. Иванова // *Альтернативная энергетика и экология.* – 2009. – № 2. – С. 15–21.
49. Лидер, А.М. Динамика накопления водорода и дефектов в титане и нержавеющей стали при электролитическом насыщении водородом: дисс.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / А.М. Лидер. – Томск, 2002. – 149 с.

50. Лидер, А.М. Метод ультразвукового определения водорода в материалах и изделиях на основе титана / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин, Х.В. Кренинг // Журнал технической физики. – 2013 – Т. 83. – Вып. 9. – С. 157–158.
51. Лидер, А.М. Дефекты в титане инициированные водородом /А.М. Лидер, И.П. Чернов, Ю.П. Черданцев // Физическая мезомеханика. – 2000. – Т. 3, № 6. – С. 97–100.
52. Черданцев, Ю.П. Поведение систем металл-водород при радиационном воздействии: автореф. дисс.... докт. физ.-мат. наук.: 01.04.07 / Ю.П. Черданцев. Томский политехнический университет – Томск, 2005. – 38 с.
53. Хашхаш, А.М.А. Исследование поведения водорода в нержавеющей стали при температурном и радиационном воздействии: автореф. дисс.... канд. техн. наук: 01.04.07 / А.М.А. Хашхаш, Нац. исслед. Томский политехнический ун-т. – Томск, 2010. – 18 с.
54. Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю. Скаков. – 1970. – 370 с.
55. Малыхин, Д.Г. Рентгеновское исследование влияния предварительных стадий термообработки на текстуру и микроструктуру закалённого сплава ZR-2,5%nb / Д.Г. Малыхин, В.В. Корнеева, В.М. Грицина, Т.П. Черняева, Е.А. Михайлова, А.П. Редкина // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 6. – С. 236 -244.
56. Deutges, M. Hydrogen diffusivities as a measure of relative dislocation densities in palladium and increase of the density by plastic deformation in the presence of dissolved hydrogen / M. Deutges et al. // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 82. – P. 266–274.
57. Dini, G. Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density / G. Dini et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527, № 10. – P. 2759–2763.
58. Vicente Alvarez, M.A. Quantification of dislocations densities in zirconium hydride by X-ray line profile analysis / M.A.Vicente Alvarez et al. // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 117. – P. 1–12.
59. Bhuiyan, M.S. Combined microtomography, thermal desorption spectroscopy, X-ray diffraction study of hydrogen trapping behavior in 7XXX aluminum alloys / M.S. Bhuiyan et al. // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 655. – P. 221–228.
60. Lider, A.M. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium / R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, G.V. Garanin // Journal of Alloys and Compounds . – 2015 – Vol. 645, Supplement 1. – P. 193–195.
61. Lider, A.M. Investigation of Defects Accumulation in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption / A.M. Lider, O.V. Khusaeva, Y.S. Bordulev, R.S. Laptev, V.N. Kudiyarov // Advanced Materials Research. – 2015 – Vol. 1085. – P. 328-334.

62. Lider, A.M. The evolution of defects in zirconium in the process of hydrogen sorption and desorption / R.S. Laptev, A.M. Lider, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, D.V. Gvozdyakov // *Key Engineering Materials* .– 2016 – Vol. 683. – P. 256-261.
63. Lider, A.M. Positron annihilation spectroscopy of vacancy-type defects hierarchy in submicrocrystalline nickel during annealing / P.V. Kuznetsov, Y.P. Mironov, A.I. Tolmachev, T.V. Rakhmatulina, Y.S. Bordulev, R.S. Laptev, A.M. Lider, A.A. Mikhaylov., A.V. Korznikov // *AIP Conference Proceedings*. – 2014 – Vol. 1623. – P. 327–330.
64. Lider, A.M. Microstructure changes in Zr-1Nb alloy after pulsed electron beam surface modification and hydrogenation / N.S. Pushilina, V.N. Kudiyarov, R.S. Laptev, A.M. Lider, A. D. Teresov // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 284. – P. 63–68.
65. Лаптев, Р.С. Разработка метода аннигиляции позитронов для контроля дефектной структуры в системах металл-водород: дисс.... канд. техн. наук: 05.11.13 / Р.С. Лаптев. – Томск, 2014. – 194 с.
66. Колпачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колпачев. – М.: Металлургия, 1985. – 216 с.
67. Гольцов, В.А. Водород в металлах / В.А. Гольцов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика*. – 1977. – Т. 1. – С. 65–101.
68. Ткачев, В.И. Сравнительная оценка водородостойкости сталей и сплавов / В.И. Ткачев, В.И. Витвицкий, В.И. Холодный // *Материаловедение*. – 2006. – Т. 1. – С. 54–56.
69. Локошенко, А.М. Экспериментально-теоретическое исследование влияния водорода на ползучесть и длительную прочность титанового сплава ВТ6 / А.М. Локошенко, А.А. Ильин, А.М. Мамонов, В.В. Назаров // *Металлы*. – 2008. – №. 2. – С. 60–66.
70. Назаров, В.В. Влияние водорода на ползучесть и разрушение титановых сплавов / В.В. Назаров // *Заводская лаборатория*. – 2012. – Т. 78, № 12. – С. 59–65.
71. Ларионов, В.В. Вихретоковый метод исследования наводороженных легких сплавов на основе титана / В.В. Ларионов, Д.В. Румбешта // *Вестник ТГПУ, серия: естественнонаучное образование*. – 2012. – Т. 6, № 127. – С. 76–79.
72. Буйло, С.И. Акустико-эмиссионная диагностика влияния водорода на свойства материалов / С.И. Буйло // *Дефектоскопия*. – 2009. – №. 11. – С. 94–98.
73. Шевцов, И.В., О рафинировании алюминиевых расплавов от водорода и окиси алюминия / И.В. Шевцов, Б.А. Колачев // *Цветные металлы*. – 1973. – №. 12. – С. 44–47.
74. Викторов, И.А. Звуковые поверхностные волны в твердых телах / И.А. Викторов. – М.: Наука, 1981. – 288 с.

75. Чернов, И.П. Влияние водорода и механических напряжений на скорость звука в титане и нержавеющей стали / И.П. Чернов и др. // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 5. – С. 45–49.
76. Лидер, А.М. Миграция водорода в металлах при сопряженном воздействии акустического и радиационного излучения / А.М. Лидер, М.Х. Кренинг, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин // Журнал технической физики. – 2011 – Т. 81, Вып. 11 – С. 89-93.
77. Гельд, П.В. Водород и физические свойства металлов и сплавов / П.В. Гельд, Л.П. Мохрачева, Р.А. Рябов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
78. Лухвич, А.А. Структурная зависимость термоэлектрических свойств и неразрушающий контроль / А.А. Лухвич, А.С. Каролик, В.И. Шарандо. – Минск: Наука и техника, 1990. – 191 с.
79. Максимов, Е.Г. Водород в металлах / Е.Г. Максимов, О.А. Панкратов // Успехи физических наук. – 1975. Т. 116, № 7. – С. 385–412.
80. Pietrzak, R. The influence of hydrogen concentration on positron lifetime and electrical resistivity in vanadium-hydrogen systems / R. Pietrzak, R. Szatanik // Nukleonika. 2010. – Vol. 55. – P. 35–39.
81. Dupasquier, A. Positron Spectroscopy of Solids / A. Dupasquier. – IOS Press, 1995. – Vol. 125. – 780 pp.
82. Krause-Rehberg, R., Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies / R. Krause-Rehberg, H.S. Leipner. – Berlin: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg, 1999. – Vol. 127. – 378 pp.
83. Графутин, В.И., Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества / В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172, № 1. – С. 67–83.
84. Бритков, О.М. Применение метода позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования дефектов структуры твердого тела / О.М. Бритков и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия теоретическая и прикладная физика. – 2004. – №. 4. – С. 40–50.
85. Лидер, А.М. Аннигиляция позитронов в насыщенном водородом титане / К.П. Арефьев, О.В. Боев, О.Н. Имас, А.М. Лидер, А.С. Сурков, И.П. Чернов // Физика твердого тела. 2003. – Т. 45, № 1. – С. 3–7.
86. 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. Kluwer Academic Publishers, 1999. – Vol. 34, № 16. – P. 3833–3851.
87. Лидер, А.М. Оптимизация параметров спектрометра для исследования времени жизни позитронов в материалах / Ю.С. Бордулев, Р.С. Лаптев, Г.В. Гаранин, А.М. Лидер // Современные наукоемкие технологии. – 2013. – Т. 8, № 2. – С. 184–189.

