

на правах рукописи



Лидер Андрей Маркович

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

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Томск – 2017

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

Научный
консультант
Официальные
оппоненты:

Тюрин Юрий Иванович

доктор физико-математических наук, профессор

Грабовецкая Галина Петровна

доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, ведущий научный сотрудник лаборатории физического материаловедения

Смирнов Александр Николаевич

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», г. Кемерово, профессор кафедры технологии машиностроения

Степанов Сергей Всеволодович

доктор физико-математических наук, ФГБУ «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, начальник лаборатории физической химии

Ведущая
организация:

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», г. Нижний Новгород

Защита состоится «31» октября 2017 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д.212.269.09 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/916/worklist>

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д.212.269.09, к. т. н., доцент

Е.А. Шевелева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

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 объёму 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.

Во многих работах доказана 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 сильнооточным 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 сильнооточного 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой 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.

Во **второй главе** определены перспективные методы для осуществления неразрушающего контроля конструкционных материалов, подверженных наводороживанию: измерение электросопротивления, термоэдс, а также скорости затухания рэлеевской акустической волны. Представлены зависимости относительного изменения термоэдс и электросопротивления, скорости затухания рэлеевской волны от содержания водорода в титане ВТ1-0. Зависимости имеют сложный характер с множеством точек перегиба, которые обусловлены концентрационно-зависимыми микроструктурными изменениями. Показано, что для анализа микроструктурных изменений, оказывающих влияние на скорость распространения ультразвуковой волны, относительных изменений термоэдс и электросопротивления необходимо проведение комплексного исследования с использованием методов позитронной спектроскопии для определения типов и концентрации формирующихся в зависимости от содержания водорода дефектов.

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

- операционное временное разрешение 236 ± 5 пс;
- средняя скорость счета $\sim 100 \pm 20$ соб./с.

Достигнутое временное разрешение 236 ± 5 пс позволяет проводить исследования дефектной структуры систем «металл-водород», однако в этом случае невозможно разделить вклад от аннигиляции позитронов, захваченных дефектами с близкими временами жизни, например, дислокаций и водород-вакансионных комплексов.

Комплекс позитронной спектроскопии на основе двух функциональных модулей: анализа временного распределения аннигиляции позитронов (временное разрешение 242 ± 2 пс, скорость счета 110 соб./с.) и доплеровского уширения аннигиляционной линии (энергетическое разрешение $0,95 \pm 0,01$ кэВ, скорость счета 320 соб./с.), выполненный в полностью цифровом варианте,

был существенным образом модернизирован. 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 ход триггера дигитайзера. Таким образом, дигитайзер осуществляет дальнейшую обработку только «полезных» сигналов. Недостаток таких систем заключается в том, что для предварительной селекции требуются 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 увеличивает стоимость комплекса и затрудняет его настройку, однако позволяет существенно улучшить его характеристики. Цифровой спектрометрический комплекс позитронной спектроскопии с использованием систем внешней синхронизации, разработанных на основе аналоговых приборов, можно отнести к категории гибридных, поскольку в данном случае используются достоинства как цифрового, так и аналогового подходов.

Для реализации системы ВС для модуля спектрометрии по времени жизни позитронов были 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). 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. 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.

Проведена настройка и оптимизация цифрового комплекса позитронной спектроскопии с системой внешней синхронизации на основе модулей спектрометрии по времени жизни позитронов и совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии. Для определения операционного временного разрешения модуля временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) и

оценки корректности проводимых измерений были подготовлены калибровочные образцы (Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Pb), в которых достаточно хорошо изучено время жизни позитронов теоретическими и экспериментальными методами. Материалы были подвергнуты рекристаллизационному отжигу для удаления дефектов и снятия внутренних напряжений. Спектры временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов набирались одновременно, в качестве источника позитронов был использован изотоп ^{44}Ti с максимальной энергией позитронов 1,47 МэВ и активностью 0,91 МБк.

Обработка временных спектров со статистикой $(1 \div 3) \cdot 10^6$ осуществлялась с помощью специализированного программного обеспечения. Временной спектр представляет собой свертку функции разрешения спектрометра и суперпозиции экспоненциальных составляющих. Для анализа использовались четыре временные компоненты $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ и соответствующие им интенсивности I_1, I_2, I_3, I_4 .

В цифровых спектрометрах нет разделения на детекторы «старт» и «стоп», характерного для аналоговых спектрометров, поэтому программное обеспечение работает в двух режимах: прямой (детектор 1 – «старт», детектор 2 – «стоп») и обратный (детектор 1 – «стоп», детектор 2 – «старт»). Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в различных материалах представлены на рисунке 1.

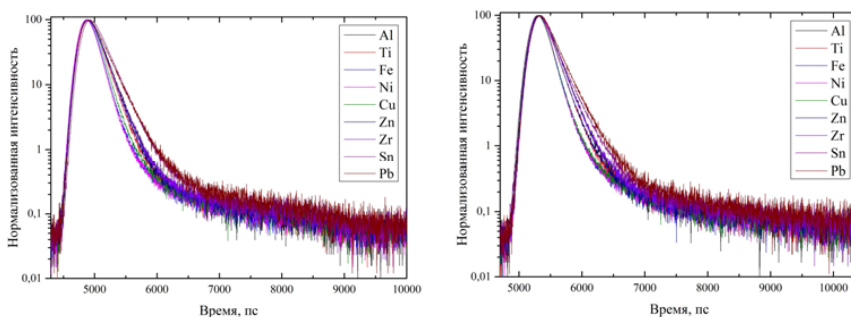


Рисунок 1. Спектры временного распределения аннигиляции позитронов в различных материалах в прямом (слева) и обратном режимах (справа)

Результаты обработки временных спектров представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1. Временные компоненты аннигиляции позитронов при различных режимах работы спектрометра

Материал	Режим				Теор. время жизни, ± 1 пс
	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 2. Значения временных компонент аннигиляции позитронов в источнике для различных режимов работы спектрометра (τ_1 , τ_2 , τ_3 в пс, I_1 , I_2 , I_3 в %)

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

Таблица 3. Значения компонент временного разрешения для режимов работы спектрометра (FWHM1, FWHM2, FWHM в пс)

Материал	Режим							
	Прямой				Обратный			
	FWHM1	FWHM2	Инт-ть, %	FWHM	FWHM1	FWHM2	Инт-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 %. Определены компоненты аннигиляции позитронов в источнике для прямого и обратного режимов работы спектрометра, 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.

Модернизация и настройка модуля спектрометрии по времени жизни позитронов позволили повысить временное разрешение на 70 %, среднее временное разрешение с использованием 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.

