

На правах рукописи

Лаптев Роман Сергеевич

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ ДЛЯ
КОНТРОЛЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-
ВОДОРОД**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, доцент,
заведующий кафедрой общей физики
Лидер Андрей Маркович

Официальные оппоненты: **Смирнов Серафим Всеволодович**, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники», профессор кафедры физической электроники
Маркин Виктор Борисович, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», заведующей кафедрой современных специальных материалов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится « 29 » декабря 2014 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.09 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, ауд. 215.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/916/worklist>

Автореферат разослан « 11 » ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
К.Т.Н., доцент



Васендина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Исследование и контроль систем металл-водород имеет ряд специфических особенностей, связанных с высокой диффузионной подвижностью водорода в металлах и сплавах и его высокой реакционной способностью – возможностью образования сложных комплексов, в которые входят дефекты вакансионного типа, примесные атомы, дислокации, собственные междоузельные атомы, а также границы зерен. Кроме того, водород не только активно взаимодействует с уже имеющимися структурными дефектами, но и индуцирует образование большого количества новых дефектов. Причем, природа водород-индуцированных дефектов и механизм их образования еще не до конца изучены.

Перспективным ядерно-физическим методом исследования и контроля структурных дефектов в системах металл-водород является метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА). Эффективность использования метода ЭПА для исследования систем металл-водород была продемонстрирована в работах авторов: Р. Hautajarvi, S. Linderoth, R. Nieminen, К.П. Арефьев, А.М. Лидер, И.П. Чернов, J. Cizek, I. Prochazka, W. Anwand, Wang Xiaogan, M. Puska и др. Актуальными вопросами, которые можно решать с помощью метода ЭПА, являются исследование механизмов и контроль динамики возникновения, превращения и исчезновения дефектов при насыщении водородом. Метод анализа временного распределения аннигиляции позитронов (ВРАП) позволяет определять тип дефектов, отслеживать динамику изменения концентрации и размеров дефектов при водородном насыщении. Исследование импульсного распределения методом спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) позволяет получать информацию о качественном изменении структуры материала, фазовых переходах, а также химическом составе в местах аннигиляции позитронов. Одновременное использование данных экспериментальных методик позволит получить наиболее полные качественные и количественные данные о дефектной структуре исследуемого материала. Однако на сегодняшний день подобные экспериментальные комплексы еще не созданы.

Таким образом, для исследования структурных дефектов в системах металл-водород требуется дальнейшее усовершенствование экспериментальной базы, позволяющее проводить исследования и контроль на современном уровне. Создание установки, в которой комплексно объединены методы анализа временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии, явилось бы основой для проведения экспериментов по изучению и контролю структурных дефектов в металлах и сплавах при их насыщении водородом.

В связи с этим, целью настоящей работы являлась разработка аппаратного и методического обеспечения измерения временного и

импульсного распределения аннигиляции позитронов для исследования и контроля дефектной структуры систем металл-водород.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать и реализовать спектрометрический комплекс для исследования и контроля дефектов в системах металл-водород методом электрон-позитронной аннигиляции.

2. Произвести лабораторные эксперименты по исследованию и контролю структурных дефектов в системах металл-водород с применением разработанного спектрометрического комплекса.

3. На примере титанового сплава ВТ1-0, насыщенного водородом из газовой среды определить основные типы дефектов и их концентрацию.

Положения, выносимые на защиту

1. Цифровой спектрометрический комплекс для исследования и контроля структурных дефектов в системах металл-водород по параметрам электрон-позитронной аннигиляции, позволяющий производить параллельные испытания методами анализа временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии.

2. Результаты апробации экспериментальных возможностей разработанного спектрометрического комплекса для исследования и контроля структурных дефектов в системах металл-водород на примере титанового сплава ВТ1-0, насыщенного водородом из газовой среды при температуре 873 К до концентраций в диапазоне (0,8 ÷ 32,0) ат. %.

3. Способ определения структуры и концентрации вакансионных и водород-вакансионных комплексов в системах металл-водород.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые:

– На основе современных высокоскоростных систем сбора и преобразования данных разработан спектрометрический комплекс для контроля дефектности материалов методами электрон-позитронной аннигиляции, состоящий из модулей анализа временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений.

– Получены результаты комплексной экспериментальной апробации разработанного цифрового спектрометрического комплекса для контроля дефектной структуры титанового сплава ВТ1-0 при различном содержании водорода.

– Установлены закономерности формирования вакансионных и водород-вакансионных комплексов в зависимости от содержания водорода в титановом сплаве ВТ1-0 после наводороживания из газовой среды.

Практическая ценность

Разработанная аппаратура для позитронных исследований применима для проведения прецизионных исследований широкого класса материалов в области физики конденсированного состояния. Результаты экспериментального исследования временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 после наводороживания являются основой для понимания основных закономерностей изменения дефектной структуры титановых сплавов при водородной обработке.