88. Nuclear Energy Agency. JANIS 4.0 – OECD Nuclear Energy Agency [Электронный ресурс]. – 2016. URL: <https://www.oecd-neo.org/janis/>.
89. Paulus, T.J. Optimization of a state-of-the-art positron lifetime measurement apparatus / T.J. Paulus. – Beijing, China, 1985. – С. 1–5.
90. Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra / J. Kansy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. North-Holland, 1996. – Vol. 374, № 2. – P. 235–244.
91. Robles, J.M.C. Calculation of positron characteristics for elements of the periodic table / J.M.C. Robles, E. Ogando, F. Plazaola // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2011. – Vol. 265, № 1. – P. 012006.
92. Лидер, А.М. Позитронная спектроскопия древесной структуры сосны сибирской кедровой / К.П. Арефьев, А.Л. Бондаренко, С.Л. Бондаренко, А.М. Лидер, Р.С. Лаптев, Ю.С. Бордулев, А.А. Михайлов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 11/3. – С. 261–265.
93. Лидер, А.М. Позитронная спектроскопия дефектов в субмикроструктурном никеле после низкотемпературного отжига / П.В. Кузнецов, Ю.П. Миронов, А.И. Толмачев, Ю.С. Бордулев, Р.С. Лаптев, А.М. Лидер, А.В. Корзников // Физика твердого тела. – 2015 – Т. 57. – Вып. 2. – С. 209–218.
94. Lider, A.M. Grain-subgrain structure and vacancy-type defects in submicrocrystalline nickel at low temperature annealing / P.V. Kuznetsov, A.M. Lider, Yu S. Bordulev, R.S. Laptev, T.V. Rakhmatulina, A.V. Korznikov // Acta Physica Polonica A. – 2015. – Vol. 128, № 4. – P. 714–717.
95. Lider, A.M. Positron Spectroscopy of Defects in Submicrocrystalline Nickel after Low Temperature Annealing / P.V. Kuznetsov, Y.P. Mironov, A.I. Tolmachev, Y.S. Bordulev., R.S. Laptev, A.M. Lider, A.V. Korznikov // Physics of the Solid State. – 2015 – Vol. 57 – №. 2. – P. 219–228.
96. Campillo Robles, J.M. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table / J.M. Campillo Robles, E Ogando, F Plazaola // Journal of physics. Condensed matter. IOP Publishing, 2007. – Vol. 19, № 17. – P. 176222.
97. Giebel, D. LT10 Program for Solving Basic Problems Connected with Defect Detection / D. Giebel, J. Kansy // Physics Procedia. – 2012. – Vol. 35. – P. 122–127.
98. Čížek, J. Digital spectrometer for coincidence measurement of Doppler broadening of positron annihilation radiation / J. Čížek, M. Vlček, I. Procházka // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2010. – Vol. 623, № 3. – P. 982–994.
99. Asoka-Kumar, P. Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra / P. Asoka-Kumar, M. Alatalo, V.J. Ghosh, A.C Kruseman, B. Nielsen, K.G. Lynn // Physical Review Letters. – 1996. – Vol. 77, № 10. – P. 2097–2100.

100. Ghosh, V.J. Calculation of the Doppler broadening of the electron-positron annihilation radiation in defect-free bulk materials / V.J. Ghosh, M. Alatalo, P. Asoka-Kumar, B. Nielsen, K.G. Lynn // *Physical Review B. American Physical Society*, 2000. – Vol. 61, № 15. – P. 10092–10099.
101. Alatalo, M. Theoretical and experimental study of positron annihilation with core electrons in solids / Alatalo, B. Barbiellini, M. Hakala, H. Kauppinen, T. Korhonen // *Physical Review B. American Physical Society*, 1996. – Vol. 54, № 4. – P. 2397–2409.
102. Brusa, R.S. Doppler-broadening measurements of positron annihilation with high-momentum electrons in pure elements / R.S. Brusa, W. Deng, G.P. Karwasz, A. Zecca // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*. – Vol. 194 (4). – P. 519 – 531.
103. Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA / K. Wang // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – Vol. 213, № 1–2. – P. 134–137.
104. Gurrappa, I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications / I. Gurrappa // *Materials Characterization*. – 2003. – Vol. 51, № 2–3. – P. 131–139.
105. Schutz, R.W., Recent developments in titanium alloy application in the energy industry / R.W. Schutz, H.B. Watkins // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Vol. 243, № 1–2. – P. 305–315.
106. Boyer, R.R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry / R.R. Boyer // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – Vol. 213, № 1–2. – P. 103–114.
107. 126. Immarigeon, J.-P. Lightweight materials for aircraft applications / J.-P. Immarigeon, R.T. Holt, A.K. Koul, J. Beddoes // *Materials Characterization*. – 1995. – Vol. 35, № 1. – P. 41–67.
108. Brewer, W.D. Titanium alloys and processing for high speed aircraft / W.D. Brewer, R.K. Bird, T.A. Wallace // *Materials Science and Engineering: A*. – 1998. – Vol. 243, № 1–2. – P. 299–304.
109. Yamada, M. An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace application in Japan / M. Yamada // *Materials Science and Engineering: A*. – 1996. – Vol. 213, № 1–2. – P. 8–15.
110. Zhou, Y.G. An investigation of a new near-beta forging process for titanium alloys and its application in aviation components / Y.G. Zhou., W.D. Zeng, H.Q. Yu // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 393, № 1-2. – P. 204–212.
111. Liang, C.P. Fundamental influence of hydrogen on various properties of α -titanium / C.P. Liang, H.R. Gong // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, № 8. – P. 3812–3816.
112. Madina, V. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys / V. Madin, I. Azkarate // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. – Vol. 34, № 14. – P. 5976–5980.