Для модуля спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии характерно существенное снижение скорости счета с 320 до 30 соб./с. при использовании режима совпадений. Для набора спектра 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 (СДУАЛ) были использованы два одноканальных анализатора импульсов модели Fast ComTech SCA 103, два формирующих усилителя псевдо-гауссовой формы импульсов и схема совпадений модели Canberra 2040. 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). Модифицированный сигнал поступает на ОКА для предварительной амплитудной селекции. Уровень нижнего порога дискриминации соответствует гамма квантам с энергией $E_{\text{low}} = 480$ кэВ, уровень верхнего порога дискриминации соответствует гамма квантам с энергией $E_{\text{up}} = 540$ 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.

Проведена оптимизация геометрии эксперимента. Схема опыта представлена на рисунке 2.

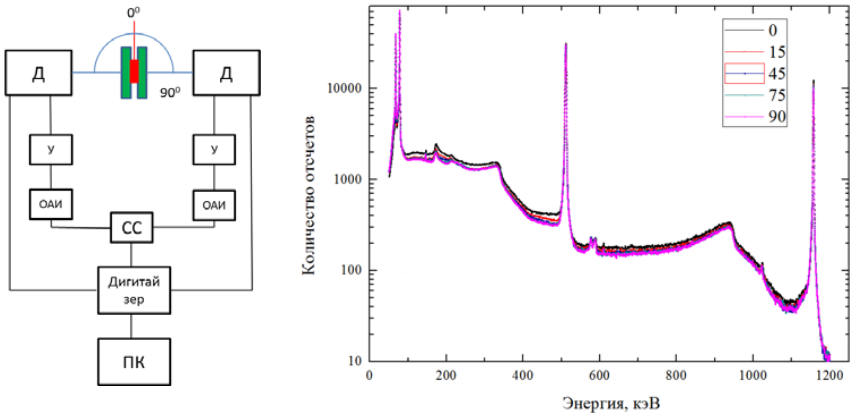


Рисунок 2. Схема модуля СДУАЛ (слева), где Д – детектор, У–усилитель, ОАИ – одноканальный анализатор импульсов, СС – система совпадений. Энергетический спектр распада ^{44}Ti детектора E_1 в зависимости от угла между источником и осью детектора (справа)

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 2, 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 2). Применение циркониевого фильтра позволило существенным образом повысить количество полезных событий в спектрах (с 45 до 70 %). Далее проведена оптимизация скорости набора спектров модуля СДУАЛ в зависимости от расстояния между детекторами. Расстояние между детекторами изменялось от 10 до 20 см. Результаты представлены на рисунке 3.

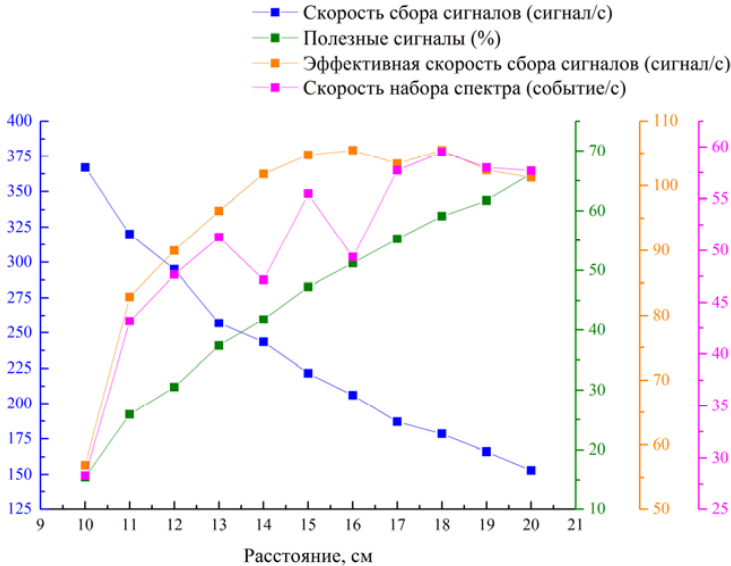


Рисунок 3. Зависимость параметров сбора сигналов модуля СДУАЛ от расстояния между детекторами

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.

Для анализа спектров импульсного распределения аннигиляции позитронов используются относительные кривые, т.е. кривые отношения спектров исследуемых образцов к спектру референсного образца (обычно эталонного или бездефектного), 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. 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 $20 \times 10^{-3} m_0 c$ происходит аннигиляция с остоными электронами, область импульсов свыше $20 \times 10^{-3} m_0 c$ называется высокоимпульсной частью, она характеризует химическое окружение в месте аннигиляции.

На рисунке 4 представлены относительные кривые к Al для всех калибровочных образцов (Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Sn, Pb).

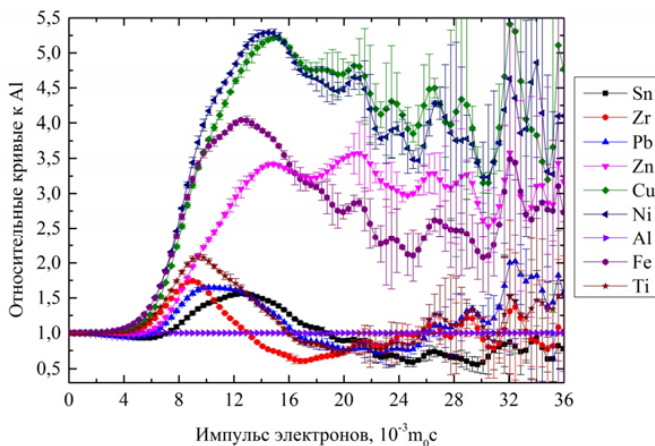


Рисунок 4. Относительные кривые к Al импульсного распределения аннигиляции позитронов для разных химических элементов

Полученное импульсное распределение хорошо согласуется с литературными данными. 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 уменьшении разрешения на 18 % по сравнению с первоначальной конфигурацией. Применение системы внешней синхронизации импульсов для модулей ВРАП и СДУАЛ, а также последующие настройки и оптимизация позволили достичь следующих технических характеристик комплекса с использованием изотопа ^{44}Ti 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.

В **четвертой главе** приведены результаты применения разработанных спектрометров и спектрометрических комплексов для изучения влияния параметров газофазного гидрирования, а также высокотемпературного вакуумного отжига на дефектную структуру системы титан-водород.

Полученные данные о временном и импульсном распределении аннигиляции позитронов в титане ВТ1-0 с различным содержанием водорода представлены на рисунках 5, 6. Концентрация, соответствующая фазовой границе между α -фазой и $(\alpha+\beta)$ -фазой в Н-Тi системе при температуре наводороживания (597°C), составляет 0,172 масс.%, для фазовой границы между $(\alpha+\beta)$ -фазой и β -фазой концентрация равна 0,590 масс.%.