Результаты работы внедрены в Международной научно-образовательной лаборатории неразрушающего контроля, а также в учебный процесс кафедры общей физики Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Практическая значимость подтверждается выполнением автором в качестве соисполнителя следующих научно-исследовательских работ, посвященных разработке и применению метода электрон-позитронной аннигиляции для исследования и контроля структурных дефектов в системах металл-водород:

1. Грант по постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 № 220. Направление научных исследований – «Неразрушающий контроль и диагностика в производственной сфере» (2010-2013 гг.). Договор № 11.G34.31.0002 от 30 ноября 2010 г.

2. Государственное задание «Наука» Министерство образования и науки Российской Федерации, тема № 0.1146.2013

3. Государственного задания «Наука» Министерство образования и науки Российской Федерации, тема № 0.1325.2014.

Личный вклад автора заключается в предложении комплексного решения для получения наиболее полных качественных и количественных данных о дефектной структуре системы металл-водород, использовании высокоскоростных систем сбора данных для реализации спектрометрического комплекса; разработке и реализации схемы цифрового спектрометрического комплекса для контроля систем металл-водород методами электрон-позитронной аннигиляции, а также в проведении большинства экспериментов, обработке временных и импульсных распределений аннигиляции позитронов и их анализе.

Апробация работы и публикации: материалы диссертации были представлены на всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2012, 2013; Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2013, 2012; XIII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества, Екатеринбург, 2012; The 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST 2012), Томск, 2012; XII Китайско-Российский Симпозиум "Новые материалы и технологии", г. Куньмин, Китай, 2013; Международная конференция «Иерархически организованные системы

живой и неживой природы», Томск, 2013; 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 2013; The 10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Париж, 2014; The 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Солфорд, 2014.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 статьях в журналах из списка ВАК, 1 статье в нерецензируемом журнале, а также в 6 сборниках трудов и материалов российских и международных конференций.

Объем и структура работы: диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, трех приложений и списка используемой литературы. Общий объем диссертации 129 страниц, включая 33 рисунка, 14 таблиц и список литературы из 194 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **первой главе** рассмотрены результаты работ по взаимодействию водорода с металлами и сплавами, при этом особое внимание уделено особенностям взаимодействия водорода с дефектной структурой материала.

Рассмотрены особенности применения позитронной спектроскопии для исследования и контроля дефектов в системах металл-водород, показано, что метод ЭПА может быть использован для определения типа дефектов и их концентрации. На основании проведенного обзора литературных источников были определены основные требования к спектрометрическим установкам для исследования взаимодействия водорода с дефектами методом ЭПА.

Во **второй главе** представлены результаты разработки и реализации аппаратно-программного комплекса для исследования и контроля дефектной структуры материалов методом электрон-позитронной аннигиляции.

На основе современных высокоскоростных систем сбора и преобразования данных разработан и реализован уникальный цифровой спектрометрический комплекс для исследования и контроля материалов методами электрон-позитронной аннигиляции, не имеющий аналогов в мире. Спектрометрический комплекс состоит из двух функциональных модулей: анализа временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений, способных работать независимо или параллельно в зависимости от задачи исследования.

Управление спектрометрическим комплексом осуществляется с помощью программного обеспечения, основа которого разработана позитронной группой Карлова университета, г. Прага, Чехия. Исходный код программного обеспечения был модифицирован для работы с дигитайзерами U1065A-002 и U1066A-001 фирмы Agilent Technologies и оптимизирован для повышения скорости сбора сигналов.

Для определения времени жизни позитронов в веществе используется метод запаздывающих совпадений. Схема модуля цифрового спектрометра для анализа временного распределения аннигиляции позитронов представлена на рисунке 1.

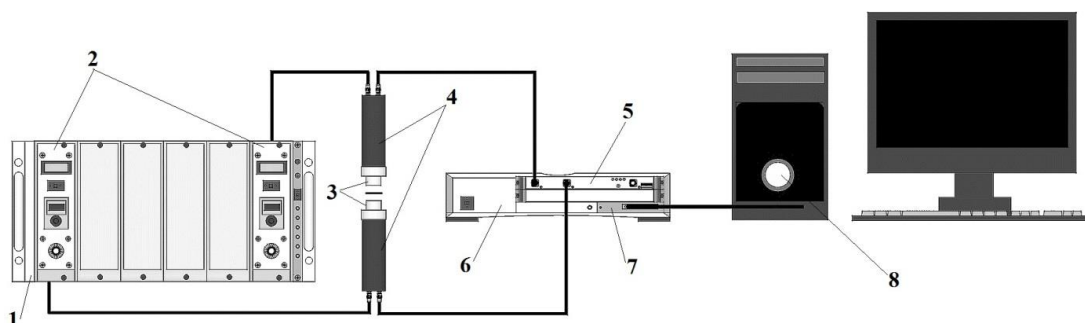


Рисунок 1 – Схема модуля цифрового спектрометра для анализа временного распределения аннигиляции позитронов; 1 – крейт NIM, 2 – источник питания, 3 – сцинтиллятор, 4 – ФЭУ, 5 – 10-битный 2-х каналный дигитайзер, 6 – крейт для модулей cPCI, 7 – Интерфейс cPCI/PCI, 8 – ПК

Регистрация γ -квантов осуществляется сцинтилляционными детекторами. В качестве сцинтиллятора используется кристалл фторида бария BaF_2 цилиндрической формы, диаметром 30 мм и толщиной 25 мм, совмещенный с быстрым фотоэлектронным умножителем фирмы Hamamatsu модели H3378-50. Основным достоинством BaF_2 является то, что с этим относительно тяжелым кристаллом может быть получено такое же временное разрешение, как и с пластиковым сцинтиллятором или даже лучше. ФЭУ H3378-50 имеет встроенный делитель и алюминиевый корпус с магнитной защитой.