113. Yan, L. Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions / L. Yan, S. Ramamurthy, J.J. Noël, D.W. Shoesmith // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52, № 3. – P. 1169–1181.
114. Christ, H.-J. Effect of hydrogen on mechanical properties of β -titanium alloys / H.-J. Christ, A. Senemmar, M. Decker et al. // *Sadhana*. – 2003. – Vol. 28, № 3–4. – P. 453–465.
115. Setoyama, D. Mechanical properties of titanium hydride / D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol. 381, № 1-2. – P. 215–220.
116. Gebert, A. Effects of electrochemical hydrogenation of Zr-based alloys with high glass-forming ability / A. Gebert, N. Ismail, U. Wolff, L. Schultz // *Intermetallics*. – 2002. – Vol. 10, № 11-12. – P. 1207–1213.
117. Лидер, А.М. Влияние водородной обработки на механическое поведение технического титана VT1-0 , имеющего различное исходное структурное состояние / А.В. Панин, В.В. Рыбин, С.С. Ушаков, М.С. Казаченок, В.А. Клименов, Ю.И. Почивалов, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин, Н.Н. Никитенков, А.М. Лидер, Р.З. Валиев // *Физическая мезомеханика*. – 2003. – Т. 6, № 5. – С. 63–71.
118. Lider, A.M. 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.
119. Лидер, А.М. Изучение процессов сорбции и десорбции водорода при помощи автоматизированного комплекса gas reaction controller LP / В.Н. Кудияров, А.М. Лидер // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №. 10–15. – С. 3466–3471.
120. Voskuilen, T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high pressure hydrogen sorption materials / T. Voskuilen, Y. Zheng, T. Pourpoint // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35, № 19. – P. 10387–10395.
121. Eliezer, D. Hydrogen trapping in β -21S titanium alloy / D. Eliezer, E.T. Gutelmacher // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 421, № 1–2. – P. 200–207.
122. Furuya, Y. Hydrogen desorption from pure titanium with different concentration levels of hydrogen / Y. Furuya, A. Takasaki, K. Mizuno, T. Yoshiie // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. Vol. 446-447. – P. 447–450.
123. Lunarska, E. Softening of α -Ti by electrochemically introduced hydrogen / E. Lunarska, O. Chernyayeva, D. Lisovytskiy // *Materials Science and Engineering: C*. – 2010. – Vol. 30, № 1. – P. 181–189.
124. von Zeppelin, F. Thermal desorption spectroscopy as a quantitative tool to determine the hydrogen content in solids / F.von Zeppelin, M. Haluška, M. Hirscher // *Thermochimica Acta*. – 2003. – Vol. 404, № 1–2. – P. 251–258.

125. Izumi, T. Thermal Desorption Spectroscopy Study on the Hydrogen Trapping States in a Pure Aluminum / T. Izumi, G. Itoh // *Materials transactions*. – 2011. – Vol. 52, № 2. – P. 130–134.
126. Tal-Gutelmacher, E. Thermal desorption spectroscopy (TDS)—Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials / E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, E. Abramov // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – Vol. 445–446. – P. 625–631.
127. Takasaki, A. Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium / A. Takasaki, Y. Furuya, K. Ojima, Y. Taneda // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol. 224, № 2. – P. 269–273.
128. San-Martin, A. The H–Ti (Hydrogen-Titanium) system / A. San-Martin, F.D. Manchester // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1987. – Vol. 8, № 1. – P. 30–42.
129. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев, А.А. Буханова, В.А. Ливанов. – М: Металлургия, 1974. – 544 с.
130. Чечулин, Б.Б. Циклическая и коррозионная прочность титановых сплавов / Б.Б. Чечулин. – М.: Металлургия, 1987. – 208 с.
131. Hallstadius, L. Cladding for high performance fuel / L. Hallstadius, S. Johnson, E. Lahoda // *Progress in Nuclear Energy*. – 2012. – Vol. 57. – P. 71–76.
132. Маркелов, В.А. Состояние разработки и освоения циркониевых сплавов для твэлов и ТВС активных зон ядерных водоохлаждаемых реакторов в обеспечении перспективных топливных циклов и конкурентоспособности на мировом рынке / В.А. Маркелов, А.В. Никулина, В.Н. Шишов, М.М. Перегуд, В.Ф. Коньков, А.В. Целищев, А.К. Шиков, А.А. Кабанов, О.В. Бочаров, В.М. Аржакова, С.Г.Ахтонов, А.Ф. Лосицкий, Г.С. Черемных, М.Г. Штуца, В.А. Агапитов, С.Ю. Заводский, В.Л. Молчанов, А.Б. Долгов, В.В. Новиков // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*. – 2006. – Т. 2, № 67. – С. 63–72.
133. Займовский, А.С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.
134. Azevedo, C.R.F. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors // *Engineering Failure Analysis* / C.R.F. Azevedo. – 2011. – Vol. 18, № 8. – P. 1943–1962.
135. Zieliński, A. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications / A. Zieliński, S. Sobieszczyk // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36, № 14. – P. 8619–8629.
136. Иванова, С.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК / С.В. Иванова, А.К. Шиков, О.В. Бочаров //

- Металловедение и термическая обработка металлов. – 2003. – №. 8. – С. 40–45.
137. Власов, Н.М. Водородное охрупчивание сплавов циркония / Н.М. Власов, И.И. Федик // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2003. – №. 8. – С. 48–51.
 138. Kearns, J.J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 / J.J. Kearns // *Journal of Nuclear Materials.* – 1967. – Vol. 22, № 3. – P. 292–303.
 139. Дуглас, Д.Л. *Металловедение циркония: пер. с англ.* / Д.Л. Дуглас: под ред. А.С. Займовского. – М.: Энергоатомиздат, 1975. – 360 с.
 140. Nagase, F. Hydride behavior in Zircaloy cladding tube during high-temperature transients / F. Nagase // *Journal of Nuclear Materials.* – 2011. – Vol. 415, № 1. – P. 117–122.
 141. Bates, D.W. The influence of a hydrided layer on the fracture of Zircaloy-4 cladding tubes / D.W. Bates, R.S. Daum, A.T. Motta, D.A. Koss // *Hydrogen effects on material behavior and corrosion deformation interactions.* – 2003. – P. 249–259.
 142. Motta, A.T. Hydride Formation in Zirconium Alloys / A.T. Motta, L.-Q Chen // *JOM.* – 2012. – Vol. 64, № 12. – P. 1403–1408.
 143. Черняева, Т.П. Водород в цирконии. Часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии / Т.П. Черняева, А.В. Остапов // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2014. – Т. 2, № 90. – С. 3–16.
 144. *Водород в металлах: В 2-х т.: пер. с англ.* / под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – 430 с.
 145. Гельд, П.В. Водород и несовершенства структуры металла / П.В. Гельд, Е.С. Кодес, Р.А. Рябов. 1979. – 221 с.
 146. Глазунов, Г.П. и др. Кинетика проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах на основе циркония и палладия / Г.П. Глазунов В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон, Е.Д. Волков, А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физики радиационных повреждений и радиационное материаловедение.* 2007. – № 91. – С. 13–18.
 147. Иванова, С.В. Изучение процессов поглощения, диффузии и растворимости водорода в циркониевых изделиях ТВС реакторов типа ВВЭР и РБМК / С.В. Иванова // *Материаловедение.* – 2002. – №. 7. – С. 42–49.
 148. Иванова, С.В. Диффузия водорода, поглощенного в процессе изготовления и эксплуатации, в циркониевых изделиях активных зон реакторов на тепловых нейтронах / С.В. Иванова // *Труды 5-й Международной конференции «Водородная экономика и водородная обработка материалов».* 21–25 мая 2007, Донецк, Украина, 2007. – С. 796–800.