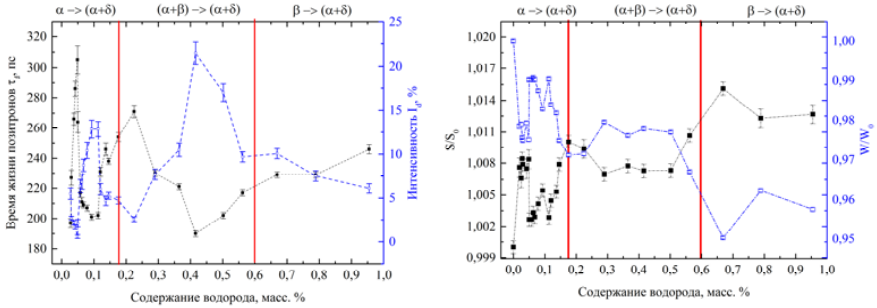


Рисунок 5. Зависимость временной компоненты τ_d и ее интенсивности I_d (слева), а также относительных изменений параметров ДУАЛ S/S_0 и W/W_0 от содержания водорода в титане VT1-0, где S_0 и W_0 параметры формы ДУАЛ до насыщения водородом, а S и W после (справа)

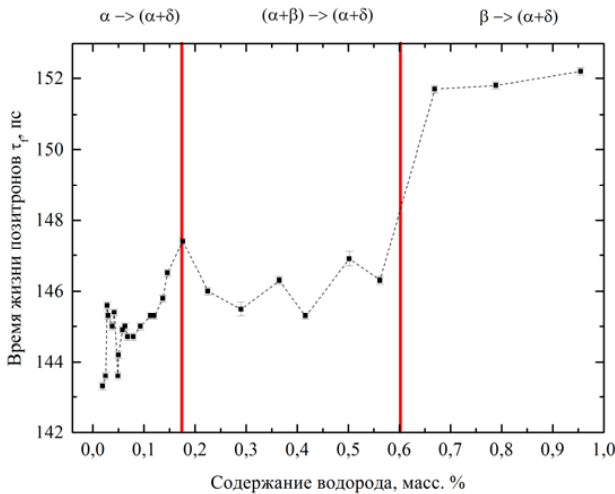


Рисунок 6. Зависимость временной компоненты τ_f от содержания водорода

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. 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.

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 остовных 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, можно предположить, что образование водород-вакансионных комплексов сопровождается интенсивным образованием дислокаций.

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 , что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (РСА).

На рисунке 7 представлены рентгенограммы образцов титана ВТ1-0 с различным содержанием водорода. При комнатной температуре все исследованные образцы характеризовались наличием α -фазы титана, обладающей гексагональной плотноупакованной решеткой. Однако при содержании водорода выше 0,955 масс. % на рентгеновских картинах также появляются рефлексы δ -гидрида. При этом распределение интенсивностей рефлексов от различных кристаллических плоскостей значительно изменяется при различных концентрациях водорода. По полученным рентгенограммам для α -фазы титана были рассчитаны параметры решетки, величины микродеформаций, вызванные наличием напряжений второго рода, и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР).

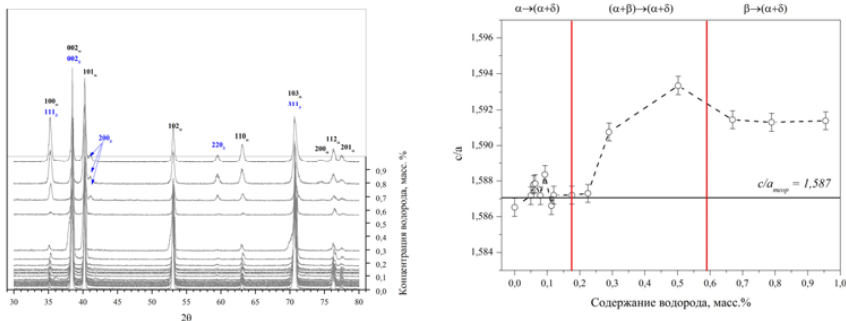


Рисунок 7. Рентгенограммы, полученные на образцах из титана ВТ1-0 с различным содержанием водорода (слева). Зависимость соотношения параметров решетки c/a от содержания водорода в титане ВТ1-0 (справа)

Расчет параметров решетки образцов титана ВТ1-0 показал, что в области концентраций водорода, соответствующих α -фазе в Н-Тi системе, соотношение c/a меняется незначительно, 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 уменьшением 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. %).

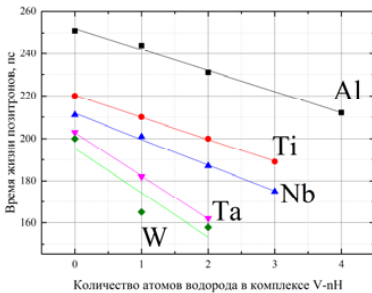
Характер изменения величин микродеформаций, вызванных наличием микронапряжений второго рода ε^{II} , схож с характером изменения соотношения c/a . Аналогично в области, соответствующей α -фазе системы Н-Тi, наблюдается нелинейное периодическое изменение ε^{II} , а при приближении к фазовой границе значение 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_{I} , изменение которой также связано с накоплением дислокаций.

Для определения структуры, расчета размера и концентрации водород-вакансионных комплексов разработана оригинальная методика, основанная на полуэмпирическом методе определения размера дефектов и двухкомпонентной

модели захвата позитронов. Поэтапно рассмотрим ее применение на примере системы титан-водород. Реализация методики включала следующие стадии:

1. Анализ временного и импульсного распределений аннигиляции позитронов (рисунки 5, 6) 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).
2. Определение структуры водород-вакансионных комплексов.

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 этого, 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 через сопоставление с данными изменения времени жизни позитронов от количества атомов водорода, связанных с вакансией, для других металлов (рисунок 8).



Уравнение		y = a + b*x		
		Значение	Станд. откл.	Индекс корреляции
Al	a	252	1,34164	0,98978
	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 8. Зависимость значения времени жизни позитронов от количества атомов водорода, связанных с вакансией, для различных металлов

На основании данных графика приходим к выводу, что при малом количестве атомов водорода ($n < 4$) зависимость практически линейна для всех металлов. Угловой коэффициент k уравнения прямой для титана сопоставим со значениями, полученными для Al, Nb, Ta и W, можно заключить, что количество атомов водорода, связанных с вакансией, для титана определено корректно. При увеличении Z , угловой коэффициент экспоненциально возрастает, это свидетельствует о том, что в тяжелых металлах снижение времени жизни позитронов в простых комплексах V-nH в зависимости от n происходит более интенсивно.