Питание детекторов осуществляется двумя высоковольтными источниками питания фирмы Canberra Industries, Inc. модель 3002D. Высоковольтный источник питания модели 3002D представляет собой модуль NIM двойной ширины, специально разработанный для работы с различными детекторами ядерных излучений. Выходное напряжение регулируется в диапазоне от 0 до ± 3000 В, максимальный выходной ток 10 мА.

Высоковольтные источники питания установлены в крейт NIM фирмы Canberra Industries, Inc. модель 2100. Модель 2100 - это крейт с блоком питания, рассчитанный на 12 модулей NIM одиночной ширины. В блоке питания предусмотрены защита от перегрузки и контрольные гнезда на передней панели.

Сигнал с детектора направляется непосредственно на высокоскоростную многоканальную систему преобразования данных. Высокоскоростная многоканальная система преобразования данных состоит из следующих компонентов:

1. 10-битный 2-х каналный дигитайзер с шиной cPCI, частота дискретизации до 8 Гвыб./с, полоса пропускания до 3 ГГц - Модель

U1065A-002 фирмы Agilent Technologies, позволяет осуществлять сбор данных с высоким разрешением и высокой частотой дискретизации.

2. 3-слотовый крейт для модулей cPCI, 400 Вт - Модель U1091AC30 фирмы Agilent Technologies.

3. Интерфейс cPCI/PCI, медный кабель 3 м, до 110 Мбайт/с - Модель U1091AK03 фирмы Agilent Technologies.

4. Персональный компьютер с большой вычислительной мощностью.

Метод ДУАЛ основан на измерении энергетического распределения аннигиляционных фотонов в веществе путем измерения энергетического сдвига относительно номинального значения 0,511 МэВ. Схема цифрового модуля для анализа совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии представлена на рисунке 2.

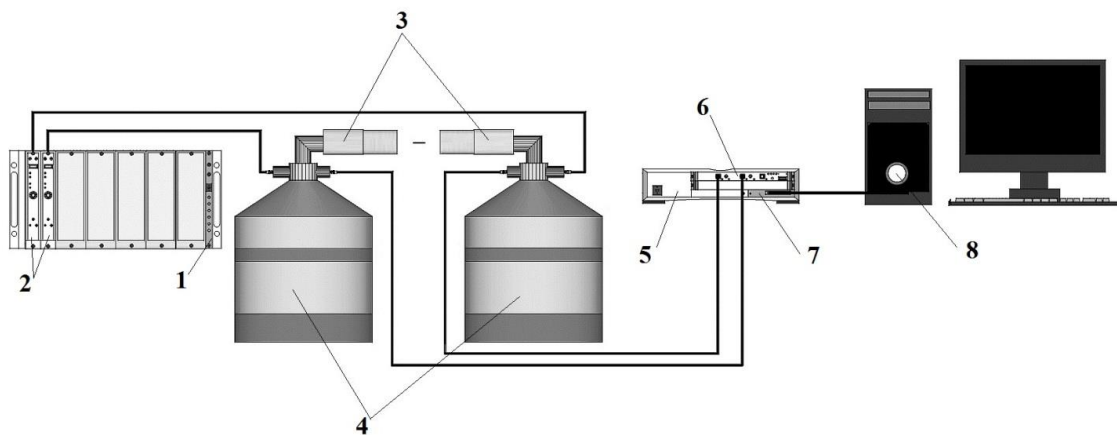


Рисунок 2 – Схема цифрового спектрометра для анализа совпадений доплеровского уширения аннигиляционной линии; 1 – Крейт NIM модель 2100, 2 – ВИП модель 3106D, 3 – Полупроводниковый детектор модель GC3018, 4 – Низкофоновый вертикальный криостат, 5 – 12-битный 2-х канальный дигитайзер модель U1066A-001, 6 – 3-слотовый крейт для модулей cPCI модель U1091AC30, 7 – Интерфейс cPCI/PCI модель U1091AK03, 8 – ПК

Применение схемы совпадения позволяет существенно уменьшить фон, примерно на три порядка, а так же позволяет наблюдать высокоимпульсную часть спектра от аннигиляции позитронов с электронами глубоких оболочек. Анализ высокоимпульсной части спектра позволяет определять химический состав в месте аннигиляции позитронов.

Регистрация γ – квантов осуществляется двумя полупроводниковыми детекторами на основе особо чистого германия (ОЧГ). Блок детектирования представляет собой конструкцию, объединяющую в себе полупроводниковый детектор Модель GC3018, низкофоновый вертикальный криостат серии Slimline и зарядочувствительный предусилитель Модели 2002 фирмы Canberra Industries, Inc. Эффективность такого блока регистрации составляет 20 %, а разрешение по пикам 122 кэВ и 1332 кэВ, 0,8 и 1,8 кэВ, соответственно.