149. Парфенов, Б.Г. Коррозия циркония и его сплавов / Б.Г. Парфенов, В.В. Герасимов, Г.И. Венедиктова. – М.: Атомиздат, 1967. – 257 с.
150. Довбня, А.Н. Модификация поверхности циркония и сплава Zr1%Nb электронным пучком ускорителя на основе магнетронной пушки / А.Н. Довбня, С.Д. Лавриненко, В.В. Закутин, А.Н. Аксёнова, Н.Г. Решетняк, Н.Н. Пилипенко, В.Н. Пелых, Г.Н. Толмачева / Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – №. 2. – С. 39–45.
151. Lider, A. Development of a digital spectrometric system for material studying by positron annihilation techniques / Y. Bordulev, R. Laptev, A. Lider, H.M. Kroening // Proceedings – 2012 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012. National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2012. – P. 224–227.
152. Giebel, D. A New Version of LT Program for Positron Lifetime Spectra Analysis / D. Giebel, J. Kansy // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2010. – Vol. 666. – P. 138–141.
153. Dryzek, J. SP-11 / J. Dryzek [Электронный ресурс]. URL: http://www.ifj.edu.pl/~mdryzek/page_a1.html.
154. Čížek, J. Vacancy clusters in ultra fine grained metals prepared by severe plastic deformation / J. Čížek, O Melikhoval, Z Barnovská, I Procházka1, R.K. Islamgaliev // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2013. – Vol. 443, № 1. – P. 12008.
155. Sakaki, K. Recovery of Hydrogen Induced Defects and Thermal Desorption of Residual Hydrogen in LaNi₅. / K. Sakaki, H. Araki, Y. Shirai // Materials Transactions. – 2002. – Vol. 43, № 7. – P. 1494–1497.
156. Lider, A.M. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material / R.S. Laptev, V.N. Kudiiarov, Yu.S. Bordulev, A.A. Mikhaylov, A.M. Lider // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, № 1. – P. 105–111.
157. Rajainmaki, H. Defect recovery and hydrogen-vacancy interactions in nickel between 20 and 650 K / H. Rajainmaki, S Linderoth, H.E. Hansen, RM Nieminen // Journal of Physics F: Metal Physics. IOP Publishing, 1988. – Vol. 18, № 6. – P. 1109–1118.
158. Hruška, P. Hydrogen-induced defects in titanium / P. Hruška et al. // 17th International Conference on Positron Annihilation: Book of Abstracts, Wuhan, September 20-25, 2015. – Wuhan: WHU. Wuhan, China, 2015. – P. 31.
159. Fukai, Y. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties / Y. Fukai. – Springer Science & Business Media, 2006. – 500 с.
160. Kunisada, Y. Effects of Hydrogen Atoms on Vacancy Formation at fcc Fe(111) Surfaces / Y. Kunisada, N. Sakaguchi // Journal of the Japan Institute of Metals. – 2015. – Vol. 79, № 9. – P. 447–451.

161. Kato, D. First-principle study on binding energy of vacancy-hydrogen cluster in tungsten / D. Kato, H. Iwakiri, K. Morishita // *J. Plasma Fusion Res. SERIES*, – 2009. – Vol. 8. – P. 404–407.
162. Савицкая, Л.К. Методы рентгеноструктурных исследований: учебное пособие / Л.К. Савицкая. – Томск, 2003. – 258 с.
163. Genzel, C.A. Study of X-Ray Residual Stress Gradient Analysis in Thin Layers with Strong Fibre Texture / C.A. Genzel // *physica status solidi (a)*. 1998. – Vol. 165, № 2. – P. 347–360.
164. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М: Изд-во физ., 1961. – 863 с.
165. Салтыков, С.А. Стереометрическая металлография / С.А. Салтыков. – М.: Металлургия., 1970. – 375 с.
166. Supryadkina, I.A. Ab initio study of the formation of vacancy and hydrogen-vacancy complexes in palladium and its hydride / I.A. Supryadkina, D.I. Bazhanov, A.S. Plyushin // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 2014. – Vol. 118, № 1. – P. 80–86.
167. Troev, T. Model calculation of positron states in tungsten containing hydrogen and helium / T. Troev, E Popov, N Nankova, T. Yoshiieb // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2010. – Vol. 207, № 1. – P. 12033.
168. Hansen, H.E. Computational analysis of positron experiments / H.E. Hansen, R.M. Nieminen, M.J. Puska // *Journal of Physics F: Metal Physics*. IOP Publishing, 1984. – Vol. 14, № 5. – P. 1299–1316.
169. Čížek, J. Hydrogen-induced defects in bulk niobium / J. Čížek, I. Procházka, F. Bečvář, R. Kužel, M. Cieslar // *Physical Review B*. American Physical Society, 2004. – Vol. 69, № 22. – P. 224106.
170. Xing, W. Unified mechanism for hydrogen trapping at metal vacancies / W. Xing, C. Xing-Qiu, L. Gang, L. Dianzhong, L. Yiyi // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39, № 21. – P. 11321–11327.
171. Petrov, L. Positron Life Time Calculations of Defect in α -Iron Containing Hydrogen / L. Petrov, N. Nankov, E. Popov, T. Troev // *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2008. – Vol. 996, № 1. – P. 177–182.
172. Puska, M.J. Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method / M.J. Puska, R.M. Nieminen // *Journal of Physics F: Metal Physics*. IOP Publishing, 1983. – Vol. 13, № 2. – P. 333–346.
173. Grafutin, V.I. Determination of the size of vacancy-type defects in angstrom ranges by positron annihilation spectroscopy / V.I. Grafutin, I.N. Meshkov, E.P. Prokop'ev, N.O. Khmelevskii, S.L. Yakovenko // *Russian Microelectronics*. – 2011. – Vol. 40, № 6. – P. 428–435.
174. Gražulis, S. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures / S. Gražulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quirós,

- Luca Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail // *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography, 2009. – Vol. 42, № 4. – P. 726–729.
175. Лидер, А.М. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов в титане методом Ритвельда / Ю.А. Абзаев, А.М. Лидер, В.А. Клименов, Р.С. Лаптев, Ю.С. Бордулев, Г.Д. Садритдинова, А.А. Михайлов, М.А. Захарова // *Физика твердого тела*. – 2016 – Т. 58. – Вып. 10. – С. 1873–1878.
176. Abzaev, Y. Structural-Phase State Analysis of Calcium Mono-Aluminate / Y. Abzaev, Y. Sarkisov, D. Afanas'ev, A. Klopotov, N. Gorlenko, V. Klopotov // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 1013. – P. 102–107.
177. Абзаев, Ю.А. Первопринципные расчеты концентрационной зависимости упругих параметров в монокристаллах $Ni_3(Ge_{1-X}Al_X)$ / Ю.А. Абзаев, М.Д. Старостенков, А.А. Клопотов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2014. – Т. 11, № 1. – С. 56.
178. Абзаев, Ю.А. АВ INITIO расчеты энергии основного состояний и упругих модулей интерметаллидов Ni_3Ge и Ni_3Al / Ю.А. Абзаев, Ю.Н. Борцов, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов, М.Д. Старостенков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9, № 2. – С. 212.
179. Mikhaylov, A.A. Titanium defect structure change after gas-phase hydrogenation at different temperatures and cooling rates / A.A. Mikhaylov, R.S. Laptev, V.N. Kudiyarov, T.L. Volokitina // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1783, № 1. – P. 020152.
180. Nechaev, Y. On the physics of hydrogen plastification and superplasticity of metallic materials and compounds / Y. Nechaev // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2004. – Vol. 29, № 13. – P. 1421–1423.
181. Shuhui, H. Application of thermohydrogen processing to Ti6Al4V alloy blade isothermal forging / H. Shuhui, Z. Yingying, S. Debin // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 561. – P. 17–25.
182. Lee, H.-H. The Ti-based metal hydride electrode for Ni-MH rechargeable batteries / H.-H. Lee, K.-Y. Lee, J.-Y. Lee // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 1996. – Vol. 239, № 1. – P. 63–70.
183. Luan, B. Effect of cobalt addition on the performance of titanium-based hydrogen-storage electrodes / H.K. Liu, N. Cui, H.K. Liu, S.X. Dou // *Journal of Power Sources*. Elsevier, 1995. – Vol. 55, № 2. – P. 197–203.
184. Taizhong, H. Hydrogen absorption–desorption behavior of zirconium-substituting Ti–Mn based hydrogen storage alloys / H. Taizhong, W. Zhu, Yu. Xuebin, C. Jinzhou, X. Baojia, H. Tiesheng, Xu Naixin // *Intermetallics*. – 2004. – Vol. 12, № 1. – P. 91–96.
185. Sinha, V.K. Hydrogen storage in some ternary and quaternary zirconium-based alloys with the C14 structure / V.K. Sinha, G.Y. Yu, W.E. Wallace // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier, 1985. – Vol. 106, № 1. – P. 67–77.