Точное определение структуры сложных комплексов типа $mV-nH$ является сложной задачей, однако их структуру можно оценить, используя следующие сопоставления. Согласно данным научных исследований, наиболее энергетически выгодная конфигурация водород-вакансионных комплексов $V-2H$, при этом указанные комплексы могут рекомбинировать с образованием более сложных $2V-4H$. Учитывая это и уже определенные дефекты, можно предположить, что сложные комплексы типа $mV-nH$ будут иметь $1 < m < 4$, а $1 < n < 6$. Исходя из вышесказанного и принимая во внимание литературные данные для Fe и W, были определены следующие водород-вакансионные комплексы: $\tau_{2V-2H} = 246 \pm 5$ 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 моновакансиями μ_{1V} для металлов примерно равен $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, а для небольших вакансионных комплексов ($m < 10$) коэффициент захвата μ_{mV} прямо пропорционален количеству вакансий m в данном кластере. Таким образом, 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:

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

где r_V – радиус моновакансии, а r_{mV-nH} – эффективный радиус водород-вакансионных комплексов. Для определения эффективного радиуса водород-вакансионных комплексов используется полуэмпирическая модель, предложенная Графутиным В.И. и Прокопьевым Е.П. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. 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

Полученные значения сопоставимы с результатами расчетов по методу атомной суперпозиции (ATSUP), отметим, что при малых размерах вакансионных комплексов ($m \leq 5$) сходимость данных удовлетворительная и не превышает 15 %.

В диапазоне концентраций ($0,028 \div 0,049$) 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. Сравнивая полученные значения с результатами расчетов, делаем вывод, что в указанном диапазоне концентраций формируются вакансии и вакансионные комплексы, объединяющие до 4 моновакансий. Результаты расчета размера и коэффициента захвата позитронов водород-вакансионными комплексами представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты расчета размера и коэффициента захвата позитронов 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. 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:

$$C_{1V} = \frac{k_{1V}}{\mu_{1V}},$$

$$C_{mV} = \frac{k_{mV}}{\mu_{mV}},$$

$$C_{V-nH} = \frac{k_{V-nH}}{\mu_{V-nH}},$$

$$C_{mV-nH} = \frac{k_{mV-nH}}{\mu_{mV-nH}},$$

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. Скорости захвата позитрона для каждого типа дефектов определяются при разложении спектров времени жизни позитронов.

Результаты расчета концентраций дефектов в титане BT1-0 с различным содержанием водорода представлены на рисунке 9.

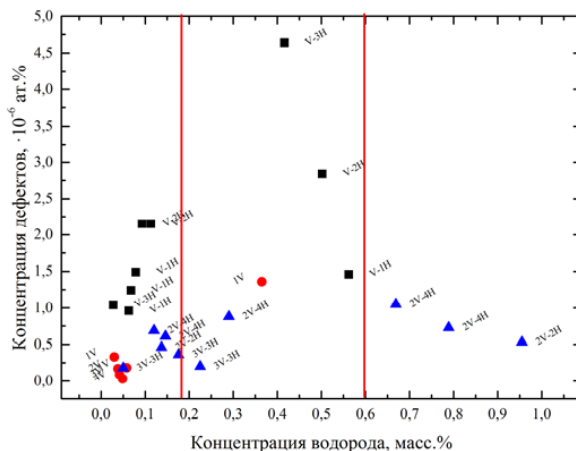


Рисунок 9. Зависимость концентрации вакансионных и водород-вакансионных комплексов в титане ВТ1-0 от содержания водорода

В **пятой главе** представлены результаты позитронного контроля структуры циркониевого сплава Zr-1Nb при облучении импульсным электронным пучком и последующем наводороживании. Эффективным методом модифицирования свойств металлов и сплавов является обработка сильноточным импульсным электронным пучком (ИЭП). 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. В сплаве Zr-1Nb указанные изменения приводят к существенному снижению (в 2–3 раза) количества водорода, проникающего в объём сплава. Однако остается открытым вопрос влияния параметров обработки поверхности низкоэнергетическим сильноточным импульсным электронным пучком на накопление водорода и дефектов в циркониевом сплаве Zr-1Nb.

Облучение образцов осуществлялось на установке «Соло» Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск), при плотности энергии от 5 до 25 Дж/см², количество импульсов облучения изменялось от 1 до 3, длительность каждого импульса 50 мкс.

Наводороживание осуществлялось из газовой среды на установке Gas Reaction Controller при температуре 350°C и давлении 2 атм. до концентрации 0,05 масс.%. Абсолютное содержание водорода в пробах измерялось на установке LECO RHEN 602 методом плавления в среде инертного газа. Структурно фазовое состояние исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 10) и рентгеноструктурного анализа (рисунок 11).

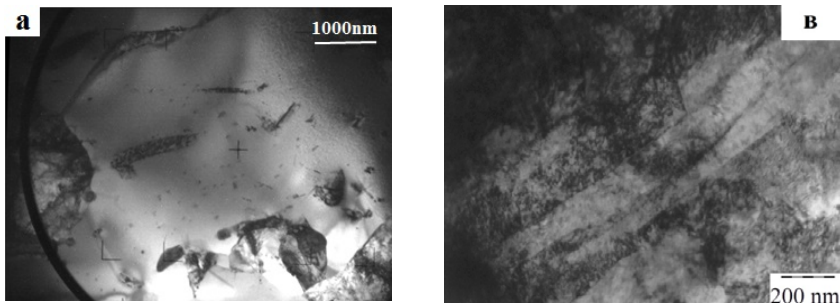


Рисунок 10. ПЭМ исходного образца (а) и после модифицирования ИЭП при 25 Дж/см² (б)

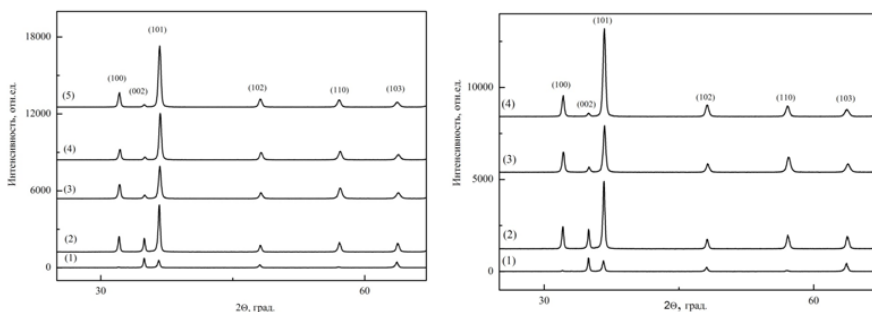


Рисунок 11. Рентгенограммы циркониевого сплава до и после модифицирования ИЭП в зависимости: от плотности энергии пучка (E_s): 1 – без обработки, 2 – $E_s = 5$ Дж/см², 3 – $E_s = 10$ Дж/см², 4 – $E_s = 18$ Дж/см², 5 – $E_s = 25$ Дж/см² (слева), от числа импульсов воздействия (справа): 1 – без обработки, 2 – 1 импульс, 3 – 2 импульса, 4 – 3 импульса