Питание детекторов осуществляется двумя высоковольтными источниками питания фирмы Canberra Industries, Inc. модель 3106D.

Высоковольтный источник питания модели 3106D представляет собой модуль NIM одиночной ширины, специально разработанный для работы с полупроводниковыми детекторами ядерных излучений. Выходное напряжение регулируется в диапазоне от 0 до ± 6000 В, максимальный выходной ток 0,3 мА. Высоковольтные источники питания установлены в крейт NIM фирмы Canberra Industries, Inc. модель 2100.

Высокоскоростная многоканальная система преобразования данных состоит из следующих компонентов:

1. 12-битный 2-х канальный дигитайзер с шиной cPCI, частота дискретизации до 420 Мвыб./с, полоса пропускания до 100 МГц - Модель U1066A-001 фирмы Agilent Technologies;
2. 3-слотовый крейт для модулей cPCI, 400 Вт - Модель U1091AC30 фирмы Agilent Technologies;
3. Интерфейс cPCI/PCI, медный кабель 3 м, до 110 Мбайт/с - Модель U1091AK03 фирмы Agilent Technologies;
4. Персональный компьютер с большой вычислительной мощностью.

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

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

В таблице 1 представлены характеристики существующих мировых аналогов.

Таблица 1 – Технические характеристики цифровых спектрометров ЭПА, разработанных за последние 15 лет, где ВРАП – анализ временного распределения аннигиляции позитронов; СДУАЛ – спектрометрии доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений; ВС – системы с внешней синхронизацией; Ц – полностью цифровая схема; АЦП – дигитайзер; ВР – временное разрешение; ЭР – энергетическое разрешение

Научная группа	СВЖП			СДУАЛ		
	Тип	АЦП	ВР	Тип	АЦП	ЭР
г. Прага, Чехия	ВС	Acqiris DC 211	146 пс ^{22}Na	ВС	Acqiris DC 440	0,89 кэВ ^{22}Na
г. Халле, Германия	Ц	Acqiris DC211	170 пс ^{60}Co	Ц	CompuScore 14100C	~ 1 кэВ ^{22}Na
г. Хельсинки, Финляндия	ВС	Acqiris DP210	~ 200 пс ^{22}Na	–	–	–
г. Братислава, Словакия	ВС	Acqiris DP240	~ 240 пс ^{22}Na	ВС	Acqiris PCI-9820	~ 1.1 кэВ ^{22}Na
г. Токио, Япония	ВС	Wavepro 960	144 пс ^{22}Na	–	–	–
г. Вухан, Китай	Ц	WavePro 7100A	208 пс ^{22}Na	–	–	–

Сравнивая характеристики разработанного спектрометрического комплекса с данными представленными в таблице 1, можно отметить, что разработанный спектрометрический комплекс соответствует лучшим мировым аналогам.

В **третьей главе** приведены результаты апробации разработанного и созданного цифрового спектрометрического комплекса на комплексном исследовании временного и импульсного распределений аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 до и после насыщения водородом.

Были подготовлены плоские прямоугольные образцы титанового сплава ВТ1-0 размерами 30×30×1 мм. Образцы были вырезаны из листа титанового сплава ВТ1-0 методом электроискровой резки. Поверхность образцов была механически отшлифована и отполирована. Для удаления дефектов проката и снятия внутренних напряжений образцы были отожжены в вакууме при температуре 923 К в течение 60 минут на установке.

Насыщение водородом осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB фирмы Advanced Materials Corporation по методу Сивертса. Наводороживание осуществлялось до заданных концентраций и происходило в автоматическом режиме при температуре 873 К (скорость нагрева 4 К/мин.) и давлении водорода в камере 67 кПа. Охлаждение осуществлялось в вакууме со скоростью 1,5 К/мин.

Абсолютное содержание водорода в образцах определялось с помощью анализатора RHEN 602 фирмы Лесо, методом плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа.

Структурно-фазовое состояние исследовалось методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

Образцы в виде «сэндвич-структуры» (исходный образец (№0) – источник позитронов – наводороженный образец) были упакованы в алюминиевую фольгу и крепились в специальный держатель. 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.

Для определения времени жизни позитронов, было набрано 3 спектра для каждого образца, по $5 \cdot 10^6$ событий в каждом спектре. Серийная обработка временных спектров осуществлялась с помощью программного обеспечения LT10. Спектры образцов до насыщения водородом были обработаны с помощью трехкомпонентной модели захвата позитронов, после вычитания фона и вклада источника, использовались три временные компоненты и соответствующие им интенсивности τ_a , τ_b , τ_f , I_a , I_b , I_f . Спектры ДУАЛ со статистикой $2,5 \cdot 10^6$ анализировались стандартным программным пакетом «SP», в рамках оценки параметров формы S и W .

На рисунке 3 представлены временное и импульсное распределения аннигиляции позитронов в образцах титанового сплава BT1-0 после высокотемпературного вакуумного отжига.