186. Sakintuna, B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32, № 9. – P. 1121–1140.
187. Schuth, F. Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage / F. Schuth, B. Bogdanovic, M. Felderhoff // *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2004. – № 20. – P. 2249–2258.
188. Сержантова, М.В. Теоретическое исследование процесса сорбции водорода соединениями магния, модифицированными атомами Pd / М.В. Сержантова, А.А. Кузубов, П.В. Аврамова, А.С. Федоров // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 259–259.
189. Кулабухова, Н.А. Исследование процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах методом молекулярной динамики: дисс.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Н.А. Кулабухова. – Барнаул, 2014. – 129 с.
190. Siegrist, T. Crystallographica – a software toolkit for crystallography / T. Siegrist // *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography, 1997. – Vol. 30, № 3. – P. 418–419.
191. Zhao, C. Hydrogen absorption cracking of zirconium alloy in the application of nuclear industry / C. Zhao, X. Song, Y. Yang, B. Zhang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, № 25. – P. 10903–10911.
192. Lider, A.M. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy / N.S. Pushilina, V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, A.D. Teresov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015 – Vol. 645, Supplement 1. – P. 476–479.
193. Матысина, З.А. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах: Монография. / З.А. Матысина, Д.В. Щурю – Днепропетровск: Наука и образование, 2002. – 420 с.
194. Lider, A.M. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam / N.S. Pushilina, A.M. Lider, V.N. Kudiyarov, I.P. Chernov, S.V. Ivanova // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015 – Vol. 456. – P. 311–315.
195. Иванова, С.В. Воздействие водорода на циркониевые сплавы, использующиеся для изделий активных зон реакторов типа ВВЭР и РБМК / С.В. Иванова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2002. – №. 10. – С. 12–15.
196. Luscher, W.G. Surface modification of Zircaloy-4 substrates with nickel zirconium intermetallics / W.G. Luscher, E.R. Gilbert, S.G. Pitman, E.F. Love // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. – Vol. 433, № 1-3. – P. 514–522.
197. Qin, W. Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance / W. Qin, C.Nam, H.L. Li Jerzy, A. Szpunar // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55, № 5. – P. 1695–1701.
198. Wang, Z. Hydrogen-induced microstructure, texture and mechanical property evolutions in a high-pressure torsion processed zirconium alloy / Z. Wang, U. Garbe,

- H. Li, A.J. Studer, R.P. Harrison, M.D. Callaghan, Y. Wang, X. Liao, // *Scripta Materialia*. – 2012. – Vol. 67, № 9. – P. 752–755.
199. Chen, W. Influence of oxide layer on hydrogen desorption from zirconium hydride / W. Chen, L. Wang, S. Lu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 469, № 1–2. – P. 142–145.
200. Герасимов, В.В. Коррозия реакторных материалов / В.В. Герасимов. М.: Атомиздат, 1980. – 253 с.
201. Перлович, Ю.А. Особенности выделения гидридной фазы в зоне канальных труб из сплава Zr-2Nb и механизмы замедленного гидридного растрескивания / Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. – 1999. – С. 58–70.
202. Шмаков, А.А. Механизм поглощения водорода сплавами циркония / А.А. Шмаков // *Атомная техника за рубежом*. – 2000. – № 6. – С. 16–20.
203. Steinbrück, M. Hydrogen absorption by zirconium alloys at high temperatures / M. Steinbrück // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – Vol. 334, № 1. – P. 58–64.
204. Цирконий и его сплавы // Доклады конференции, 28-31 янв. 1979 г. / под ред. Емельянова В.С., Евстюхина А.И. М.: Энергоиздат, 1979. – 96 с.
205. Калинин, Б.А., Шмаков А.А. Поведение водорода в реакторных сплавах циркония / Б.А. Калинин, А.А. Шмаков // *Материаловедение*. 2005. – № 10. – С. 50–56.
206. Никулин, С.А. Структура и сопротивление разрушению циркониевых сплавов для атомной энергетики / С.А. Никулин, А.Б. Рожнов, А.В. Бабукин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2005. №. 5. – С. 8–17.
207. Новые материалы в технике : учебное пособие / под ред. Тростянского Е.Б., Колачева Б.А., Сильвестровича С.И. – М.: Химия, 1964. – 656 с.
208. Шмаков, А.А. Предельная растворимость водорода в сплавах циркония / Б.А. Калинин, В.М. Ананьин, А.А. Буланов, Ю.В. Пименов, С.Н. Тимошин, В.В. Новиков, В.А. Маркелов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: материаловедение и новые материалы*. – 2006. – № 1. – С. 366–370.
209. Allen, T.R. Corrosion of zirconium alloys / T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta // *Comprehensive Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 5. – P. 49–68.
210. Kim, Y.S., Stage I and II behaviors of delayed hydride cracking velocity in zirconium alloys / Y.S. Kim, S.S. Park // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 453, № 1–2. – P. 210–214.
211. Huang, J.H. Gaseous hydrogen embrittlement of a hydrided zirconium alloy / J.H. Huang, M.S. Yeh // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29, № 13. – P. 1047–1056.
212. Лидер, А.М. Влияние облучения импульсным электронным пучком и отжига на свойства сплава Zr-1Nb / Н.С. Пушилина, А.М. Лидер, В.Н. Кудияров., В.В. Кривошеина // *Известия вузов. Физика*. – 2013 – Т. 56 – №. 11/3. – С. 57–61.

213. Лидер, А.М. Исследование влияния водорода на свойства модифицированного импульсным электронным пучком циркониевого сплава Zr1%Nb / И.П. Чернов, Н.С. Пушилина, Е.В. Березнеева, А.М. Лидер, С.В. Иванова // Журнал технической физики. – 2013 – Т. 83. – Вып. 9. – С. 38–42.
214. Погребняк, А.Д. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц / А.Д. Погребняк, О.П. Кульментьева // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 108–136.
215. Коротаев, А.Д. Фазово-структурное состояние поверхностного слоя металлических мишеней при воздействии мощных ионных пучков / А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, Ю.И. Почивалов // Физика металлов и металловедение. – 1996. – Vol. 81, № 5. – P. 118–127.
216. Zhang, X.D. Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam // Applied Surface Science / X.D. Zhang, S.Z. Hao, X.N. Li, C. Dong; T. Grosdidier. – 2011. – Vol. 257, № 13. – P. 5899–5902.
217. Бойко, В.И. Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц / В.И. Бойко, А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169, № 11. – С. 1243–1271.
218. Uglov, V.V. Structure, phase composition and mechanical properties of hard alloy treated by intense pulsed electron beams / V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, E.A. Soldatenko, N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, A.D. Teresov // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 206, № 11-12. – P. 2972–2976.
219. Lider, A.M. The effect of electron beam treatment on hydrogen sorption ability of commercially pure titanium / A.V. Panin, M.S. Kazachenok, A.V. Panina, M.S. Kazachenoka, O.M. Kretovaa, O.B. Perevalova, Y.F. Ivanov, A.M. Lider, O.M. Stepanova, M.H. Kroeningc // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284. – P. 750–756.
220. Lider, A.M. Modification of surface of zirconium alloys by pulsed electron beams / N.S. Pushilina, E.V. Chernova, A.M. Lider, I.P. Chernov // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies. – 2012 – Vol. 6, Part 2 – Issue 2 – P. 84-90.
221. Hao, S. Surface modification of metallic materials by high current pulsed electron beam / C. Dong, M. Li, X. Zhang, P. Wu // International Journal of Modern Physics B. – 2009. – Vol. 23, № 6 – 7. – P. 1713–1718.
222. Лидер, А.М. Свойства и структурное состояние слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом / И.П. Чернов, С.В. Иванова, Х.В. Крёнинг, Н.Н. Коваль, В.В. Ларионов., А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Е.Н. Степанова, О.М. Степанова, Ю.П. Черданцев // Журнал технической физики. – 2012 – Т. 82. – Вып. 3. – С. 81–87.
223. Лидер, А.М. Исследование влияния водорода на модифицированный