Уширение рефлексов вместе с наличием тонких пластин (рисунок 10) 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. Кроме того, РСА показал уменьшение параметров решетки и размеров кристаллитов облученных образцов, а также увеличение микронапряжений. В облученных образцах при изменении количества импульсов от 1 до 3 наблюдается существенное (более чем в 5 раз) уменьшение размеров блоков когерентного рассеяния за счет диспергирования структуры. Импульсное воздействие и последующая высокоскоростная закалка представляют собой двойную фазовую перекристаллизацию в условиях, очень далеких от равновесия, при которых неизбежно возникают большие внутренние напряжения. Изменение плотности энергии в пучке также приводит к уменьшению параметров решетки и областям

когерентного рассеяния образцов. При этом уровень водорода в сплаве Zr-1Nb до и после модифицирования практически не изменяется. Согласно данным, полученным методом плавления в аргоне, содержание водорода в исходном сплаве составило 0,00102 масс %, после облучения ИЭП – 0,0018 масс. %.

Для исследования эволюции дефектной структуры сплава Zr-1Nb при облучении ИЭП и наводороживании проведено исследование временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов. 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. Для образцов в состоянии поставки помимо компоненты 163 ± 1 пс наблюдается интенсивная ($\sim 37\%$) долгоживущая компонента с 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 трехкомпонентная модель захвата, при обработке спектров были зафиксированы временные компоненты $\tau_2 = 200$ пс и $\tau_3 = 230$ пс, данные значения времени жизни соответствуют аннигиляции позитронов, захваченных дислокациями и моновакансиями для циркония, 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.

Зависимости изменения аннигиляционных характеристик от параметров облучения и наводороживания представлены на рисунках 12-15.

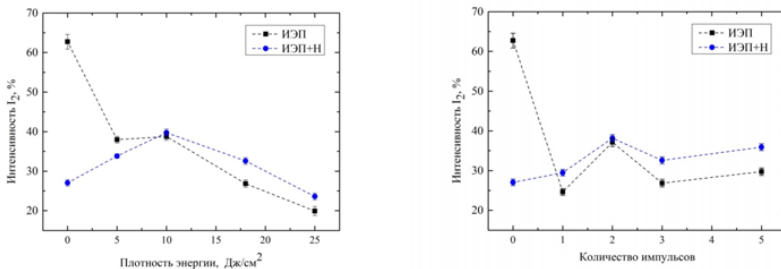


Рисунок 12. Зависимость интенсивности компоненты I_2 от плотности энергии (слева) и количества импульсов (справа) облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом

После облучения импульсным электронным пучком в спектрах также 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, 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.

Долгоживущая компонента $\tau_2 = 200 \pm 5$ пс может соответствовать различным состояниям: дефектам вакансионного типа, дислокациям, границам зерен, а также выделениям вторичной фазы β -Nb, что существенно затрудняет интерпретацию полученных данных. Проанализировав работы Ротштейна В.П., Погребняка А.Д., Проскуровского Д.И., Chowdhury P.S., Mukherjee P., приходим к выводу, что преобладающим типом дефектов в металлических материалах после облучения импульсным электронным пучком являются дислокации, кроме того, присутствует большое количество моновакансий и дивакансий.

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.

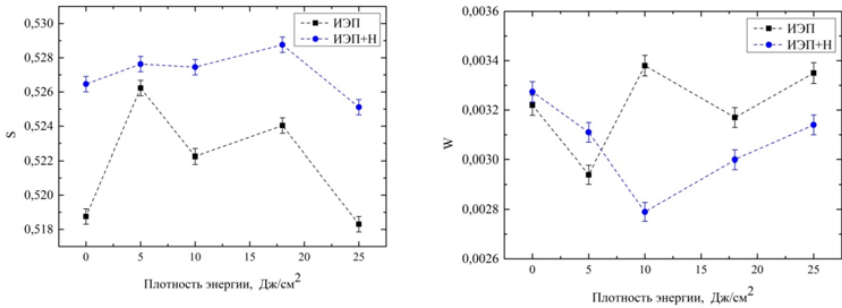


Рисунок 13. Зависимость S параметра (слева) и W параметра (справа) от плотности энергии облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом

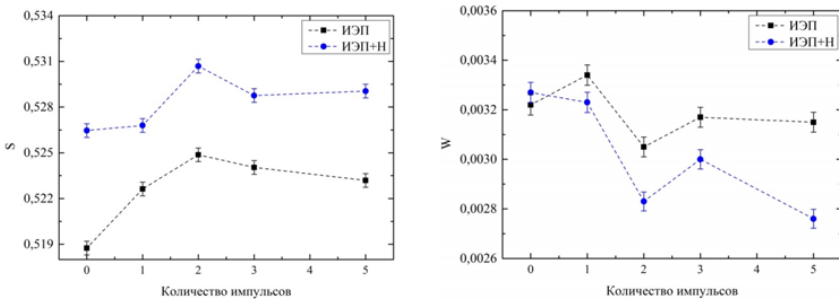


Рисунок 14. Зависимость S параметра (слева) и W параметра (справа) от количества импульсов облучения импульсным электронным пучком до и после насыщения водородом

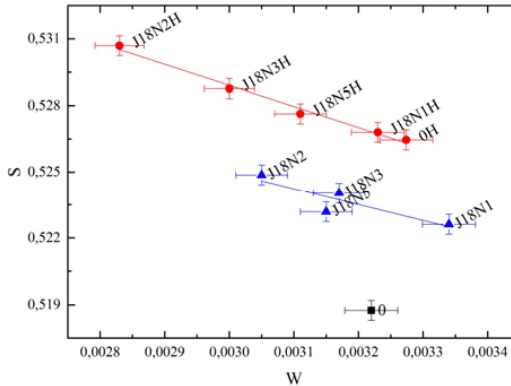


Рисунок 15. Зависимость S от W параметра после облучения импульсным электронным пучком и наводороживани

В образцах после облучения ИЭП по сравнению с исходными образцами наблюдается увеличение вклада от аннигиляции позитронов, захваченных дефектами, имеющими избыточный свободный объем, что, связано с коалесценцией вакансий и междоузельных атомов и формированием дислокаций.