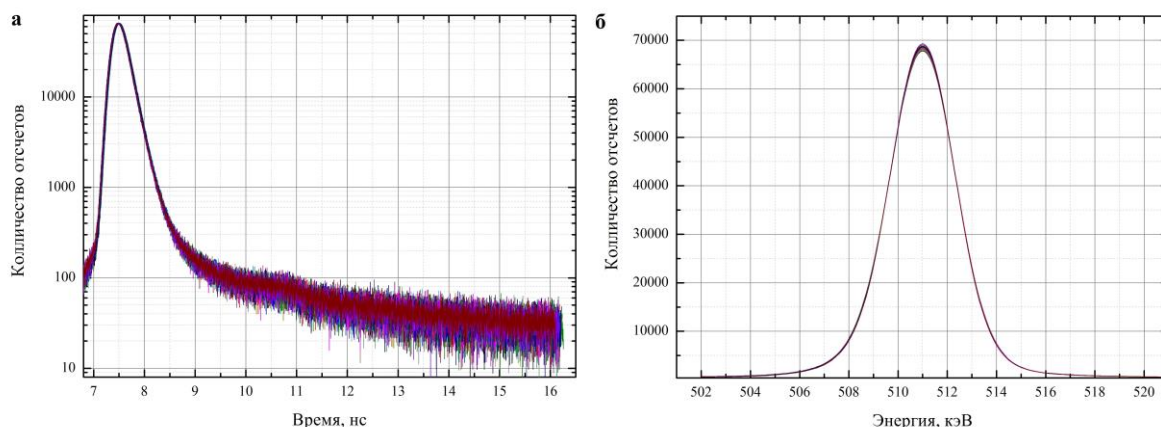


Рисунок 3 – Временное (а) и импульсное распределение (б) аннигиляции позитронов в образцах титанового сплава BT1-0 после высокотемпературного вакуумного отжига

Результаты обработки спектров представлены в таблице 3.1. Временные компоненты, интенсивности и параметры формы ДУАЛ для всех набранных спектров практически идентичны, относительная погрешность не превышает 1 %. Временные компоненты τ_a и τ_b были зафиксированы и соответствуют аннигиляции позитронов, захваченных дислокациями ($\tau_{\text{disl}} = 170$ пс) и моновакансиями ($\tau_{\text{vac}} = 220$ пс), для титана. Среднее время жизни позитронов в титановом сплаве BT1-0 до наводороживания составило $\tau_{\text{cp}} = 143,1 \pm 0,4$ пс.

Таблица 2 – Результаты обработки спектров временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии в образцах титанового сплава BT1-0 после высокотемпературного вакуумного отжига

Временные компоненты, пс			Интенсивность компонент, %			Параметры формы ДУАЛ	
τ_a	τ_b	τ_f	I_a	I_b	I_f	S_0	W_0
170	220	142,9 ±0,4	0,206 ±0,002	0,427 ±0,003	99,367 ±0,005	0,5194 ±0,0009	0,1230 ±0,0007

Плотность дислокаций C_a и концентрация вакансий C_b рассчитываются по следующим формулам:

$$C_a = \frac{k_a}{\mu_a}, \quad (1)$$

$$C_b = \frac{k_b}{\mu_b}, \quad (2)$$

где μ_a и μ_b – коэффициенты захвата позитронов дислокациями и моновакансиями, соответственно, k_a и k_b – скорости захвата позитронов определяются следующими выражениями:

$$k_a = \frac{I_a}{I_f} \cdot \left(\frac{1}{\tau_f} - \frac{(I_f + I_a)}{\tau_a} - \frac{I_3}{\tau_b} \right), \quad (3)$$

$$k_b = \frac{I_b}{I_f} \cdot \left(\frac{1}{\tau_f} - \frac{(I_f + I_b)}{\tau_b} - \frac{I_2}{\tau_2} \right). \quad (4)$$

Коэффициенты захвата μ_a и μ_b для дислокаций и моновакансий в металлах примерно равны $0,5 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Используя формулы (1–4) были рассчитаны плотность дислокаций и концентрации вакансий в исходных образцах, которые составили $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ и $\sim 10^{-8} \text{ ат.}\%$, соответственно. Так как концентрация вакансий $< 10^{-6} \text{ ат.}\%$, а плотность дислокаций $< 10^{12} \text{ см}^{-2}$, то исходные образцы условно можно считать бездефектными.

При обработке экспериментальных спектров образцов после насыщения водородом применялась двухкомпонентная модель захвата позитронов, были рассмотрены две временные компоненты: короткоживущая компонента τ_f и долгоживущая компонента τ_d , а также соответствующие им интенсивности I_d и I_f . Среднее время жизни позитронов τ_{cp} определяется выражением: $\tau_{cp} = \tau_f \cdot I_f + \tau_d \cdot I_d$.

На рисунках 4-5 представлены зависимости изменения аннигиляционных характеристик от содержания водорода в титановом сплаве BT1-0 после наводороживания из газовой среды.