- импульсным ионным пучком титановый сплав / Е.В. Березнеева, Д.В. Березнеев, А.М. Лидер, Х.В. Крёнинг, И.П. Чернов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 11/2. – С. – 256–259.
224. Lider, A.M. Effect of Pulsed Electron Beam Treatment and Hydrogen on Properties of Zirconium Alloy / E.N. Stepanova, E.V. Berezneeva, A.M. Lider, I.P. Chernov, S.V. Ivanova, N.S. Pushilina // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 302. – P. 66–71.
225. Guan, Q.F. Nanocrystalline and amorphous surface structure of 0.45%C steel produced by high current pulsed electron beam / Q.F. Guan, P.L. Yang, H. Zou, G.T. Zou // Journal of Materials Science. – 2006. – Т. 41, № 2. – P. 479–483.
226. Liu, Y.J. 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, W.T. Hou, Y.L. Hao // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 113. – P. 56–67.
227. Algardh, J.K. Thickness dependency of mechanical properties for thin-walled titanium parts manufactured by Electron Beam Melting (EBM)® / J.K. Algardh, T. Horn, H. West, R. Aman, A. Snis, H. Engqvist, J. Lausmaa // Additive Manufacturing. – 2016. – Vol. 12. – P. 45–50.
228. Herzog, D. Additive manufacturing of metals / D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 117. – P. 371–392.
229. Hrabe, N., Fatigue properties of a titanium alloy (Ti–6Al–4V) fabricated via electron beam melting (EBM): Effects of internal defects and residual stress / N. Hrabe, T. Gnäupel-Herold, T. Quinn // International Journal of Fatigue. – 2017. – Vol. 94. – P. 202–210.
230. Wang, P. Spatial and geometrical-based characterization of microstructure and microhardness for an electron beam melted Ti–6Al–4V component / P. Wang, M.L. Sharon, N.X. Tan, J. Wei // Materials & Design. – 2016. – Vol. 95. – P. 287–295.
231. Lu, S.L. Massive transformation in Ti–6Al–4V additively manufactured by selective electron beam melting / S.L. Lu, Ma Qian, H.P. Tang, D.H. StJohn // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 104. – P. 303–311.
232. Guo, C. Effects of scanning parameters on material deposition during Electron Beam Selective Melting of Ti-6Al-4V powder / W. Ge, F. Lin // Journal of Materials Processing Technology. – 2015. – Vol. 217. – P. 148–157.
233. Пушилина, Н.С. Исследование модификации поверхности циркониевого сплава импульсным электронным пучком: дисс.... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Н.С. Пушилина. – Томск, 2011. – 107 с.
234. Zuzek, E. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system / E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1990. – Vol. 11, № 4. – P. 385–395.

235. Kudiiarov, V.N. Development of Stand for Testing Electrochemical Permeation (STEP) of Hydrogen through Metal Foils / V.N. Kudiiarov, N.S. Pushilina, S.Y. Harchenko // *Advanced Materials Research*. Trans Tech Publications, 2015. – T. 1085. – C. 224–228.
236. McBreen, J. Method for Determination of the Permeation Rate of Hydrogen Through Metal Membranes / J. McBreen, L. Nonis, W.A. Beck // *Journal of The Electrochemical Society*. The Electrochemical Society, 1966. – Vol. 113, № 11. – P. 1218.
237. Lider, A.M. Influence of surface structure on hydrogen interaction with Zr–1Nb alloy / N.S. Pushilina, V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, A.D. Teresov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015 – Vol. 645, Supplement 1. – P. 476–479.
238. Lider, A.M. Structure and properties of zirconium alloy after modification by pulse ion beam / E.V. Berezneeva, N.S. Pushilina, D.V. Berezneev, I.P. Chernov, A.M. Lider, M. Kreoning // *2013 International Conference on Mechanical Engineering and Materials, ICMEM 2013, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2013*. – Vol. 302. – P. 82–85.
239. Brandt, W. Positron implantation-profile effects in solids / W. Brandt, R. Paulin // *Physical Review B*. American Physical Society, 1977. – Vol. 15, № 5. – P. 2511–2518.
240. Chowdhury, P.S. Post irradiated microstructural characterization of Zr–1Nb alloy by X-ray diffraction technique and positron annihilation spectroscopy / P.S. Chowdhury, P. Mukherjee, N. Gayathri et al. // *Bulletin of Materials Science*. – 2011. – Vol. 34, № 3. – P. 507–513.
241. Hatakeyama, M. 3D-AP and positron annihilation study of precipitation behavior in Cu–Cr–Zr alloy / M. Hatakeyama, J. Yang, Y. Nagai, T. Toyama, M. Hasegawa, M. Eldrup // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 386–388. – P. 852–855.
242. Kuriplach, J. Comparison of Grain Boundary Structure in Metals and Semiconductors as Probed by Positrons // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125, № 3. – P. 722–725.
243. Mulki, S. Study on secondary phase precipitate behavior in Zircaloy-2 by positron annihilation spectroscopy / S. Mulki, P.K. Pujari; D. Srivastava, I. Samajdar, G.K. Dey, S Sharma // *Physica status solidi (c)*. – 2009. – Vol. 6, № 11. – P. 2370–2372.
244. Pogrebnyak, A.D. The Formation of a Defect Structure in a Near Surface α -Fe Layer After High Power Ion Beam Exposure / A.D. Pogrebnyak, Yu P. Sharkeev, N.A. Makhmudov, G.V. Pushkareva // *Physica Status Solidi (a)*. WILEY-VCH Verlag, 1991. – Vol. 123, № 1. – P. 119–130.
245. Pogrebnyak, A.D. Relation of mechanical and frictional properties to defects in high power ion beam irradiated α -Fe / A.D. Pogrebnyak, Yu.P. Sharkeev, D.V. Lychaghin, N.A. Makhmudov, G.V. Pushkareva, V.N. Kolodii // *Physics Letters A*. – 1989. – Vol. 141, № 3–4. – P. 204–206.