Наводороживание оказывает существенное влияние на дефектную структуру циркониевого сплава Zr-1Nb после облучения ИЭП. При этом значение временной компоненты $\tau_2 = 200 \pm 5$ пс не изменяется, а интенсивность данной компоненты увеличивается на $\sim 5\%$ для всех режимов облучения, кроме $E_s = 5$ Дж/см², где интенсивность данной компоненты снижается на $\sim 4\%$. Снижение интенсивности долгоживущей компоненты также наблюдается для исходных образцов, интенсивность уменьшается практически в два раза, что, по-видимому, обусловлено интенсивным образованием гидридов после наводороживания. Время жизни позитронов в дигидриде циркония ZrH₂ составляет $\sim 180 \pm 5$ пс, 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, объемное содержание фазы ZrH₂ 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 снижении W (аннигиляция на основных электронах) параметра, что свидетельствует об интенсивном образовании дефектов вакансионного типа. Для образцов, облученных ИЭП, наблюдается параллельное «скольжение» линии графического представления R параметра как функции $S=f(W)$ в область высоких значений

С параметра, 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.

В шестой главе с помощью разработанного цифрового комплекса позитронной спектроскопии осуществлен контроль дефектной структуры в титановом сплаве Ti-6Al-4V в мелкозернистом (МЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях после наводороживания и последующего облучения электронным пучком.

Известно, что значительно повысить уровень прочностных характеристик и обеспечить создание комплекса свойств, требуемых для работы в определенных условиях, возможно путем формирования в металлах и сплавах УМЗ состояний. Основой большинства методик подобной объемной модификации 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.

В то же время, известно, что с уменьшением размера зерен растет скорость поглощения водорода металлическими материалами. Водород, поглощаемый в процессе эксплуатации, активно взаимодействует с деформационными дефектами, образуя выделения в виде хрупкой гидридной фазы. Образование гидридов в УМЗ структуре и ее устойчивость к водородной хрупкости в различных условиях эксплуатации будет зависеть от типа и количества тех или иных дефектов в материале.

Негативное влияние водорода на свойства материалов вызывает необходимость разработки методик его удаления. Одним из методов удаления водорода является вакуумный высокотемпературный отжиг, однако из-за необходимости сохранения функциональных свойств материалов и изделий данный метод не подходит. Таким образом, появляется необходимость разработки метода удаления водорода из металлов при низких температурах и без изменения функциональных свойств готовых изделий. Одним из возможных способов удаления водорода из УМЗ материалов является облучение электронным пучком, при таком воздействии в системе металл-водород создаются условия для диффузии и последующей десорбции водорода при температурах значительно меньших, чем при нагреве.

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 масс. %); 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 Институте физики прочности

и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (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 ~0,05 и ~1 масс.% осуществлялось на автоматическом комплексе Gas Reaction Controller. Температура наводороживания была равна 550 °С, давление составляло $2 \cdot 10^5$ Па. 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. Дегазация водорода из образцов сплава Ti-6Al-4V осуществлена путем облучения электронным пучком с энергией 30 кэВ и плотностью тока 115 мкА/см².

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. Поскольку средний размер зерен в МЗ и УМЗ состоянии равен соответственно 10 и 0,29 мкм, что значительно больше, чем 0,1 мкм, для разложения спектров временного распределения аннигиляции позитронов возможно использовать стандартную двухкомпонентную модель захвата.

Результаты экспериментального исследования временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в различных состояниях до и после наводороживания представлены в таблицах 6, 7.

Таблица 6. Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в МЗ состоянии

Состояние	Обработка	ВРАП				ДУАЛ	
		$t_1 \pm 0,1$ пс	$t_2 \pm 10$ пс	$I_2, \%$	χ^2/N	$S \pm 0,0006$	$W \pm 0,0002$
МЗ	-	147,6	-	-	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. 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, приходим к выводу, что 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 ($\tau_{V-H} \approx 210$ 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, сопровождающихся 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 7. Результаты обработки спектров временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве Ti-6Al-4V в УМЗ состоянии

Состояние	Обработка	ВРАП				ДУАЛ	
		$t_1 \pm 0,1$ пс	$t_2 \pm 10$ пс	$I_2, \%$	χ^2/N	$S \pm 0,0006$	$W \pm 0,0002$
УМЗ	-	147,6	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.

Таким образом, исследования временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов титанового сплава Ti-6Al-4V в МЗ и УМЗ состояниях показали, что после наводороживания преобладающим 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.

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 двух-компонентной модели захвата позитронов.

5. Определены коэффициенты захвата позитронов водород-вакансионными комплексами в титане.

6. Установлены закономерности формирования дефектов в титане ВТ1-0 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 работ, опубликованных автором по теме диссертации

Монографии

1. Лидер, А.М. Физические основы современных технологических процессов / В.А. Клименов, А.М. Лидер, А.П. Мамонтов, И.П. Чернов. – Томск: Дельтаплан, 2012. – 176 с.
2. Лидер, А.М. Перенос и накопление энергии в системах водород – металлы при радиационном воздействии / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Ю.И. Тюрин. – Томск: ТПУ, 2015. – 249 с.

Учебные пособия

3. Лидер, А.М. Методы анализа систем водород-металлы: учебное пособие / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, В.С. Сыпченко. – Томск: ТПУ, 2015. – 249 с. (Гриф Министерства образования РФ)
4. Лидер, А.М. Конструкционные материалы водородной энергетики. Методы эффективного контроля: учебное пособие / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Р.С. Лаптев, В.С. Сыпченко. – Томск: ТПУ, 2016. – 147 с.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

5. Лидер, А.М. Временное и импульсное распределение аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 при различном содержании водорода / Р.С. Лаптев, А.М. Лидер, В.Н. Кудияров, Г.В. Гаранин, Ю.С. Бордулев // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 138–143.

6. Лидер, А.М. Исследование структуры титанового сплава ВТ1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектроскопии по времени жизни позитронов / Ю.С. Бордулев, Р.С. Лаптев, В.Н. Кудияров, А.М. Лидер // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 167–172.
7. Лидер, А.М. Влияние низкотемпературного отжига на взаимодействие водорода с субмикрорекристаллическим никелем при электролитическом насыщении / П.В. Кузнецов, Ю. П. Миронов, Т.В. Рахматулина, Ю.И. Тюрин, А.М. Лидер, В.Н. Кудияров, А.В. Корзников // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – №. 2. – С. 75–82.
8. Лидер, А.М. Позитронная спектроскопия дефектов в субмикрорекристаллическом 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.
9. Лидер, А.М. Применение автоматизированного комплекса GAS Reaction Controller для исследования материалов-накопителей водорода / Л.В. Гулидова, В.Н. Кудияров, Н.А. Дуброва, А.М. Лидер // Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 3-2. – С. 32–35.
10. 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.
11. Лидер, А.М. Взаимодействие водорода с модифицированной импульсным ионным пучком поверхностью циркониевого сплава // Е.В. Березнеева, Д.В. Березнеев, В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, И.П. Чернов // Известия вузов. Физика – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 101–104.
12. Лидер, А.М. Исследование влияния водорода на модифицированный импульсным ионным пучком титановый сплав / Е.В. Березнеева, Д.В. Березнеев, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Х.В. Крёнинг, И.П. Чернов // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55 – №. 11/2. – С. 256–259.
13. Лидер, А.М. Кинетика распада гидридных фаз в титановом сплаве ВТ1-0 при термическом воздействии и облучении рентгеновским пучком синхротронного излучения / Р.М. Галимов, В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.А. Тимченко, А.Н. Шмаков // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 43–47.
14. 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>.
15. Лидер, А.М. Установка для определения содержания водорода в металлах ультразвуковым методом // Г.В. Гаранин, В.В. Ларионов, А.М. Лидер // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – №. 1. – С. 144–145.
16. Лидер, А.М. Исследование влияния рентгеновского излучения на перераспределение и выход водорода в титановом сплаве ВТ1-0 / В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 11/3. – С. 132 – 137.
17. Лидер, А.М. Особенности распределения водорода в титане ВТ1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сиверта / В.Н. Кудияров, А.М. Лидер, Н.С. Пушилина, Х.В. Крёнинг // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №. 11. – С. 10–15.