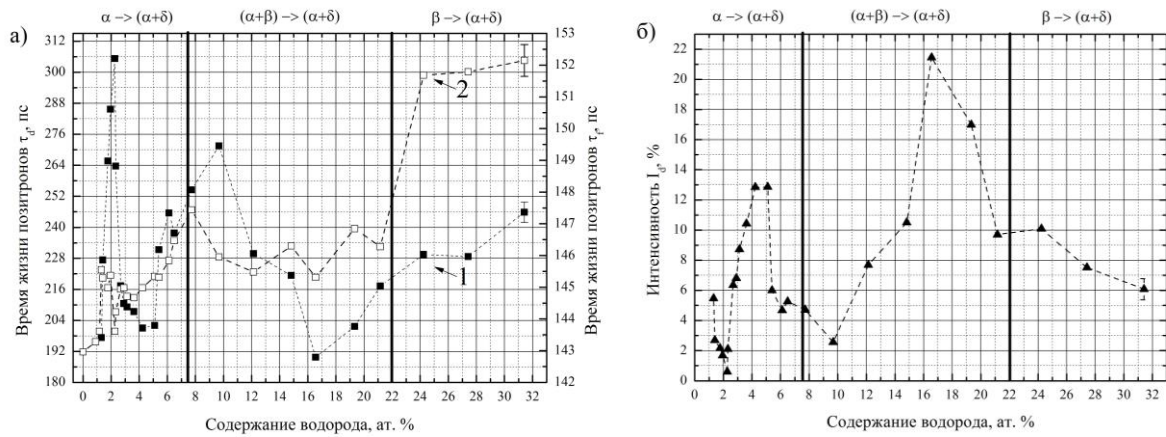


Рисунок 4 – Зависимость изменения параметров аннигиляции позитронов от содержания водорода в титановом сплаве BT1-0 после насыщения из газовой среды: а) временные компоненты (1 – короткоживущая компонента τ_f ; 2 – долгоживущая компонента τ_d); б) интенсивность долгоживущей компоненты I_d

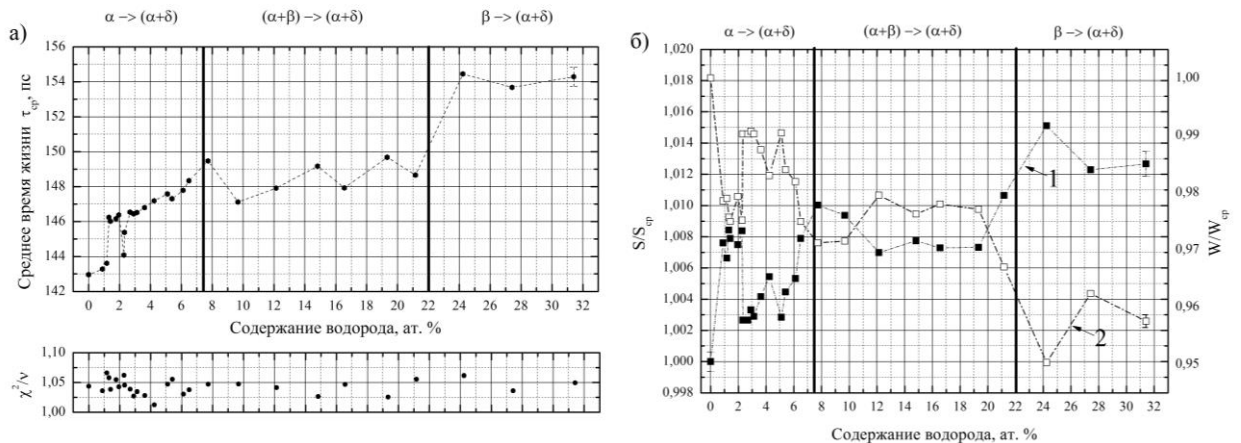


Рисунок 5 – Зависимость изменения параметров аннигиляции позитронов от содержания водорода в титановом сплаве BT1-0 после наводороживания из газовой среды: а) среднее время жизни позитронов и индекс корреляции б) относительное изменение параметров формы ДУАЛ (1 – S/S_0 , 2 – W/W_0)

В образцах с содержанием водорода до 1,31 ат. % наблюдается рост среднего времени жизни позитронов, в основном за счет увеличения значения времени жизни короткоживущей компоненты τ_f , а также повышение значения относительного параметра S/S_0 . При этом во временных спектрах отсутствует долгоживущая компонента τ_d . Указанные изменения аннигиляционных характеристик обусловлены расширением кристаллической решетки, вследствие наводороживания, что приводит к незначительному понижению электронной плотности.

Во временных спектрах аннигиляции позитронов для образцов, содержащих (1,31 ÷ 2,28) ат. % водорода, появляется долгоживущая компонента τ_d со временем жизни позитронов 190 – 310 пс, однако с повышением концентрации водорода интенсивность компоненты снижается. Значения короткоживущей компоненты τ_f , а также параметры S/S_0 и W/W_0 не

изменяются. Таким образом, можно заключить, что новые дефекты не образуются, а происходит лишь коагуляция существующих вакансий, образование вакансионных комплексов и комплексов типа «вакансия-водород».