246. Lavrent'yev, V.I. Evolution of vacancy defects in the surface layers of a metal irradiated with a pulsed electron beam / V.I. Lavrent'yev, A.D. Pogrebnyak, R. Sandrik // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. Nauka/Interperiodica, 1997. – Vol. 65, № 8. – P. 651–655.
247. Lavrent'ev V.I. Observation of carbon segregation and evolution of vacancy defects in a surface layer of iron exposed to a low-energy high-current electron beam / V.I. Lavrent'ev et al. // Technical Physics Letters. Nauka/Interperiodica, 1998. – Vol. 24, № 5. – P. 334–337.
248. Pogrebnyak, A.D. Surface and near surface structure and composition of high-dose implanted and electron beam annealed single crystal copper / A.D. Pogrebnyak, S.M. Duvanov, A. D. Mikhailov, V. I. Lavrentiev, V.V. Stayko, A.V. Markov, Yu.F. Ivanov, V. P. Rotstein, D.I. Proskurovsky // Surface and Coatings Technology. – 1997. – Vol. 89, № 1-2. – P. 90–96.
249. Pogrebnyak, A.D. Modification of Metal Surface Layer Properties Using Pulsed Electron Beams / A.D. Pogrebnyak, D.I. Proskurovskii // Physica Status Solidi (a). WILEY-VCH Verlag, 1994. – Vol. 145, № 1. – P. 9–49.
250. Zecca, A. Modification of the α -Fe surface using a low energy high current electron beam / A. Zecca et al. // Physics Letters A. North-Holland, 1993. – Vol. 175. – P. 433–440.
251. Proskurovsky, D.I. Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials / D.I. Proskurovsky, V.P. Rotshtein, G.E. Ozur, A.B. Markov // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. American Vacuum Society, 1998. – Vol. T. 16, № 4. – P. 2480.
252. Rotshtein, V.P. Surface Modification and Alloying of Aluminum and Titanium Alloys with Low-Energy, High-Current Electron Beams / V.P. Rotshtein, V.A. Shulov // Journal of Metallurgy. Hindawi Publishing Corporation, 2011. – Vol. 2011. – P. 1–15.
253. Ротштейн, В.П. Поверхностная модификация и легирование металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками / В.П. Ротштейн, А.Б. Марков // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 1997. – № 6. – С. 11–19.
254. Иванов, Ю.Ф. Электронно-пучковая модификация закаленной стали / Ю.Ф. Иванов, И.Б. Целленмаер, В.П. Ротштейн, В.Е. Громов // Физическая мезомеханика. – 2006. – Т. 9, № 5. – С. 107–114.
255. Pogrebnyak, A.D. Mixing of Ta-Fe and Mo-Fe systems using a low-energy, high-current electron beam / A.D. Pogrebnyak, O.G. Bakharev, V.V. Sushko, S. Bratushka, A.D. Mikhailov, Yu.F. Ivanov, A.B. Markov, D.I. Proskurovskiy, V.P. Rotstein, A.N. Valyaev // Surface and Coatings Technology. – 1998. – Vol. 99, № 1-2. – P. 98–110.
256. Ротштейн, В.П. Дислокационная структура меди, облученной интенсивным электронным пучком длительностью 10-8 – 10-7 с / В.П. Ротштейн,

- Л.С. Бушнев, Д.И. Проскуровский // Изв. вузов СССР. Физика. – 1975. – №. 2. – С. 130–131.
257. Алексеева, О.К. Аннигиляция позитронов в облученном гидриде циркония / О.К. Алексеева, В.Н. Быков, В.А. Левдик, В.П. Шанторович, Н.Ф. Мирон // Препринт Физико-энергетического института. 1980. – Т. ФЭИ-1037. – 11 с.
258. Валиев, Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Логос Москва, 2000. – 272 с.
259. Niendorf, T. The role of grain size and distribution on the cyclic stability of titanium / T. Niendorf, S.M. Toker, F. Rubitschek, D. Canadinc, H.J. Maier // Scripta Materialia. – 2009. – Vol. 60, № 5. – P. 344–347.
260. Balyanov, A. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti / A. Balyanov, J. Kutnyakova, N.A. Amirkhanova, V.V. Stolyarov, R.Z. Valiev // Scripta Materialia. – 2004. – Vol. 51, № 3. – P. 225–229.
261. Morris, D.G. Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials. Materials. Zurich, Switzerland: Materials Science Foundations / D.G. Morris. – 1998. – Vol. 2. – 100 p.
262. Колобов, Ю.Р. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов., Р.З. Валиев, Г.П. Грабовецкая – Н.: Наука, 2001. – 232 с.
263. Валиев, Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: Академкнига, 2007. – 398 с.
264. Čížek, J. Microstructure Development and Precipitation Effects in Ultra Fine Grained Mg-3Tb-2Nd Alloy Prepared by High Pressure Torsion / J. Čížek et al. // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2008. – Vol. 584-586. – P. 591–596.
265. Čížek, J. Microstructure and Thermal Stability of Ultra Fine Grained Mg-Based Alloys Prepared by High Pressure Torsion / J. Čížek et al. // Materials Science Forum. Trans Tech Publications, 2006. – Vol. 503-504. – P. 149–154.
266. Janeček, M. Microstructure and dislocation density evolutions in MgAlZn alloy processed by severe plastic deformation / M. Janeček et al. // Journal of Materials Science. Springer US, 2012. – Vol. 47, № 22. – P. 7860–7869.
267. Soyama, J. Severely deformed ZK60 + 2.5% Mm alloy for hydrogen storage produced by two different processing routes / J. Soyama et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, № 26. – P. 11284–11292.
268. Chernov, I.P. Hydrogen migration and release in metals and alloys at heating and radiation effects / I.P. Chernov, Yu.I Tyurin, Yu.P Cherdantzev, M Kröning, H. Baumbach // International Journal of Hydrogen Energy. – 1999. – Vol. 24, № 4. – P. 359–362.
269. Chernov, I.P. Hydrogen migration in stainless steel and alloys stimulated by ionizing radiation / I.P. Chernov // Journal of Nuclear Materials. 1996. – Vol. 233–237. – P. 1118–1122.

270. Chernov, I.P. The hydrogen subsystem excitation in a solid by the external influence / I.P. Chernov // *AIP Conference Proceedings*. AIP, 2006. – Vol. 837, № 1. – P. 91–96.
271. Tyurin, Y.I. Excitation of the hydrogen subsystem in metals and alloys by ionizing radiation / Y.I. Tyurin, I.P. Chernov, T.V. Smekalina // *Russian Physics Journal*. 1998. – Vol. 41, № 7. – P. 647–651.
272. Краснов, Д.Н. Стимулированный выход водорода из палладия и титана при термическом и радиационном воздействии / Т.И. Сигфуссон, В.С. Сыпченко, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Н.А. Евтина // *Известия вузов. Физика*. – 2012. – Т. 55, № 11/2. – С. 251–255.
273. Mishin, I.P. Influence of Hydrogenation on Evolution of Submicrocrystalline Structure of Ti–6Al–4V Alloy upon Exposure to Temperature and Stress / I.P. Mishin, G.P. Grabovetskaya, O.V. Zabudchenko // *Russian Physics Journal*. Springer US, 2014. – Vol. 57, № 4. – P. 423–428.
274. Никитенков, Н.Н. Установка для исследования радиационного и термического выделения газов из неорганических материалов / Н. Н. Никитенков, А.М. Хашхаш, И.А. Шулепов, В.Д. Хоружий, Ю.И. Тюрин, И.П. Чернов, Е.Н. Кудрявцева // *Приборы и техника эксперимента*. – 2009. – №. 6. – С. 110–115.
275. Dryzek, J. Positron trapping model in fine grained sample / J. Dryzek // *Acta Physica Polonica. Series A*. 1999. – Vol. 95, № 4. – P. 539–545.
276. Frieze, W.E. Positron trapping model including spatial diffusion of the positron / W.E. Frieze, K.G. Lynn, D.O. Welch // *Physical Review B*. American Physical Society, 1985. – Vol. 31, № 1. – P. 15–19.
277. Oberdorfer, B. Positron trapping model for point defects and grain boundaries in polycrystalline materials / B. Oberdorfer, R. Würschum // *Physical Review B*. American Physical Society, 2009. – Vol. 79, № 18. – P. 184103.
278. Dryzek, J. The solution of the positron diffusion trapping model tested for profiling of defects induced by proton implanted in stainless steel / J. Dryzek, P. Horodek // *Applied Physics A*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. – Vol. 121, № 1. – P. 289–295.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education
"National Research Tomsk Polytechnic University" (ТПУ)
30, Lenin ave., Tomsk, 634050, Russia
Tel. +7-3822-606333, +7-3822-701779,
Fax +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
OKPO National Classification of Enterprises and Organizations:
02059303,
Company Number: 1027000890168,
VAT / KPP (Code of Reason for Registration)
7018007264/701701001, BIC 046902001

Министерство образования и науки 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: +7-3822-563865, e-mail: tpu@tpu.ru, tpu.ru
ОКПО 02059303, ОГРН 1027000890168,
ИНН/КПП 7018007264/701701001, БИК 046902001

№ _____



УТВЕРЖДАЮ

Директор ФТИ ТПУ

О.Ю. Долматов

2017 г.