18. Лидер, А.М. Особенности накопления и распределения водорода при насыщении титанового сплава ВТ1-0 электролитическим методом и из газовой среды / В.Н. Кудияров, Н.С. Пушилина, А.М. Лидер, Н.А. Тимченко // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – Вып. 9. – С. 117 – 121.
19. Лидер, А.М. Исследование формирования в титановом сплаве ВТ1-0 гидридных фаз при насыщении водородом из газовой среды методом коротковолновой дифракции синхротронного излучения / В.Н. Кудияров, Н.А. Тимченко, Я.В. Зубавичус, А.М. Лидер // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 48 – 52.
20. Лидер, А.М. Особенности электромагнитных методов контроля послойного содержания водорода в конструкционных материалах / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Е.В. Березнеева, Х.В. Крёнинг // Прикладная физика. – 2012. – №. 5. – С. 20–24.
21. Лидер, А.М. Влияние водорода на проводимость титана в условиях облучения электронами / В.В. Ларионов, А.М. Лидер // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – №. 11/2. – С. 124–128.
22. Лидер, А.М. Измерения послойной концентрации водорода в титане методом вихревых токов разной частоты / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Д.Н. Краснов // Измерительная техника. – 2014. – №. 5. – С. 58–60.
23. Лидер, А.М. Анализ свойств облученных материалов вихревыми токами / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Д.Н. Краснов, И.П. Чернов // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – №. 11/3. – С. 144–147.
24. Лидер, А.М. Применение токов высокой частоты для послойного анализа наводороженных легких металлов при воздействии на них электронным пучком / В.В. Ларионов, А.М. Лидер. // Вестник Томского государственного педагогического университета. – 2013. – Вып. 8 (136). – С. 166–169.
25. Лидер, А.М. Исследование модификации свойств наводороженных металлов вихретоковым методом / В.В. Ларионов, Е.В. Лисичко, А.М. Лидер // Вестник Челябинского государственного педагогического университета. – 2012. – №. 6. – С. 268–276.
26. 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.
27. Лидер, А.М. Акустическое и радиационное воздействие на наводороженные металлы / А.М. Лидер, Х.В. Крёнинг, В.В. Ларионов, Е.В. Лисичко // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – №. 3. – С. 14–21.
28. 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. Крёнинг // Журнал технической физики. – 2013. – Т. 83. – Вып. 9. – С. 157–158.
29. Лидер, А.М. Новые возможности вихретокового метода: исследование модификации свойств наводороженных металлов под действием ионизирующего излучения [Электронный ресурс] / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин // Вестник науки Сибири. – 2012 – №. 3 (4). – С. 49 – 54. – Режим доступа: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/352>.
30. Лидер, А.М. Влияние водорода на коррозию титана при его обработке ионизирующим излучением / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин, А.В. Панин // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – №. 6. – С. 36 – 42.
31. Лидер, А.М. Ультразвуковой метод определения водородного охрупчивания титановых сплавов / А.М. Лидер, В.В. Ларионов, Г.В. Гаранин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2014. – Т. 80. – №. 10. – С. 43–46.

32. 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.
33. Лидер, А.М. Распад гидрогенных фаз в палладии и титане при облучении пучком синхротронного излучения в рентгеновской области спектра / Н.А. Тимченко, Р.М. Галимов, А.М. Лидер, Б.Г. Гольденберг, А.Н. Шмаков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – №. 2. – С. 181–183.
34. Лидер, А.М. Кинетика гидрогенных фаз в палладии и титане [Электронный ресурс] / Н.А. Тимченко, Р.М. Галимов, А.Н. Шмаков, А.М. Лидер, И.П. Чернов // Вестник науки Сибири. – 2011. – №. 1 (1). – С. 77 – 83. – Режим доступа: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/150>.
35. Лидер, А.М. Кинетика гидрогенных фаз в палладии при нагревании / Н.А. Тимченко, Р.М. Галимов, А.Н. Шмаков, А.М. Лидер, И.П. Чернов // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – №. 11/2. – С. 190–194.
36. 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.
37. 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.
38. 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.

Документы на интеллектуальную собственность

39. Пат. 2498282 С 1 Российская Федерация, МПК G01N 27/02. Способ определения содержания водорода в титане / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012124597/28; заявл. 14.06.2012; опубл. 10.11.2013, Бюл. №31.
40. Пат. 2501006 С 1 Российская Федерация, МПК G01N 29/07. Способ идентификации водородного охрупчивания легких сплавов на основе титана / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012126789/28; заявл. 26.06.2012; опубл. 10.12.2013, Бюл. № 34.
41. Пат. 2541298 С 2 Российская Федерация, МПК G09B 23/18. Устройство для создания зарядов на поверхности тел и способ его применения / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2012147607/12; заявл. 08.11.2012; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
42. Пат. 2580582 С 2 Российская Федерация, МПК B23K 37/00. Способ разводороживания швов магистральных газопроводов / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, А.С. Долгов, Л.И. Семкина; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2014131418/02; заявл. 29.07.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.

43. Пат. 2586960 С 1 Российская Федерация, МПК G01N 27/90. Способ измерения коэффициентов диффузии водорода в титане / В.В. Ларионов, А.М. Лидер, Г.В. Гаранин, О.Н. Уленев; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет. – № 2015109352/28; заявл. 17.03.2015; опубл. 10.06.2016, Бюл. № 16.

Публикации в рецензируемых изданиях

44. 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. – №. 8-2. – С. 184–189.