Для образцов с концентрацией водорода в диапазоне (2,28 ÷ 4,23) ат. % наблюдается незначительный рост времени жизни короткоживущей компоненты τ_f , при существенном уменьшении значения долгоживущей компоненты τ_d , которое сопровождается ростом ее интенсивности I_d . При этом увеличение содержания водорода с 2,28 ат. % до 2,32 ат. % сопровождается резким уменьшением параметра S/S_0 и ростом параметра W/W_0 . Однако дальнейшее увеличение концентрации водорода до 5,10 ат. %, приводит лишь к плавному уменьшению параметра W/W_0 и увеличению S/S_0 . Данные изменения аннигиляционных характеристик свидетельствуют о взаимодействии водорода с вакансионными комплексами с образованием дефектов типа «комплекс-водород». Кроме того, рост интенсивности долгоживущей компоненты τ_d , а также изменение параметров S/S_0 и W/W_0 свидетельствуют об одновременном образовании большого количества новых дефектов, преимущественно вакансионного типа. Причем время жизни позитронов τ_d находится в диапазоне от 225 до 190 нс, что соответствует аннигиляции позитронов локализованных в моновакансиях и комплексах типа «моновакансия-водород». Увеличение короткоживущей компоненты τ_f свидетельствует том, что данные процессы, возможно, сопровождаются образованием дислокаций и появлением гидридов.

Дальнейшее увеличение содержания водорода в образцах с 4,23 ат. % до 7,73 ат. % сопровождается сначала ростом компонент τ_f , τ_d и параметра W/W_0 , а так же уменьшением интенсивности долгоживущей компоненты I_d и параметра S/S_0 , затем наблюдается рост параметра S/S_0 и уменьшение W/W_0 . Указанные изменения аннигиляционных характеристик свидетельствуют об образовании дефектов типа «комплекс-водород». Увеличение концентрации водорода до 16,56 ат. % приводит к снижению значения времени жизни долгоживущей компоненты τ_d до 190 пс, и росту ее интенсивности I_d до 21 %. При этом в диапазоне концентраций (7,73 ÷ 12,14) ат. % параметр S/S_0 уменьшается, параметр W/W_0 растет, тогда как в диапазоне (12,14 ÷ 16,56) ат. % происходит лишь незначительное уменьшение параметра W/W_0 и рост S/S_0 . Таким образом, можно заключить, что в диапазоне концентраций (7,73 ÷ 12,14) ат. % происходит образование дефектов типа «комплекс-водород», а в диапазоне (12,14 ÷ 16,56) ат. % образуются комплексы «моновакансия-водород».

В образцах, содержащих (16,56 ÷ 31,41) ат. % водорода, наблюдается резкий рост временных компонент τ_f , τ_d и параметра S/S_0 , который сопровождается снижением интенсивности долгоживущей компоненты I_d и параметра W/W_0 . Таким образом, продолжается процесс образования дефектов типа «комплекс-водород» и «моновакансия-водород». Время жизни короткоживущей компоненты τ_f равно $152,0 \pm 0,3$ пс соответствует времени жизни позитронов в гидриде титана TiH_2 , что подтверждается данными

рентгеноструктурного анализа. В образцах титанового сплава BT1-0 с содержанием водорода (24,24 ÷ 31,41) ат. % присутствует фаза гидрида титана TiH_2 с объемным содержанием 40 – 50 %.

Таким образом, были идентифицированы основные центры захвата позитронов. Время жизни позитронов 142 – 145 пс соответствует аннигиляции позитронов в решетке титанового сплава. Компоненты со временем жизни позитронов 190 – 225 нс соответствуют аннигиляции позитронов локализованных в комплексах типа «моновакансия-водород» ($V-nH$, где n – количество атомов водорода, связанных с моновакансией). Временные компоненты от 225 до 310 пс могут соответствовать не только аннигиляции позитронов захваченными вакансионными комплексами mV , но и дефектами типа «комплекс-водород» ($mV-nH$, где m – количество вакансий в комплексе, а n – количество атомов водорода, связанных с комплексом), для их идентификации необходимо дополнительно использовать информацию об импульсном распределении аннигиляции позитронов. Наличие водорода в вакансионном комплексе приводит к росту параметра W/W_0 и уменьшению параметра S/S_0 .

Используя полуэмпирическую модель определения размеров дефектов, возможно, определить количество вакансий, объединённых в комплекс. Для сравнения в таблице 3 приведены расчетные данные, полученные Я. Чижеком и значения временных компонент, полученные экспериментально.