Акт

внедрения результатов диссертационной работы

Лидера Андрея Марковича

Комиссия в составе:

председатель: профессор кафедры ОФ, д.п.н. Ларионов В.В. члены комиссии: профессор кафедры ОФ, д.ф.-м.н., заслуженный деятель науки РФ Чернов И.П., профессор кафедры ОФ, д.ф.-м.н., Крючков Ю.Ю. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лидера А.М. «ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ «МЕТАЛЛ-ВОДОРОД», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, используются в учебном процессе на кафедре общей физики Томского политехнического университета в методических материалах следующих дисциплин: «Аккумулирующие свойства водорода в металлах и сплавах», «Дефекты в твердых телах и модифицирование материалов», «Специальный физический практикум», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами кафедры.

Председатель комиссии

В.В. Ларионов

Члены комиссии

И.П. Чернов

Ю.Ю. Крючков

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ФАНО РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ
СИЛЬНОТОЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСЭ СО РАН)

просп. Академический, д.2/3,
Томск, 634055
для телеграмм: Томск-55, Разряд
тел. (3822) 491-544, факс (3822) 492-410
e-mail: contact@hcei.tsc.ru
http://www.hcei.tsc.ru



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИСЭ СО РАН,
Академик РАН

Н.А. Ратахин
«17» марта 2017 г.

от 17.03.2017 № 15310-29/121
на _____ от _____

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Лидера А.М. «ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД», представленной на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Представленные в диссертационной работе результаты, посвященные электронно-пучковой модификации поверхности циркониевых сплавов, используются в научно-исследовательских работах лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН при разработке высокоэффективных способов поверхностной обработки поверхности материалов для защиты от проникновения водорода. При выполнении совместных работ с использованием оригинальных методик диагностики структурных изменений, разработанных Лидером А.М., было установлено, что способ импульсной электронно-пучковой обработки сплавов Zr – 1% Nb при плотности энергии до 25 Дж/см², ведёт к измельчению структуры поверхностного слоя и увеличению микротвёрдости без изменения структурно-фазного состояния основного объёма образцов. Основным результатом, который представляет как научный интерес, так и практическую значимость, является повышение стойкости циркониевых сплавов по отношению к их насыщению водородом.

Этот результат важен для газирования поверхности изделий из циркониевых сплавов, что и используется в нашей лаборатории.

Заведующий лабораторией
плазменной эмиссионной
электроники, д.т.н.

Н.Н. Коваль

ПРИЛОЖЕНИЕ В



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

г. Салиная, 2, г. Томск, 634003, телефон (3822) 65-32-61, факс (3822) 65-24-22, e-mail: can@tauob.ru
ОКПО 02068295, ОГРН 1027000882986 ИНН/КПП 7020000080/701701001

№ _____
На _____ от _____



Акт

внедрения результатов диссертационной работы
Лидера Андрея Марковича

Комиссия в составе:

Председатель – заведующий кафедрой ПМиМ, профессор, д.т.н. Волокитин Г.Г., члены комиссии: профессор кафедры ПМиМ, д.ф.-м.н., Клопотов А.А., профессор кафедры ПМиМ д.т.н. Скрипникова Н.К. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Лидера А.М. «ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В СИСТЕМАХ "МЕТАЛЛ-ВОДОРОД"», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, используются в учебном процессе на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета в методических материалах следующих дисциплин: «Нанотехнология и наноматериалы» и «Технология композиционных материалов и сварка», а также при выполнении магистерских диссертаций и курсовых проектов студентами кафедры ПМиМ.

Председатель комиссии,
заведующий кафедрой, д.т.н.

Г.Г. Волокитин

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО



«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА» (АО «ВНИИНМ»)

123060, Москва, а/я 309, АО «ВНИИНМ»; Телеграф: 123060, Москва, «ПЕРЕКАТ»; Телефакс: 111674, Москва, «ДНВО»; Телефон: 8 (499) 190-4994.
Факс: 8 (499) 196-4168, 8 (495) 742-5721. <http://www.vniinm.ru> E-mail: post@vniinm.ru
ОКПО 07625329, ОГРН 5087746697198, ИНН/ОГРН 7734598490/773401001

24.03.17 № Ф-20/345

На № _____ от _____

[Об использовании результатов
диссертационной работы]

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального
директора

Новиков В.В.



Акт

Об использовании результатов диссертационной работы Лидера Андрея Марковича «Позитронная спектроскопия микроструктурных изменений в системах металл-водород», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.11.13 – приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий.

Представленные в диссертационной работе результаты по изучению взаимодействия водорода с циркониевым сплавом Э110, а так же по влиянию водорода на дефектную структуру указанного сплава используются в работе подразделений АО «ВНИИНМ» при исследовании процессов водородного охрупчивания и замедленного гидридного растрескивания сплавов на основе циркония. Предложенные в работе способ и параметры наводороживания циркониевых сплавов используются при подготовке экспериментальных образцов оболочечных труб циркониевых сплавов с различными концентрациями водорода и его различным распределением для проведения механических испытаний в обоснование проектных критериев работоспособности твэлов водо-водяных реакторов в режимах нарушения нормальных условий эксплуатации топлива.

Основанием для проведения работ являлись:

Договор № 300-3/345-57-2014 ОАО «ТВЭЛ» с ОАО «ВНИИНМ».

Договор № 345-57/2-2014 от 03.09.2014 ОАО «ВНИИНМ» с НИ ТПУ.

Программа НИОКР в обоснование повышения технико-экономических характеристик ядерного топлива для действующих, строящихся и перспективных атомных электростанций п.2.7 «Ядерное топливо и эффективные топливные циклы АЭС в период 2012-2016 гг. и на перспективу до 2020 г.»

Полученные результаты и зависимости были использованы при подготовке отчета о НИР по договору АО «ВНИИНМ» с АО «ТВЭЛ» №300-3/345-57-2014 (инв. № 12243) для экспериментального обоснования критерия по предельной концентрации водорода для оболочек твэлов из сплава Э110опт на основе губки.

Представленные в диссертационной работе результаты были доложены совместно с сотрудниками АО ВНИИНМ на 15-ом международном симпозиуме Metal-Hydrogen Systems (MH2016), а также на 10-ой Международной школе молодых ученых и специалистов имени А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM'15). Полученные результаты были высоко оценены международным научным сообществом и специалистами в области взаимодействия водорода с материалами.

Главный научный сотрудник
отдела разработки циркониевых материалов,

д-р техн. наук

 А.В. Никулина