Публикации в зарубежных рецензируемых изданиях

45. Lider, A.M. Physicomechanical Properties of the Surface of a Zirconium Alloy Modified by a Pulsed Ion Beam / I.P. Chernov, E.V. Chernova, P.A. Beloglazova, S.V. Ivanova, I.V. Kireeva, A.M. Lider, G.E. Remnyov, N.S. Pushilina, Y.P. Cherdantsev // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59, №. 4. – P. 535–539.
46. Lider, A.M. Properties and Structural State of the Surface Layer in a Zirconium Alloy Modified by a Pulsed Electron Beam and Saturated by Hydrogen / I.P. Chernov, S.V. Ivanova, K.V. Kreoning, N.N. Koval, V.V. Larionov, A.M. Lider, N.S. Pushilina, E.N. Stepanova, O.M. Stepanova, Y.P. Cherdantsev // Technical Physics. – 2012. – Vol. 57, №. 3. – P. 392–398.
47. Lider, A.M. Influence of Hydrogen on the Properties of Zr–1%Nb Alloy Modified by a Pulsed Electron Beam / I.P. Chernov, N.S. Pushilina, E.V. Chernova, A.M. Lider, S.V. Ivanova // Technical Physics. – 2013. – Vol. 58, №. 9. – P. 1280–1283.
48. Lider, A.M. Influence of pulsed ion beam on structure and properties of zirconium alloy / E.V. Chernova, N.S. Pushilina, D.V. Berezneev, I.P. Chernov, A.M. Lider // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Tehnologies. – 2012. – Vol. 6, Part 1. – P. 179–185.
49. Lider, A.M. Structure and Properties of Zirconium Alloy after Modification by Pulse Ion Beam / E.V. Berezneeva, E.V. Chernova, N.S. Pushilina, D.V. Berezneev, I.P. Chernov, A.M. Lider, M. Kreoning // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 302. – P. 82–85.
50. 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.
51. Lider, A.M. Hydrogen Accumulation in Technically Pure Titanium Alloy at Saturation from Gas Atmosphere / V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, S.Y. Kharchenko // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 68–73.
52. Lider, A.M. Hydrogen Redistribution in Technically Pure Titanium Alloy under X-Ray Exposure at Room Temperature / V.N. Kudiyarov, A.M. Lider, N.S. Pushilina // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 880. – P. 74–79.
53. Lider, A.M. Hydrogen Accumulation and Distribution during the Saturation of a VT1 0 Titanium Alloy by an Electrolytic Method and from a Gas Atmosphere / V.N. Kudiyarov, N.S. Pushilina, A.M. Lider, N.A. Timchenko // Technical Physics. – 2014. – Vol. 59, №. 9. – P. 1378–1382.
54. 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.

55. Lider, A.M. Positron annihilation spectroscopy of vacancy-type defects hierarchy in sub-microcrystalline 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.
56. 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.
57. 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.
58. 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.
59. Lider, A.M. Eddy Current Method for Testing of Metals under Simultaneous Exposure to Radiation and Hydrogenation / V.V. Larionov, A.M. Lider, Y.S. Bordulev // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1084. – P. 16–20.
60. Lider, A.M. Measurements of the Laminar Concentration of Hydrogen in Titanium Using Eddy Currents of Different Frequency / V.V. Larionov, A.M. Lider, D.N. Krasnov // Measurement Techniques. – 2014. – Vol. 57, №. 1. – P. 564–568.
61. Lider, A.M. Ultrasonic testing for hydrogen for titanium-based materials and articles / A.M. Lider, V.V. Larionov, G.V. Garanin, K.V. Kreoning // Technical Physics. – 2013. – Vol. 58, №. 9. – P. 1395–1396.
62. 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.
63. 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.
64. Lider, A.M. Gas-phase hydrogenation influence on the defect behavior in the titanium-based hydrogen-storage material / R.S. Laptev, V.N. Kudiyarov, Y.S. Bordulev, A.A. Mikhaylov, A.M. Lider // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27, №. 1. – P. 105–111.
65. Lider, A.M. Investigation of Hydrogen Distribution from the Surface to the Depth in Technically Pure Titanium Alloy with the Help of Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy / A.M. Lider, N.S. Pushilina, V.N. Kudiyarov, K.V. Kreoning // Applied Mechanics and Materials. – 2013. – Vol. 302. – P. 92–96.
66. 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.K. Kreoning // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284. – P. 750–756.
67. 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.

68. 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.
69. 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.
70. Lider, A.M. Effect of Pulsed Electron Beam Treatment and Hydrogen on Properties of Zirconium Alloy / N.S. Pushilina, E.N. Stepanova, E.V. Chernova, A.M. Lider, I.P. Chernov, S.V. Ivanova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2013. – Vol. 302. – P. 66–71.
71. Lider, A.M. Disintegration of Hydrogen Phases in Palladium and Titanium During Irradiation with a Synchrotron Radiation Bunch In the X-ray Spectral Region / N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.M. Lider, B.G. Goldenberg, A.N. Shmakov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2013. – Vol. 77. – №. 2. – P. 159–161.
72. Lider, A.M. Refinement of the structure of hydrogen–vacancy complexes in titanium by the Rietveld method / Y.A. Abzaev, A.M. Lider, V.A. Klimenov, R.S. Laptev, Y.S. Bordulev, G.D. Sadritdinova, M.A. Zakharova, A.A. Mikhaylov // *Physics of the Solid State*. – 2016. – Vol. 58, №. 10. – P. 1939–1944.
73. Lider, A.M. Formation of vacancy-type defects in titanium nickelide / A.A. Baturin, A.I. Lotkov, V.N. Grishkov, A.M. Lider // *MATEC Web of Conferences*. – 2015. – Vol. 33, № 03017. – P. 1–6.
74. Lider, A.M. Influence of Plasma Immersion Titanium Implantation on Hydrogenation and Mechanical Properties of Zr–2.5Nb / E.B. Kashkarov, N.N. Nikitenkov, M.S. Syrtanov, A.N. Sutygina, I.A. Shulepov, A.M. Lider // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 370. – P. 142–148.
75. 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.
76. Lider, A.M. Effect of hydrogen on the structural and phase state and defect structure of titanium alloy / E.N. Stepanova, Y.S. Bordulev, V.N. Kudiyarov, R.S. Laptev, A.M. Lider, J. Xinming // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – Vol. 1772, № 030016. – P. 1–6.
77. Lider, A.M. Research of Hydrogenation and Dehydrogenation Effect on the Structural and Phase State of the Titanium Alloy / E.N. Stepanova, V.N. Kudiyarov, V.S. Sypchenko, A.M. Lider, G. Liu // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683. – P. 187–192.

Подписано в печать: 30.06.2017 г.
Тираж: 100 экз.
Печать: трафаретная

Бумага: офсетная
Заказ: № 5504
Формат: 60×84/16

Издательство ООО «Дельтаплан»
624041, г. Томск, ул. Тверская, 81.
Тел. (3822) 435-400, 435-600