Таблица 3 – Результаты расчета времени жизни позитронов в зависимости от размеров вакансионных комплексов для титана

Количество вакансий в комплексе	Полуэмпирическая модель	Модель ATSUP	Экспериментальные данные
Время жизни позитронов, пс			
0	142	143	142,9±0,5
1	220	229	221±4
2	267	258	265±4
3	305	281	285±4
4	339	310	305±4

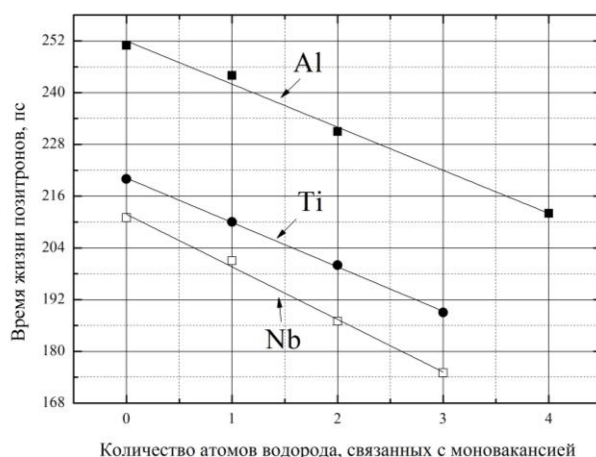
Время жизни позитронов, захваченных комплексами типа «моновакансия-водород» $V-nH$ существенно меньше, чем время жизни позитронов в моновакансии.

В работах Я.Чижека и Х.Хансена было показано, что в комплексах типа «моновакансия-водород» добавление каждого следующего атома водорода приводит к уменьшению времени жизни позитронов на 8 – 25 пс, в зависимости от материала.

Исходя из данного предположения, с учетом погрешности измерений, можно выделить временные компоненты, соответствующие аннигиляции позитронов, захваченных комплексами типа V-nH. Таким образом, были выделены следующие временные компоненты: $\tau_{V-0H} = 227 \pm 5$ пс; $\tau_{V-1H} = 211 \pm 3$ пс; $\tau_{V-2H} = 201 \pm 3$ пс; $\tau_{V-3H} = 193 \pm 4$ пс.

В литературе отсутствуют данные о времени жизни позитронов в комплексах типа «моновакансия-водород» для титана. Однако оценить корректность полученных значений возможно, сопоставив их с данными об изменении временного распределения аннигиляции позитронов в зависимости от количества атомов водорода, связанных с вакансией, для других металлов.

В работах Х.Хансена и Я.Чижека представлены данные о времени жизни позитронов в дефектах типа «моновакансия-водород» в зависимости от количества атомов водорода в комплексе для ниобия и алюминия, соответственно.



Уравнение	$y = a + b \cdot x$		
Индекс корреляции	0,98978	0,99438	0,99915
		Значение	Станд. откл.
Al	a	252	1,34164
	b	-10	0,58554
Nb	a	212	0,98995
	b	-12,2	0,52915
Ti	a	220	0,32404
	b	-10,3	0,17321

Рисунок 6 – Зависимость значения времени жизни позитронов от количества атомов водорода, связанных с моновакансией для алюминия, ниобия и титанового сплава ВТ1-0.

Так как угловой коэффициент k уравнения прямой для титанового сплава сопоставим со значениями, полученными для алюминия и ниобия, то можно заключить, что количество атомов водорода, связанных с вакансией для титанового сплава, определено верно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан уникальный цифровой спектрометрический комплекс для исследования и контроля дефектов структуры в системах «металл-водород» комплексно объединяющий методы анализа временного распределения аннигиляции позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии с использованием схемы совпадений.

2. На примере титанового сплава ВТ1-0, насыщенного водородом из газовой среды при температуре 873 К до концентраций в диапазоне (0,8 ÷ 32,0) ат. %, показаны экспериментальные возможности разработанного

спектрометрического комплекса для исследования и контроля структурных дефектов в системах металл-водород.

3. Исследование временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 позволило подтвердить существующие закономерности, заключающиеся в том, что при малом содержании водорода (до 1,31 ат. %) в титановом сплаве ВТ1-0 изменения аннигиляционных параметров происходят за счет расширения кристаллической решетки в результате наводороживания. Водород, локализованный в вакансионных дефектах, вносит вклад в долгоживущую компоненту временного распределения позитронов, а также проявляется в параметрах формы ДУАЛ. Кроме того были установлены новые закономерности формирования вакансионных и водород-вакансионных комплексов в зависимости от содержания водорода в титановом сплаве ВТ1-0 после наводороживания из газовой среды:

а) диапазоне концентраций водорода (1,31 ÷ 2,28) ат. % происходит образование моновакансий, а также вакансионных комплексов mV ($2 < m < 4$), преимущественно за счет коагуляции уже существующих вакансий;

б) при содержании водорода от 2,28 до 4,23 ат.% происходит взаимодействие водорода с вакансионными комплексами и образование дефектов типа «комплекс-водород» $mV-nH$, кроме того данный процесс сопровождается интенсивным образованием одиночных вакансий, которые впоследствии связываются с атомами водорода и образуют водород-вакансионные комплексы;

в) в диапазоне концентраций (5,10 ÷ 31, 41) ат. % в основном образуются водород-вакансионные комплексы типа $V-nH$ ($1 < n < 3$) и $mV-nH$.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Arefjev K. P. , Grafutin V. I. , Prokopjev E. P. , Lider A. M. , Laptev R. S. , Bordulev Y. S. Application of positron spectroscopy for investigation of threshold space of oil-gas rocks // Central European Journal of Chemistry. - 2014 - Vol. 12 - №. 12. - p. 1280-1284 [577606-2014]

2. Bordulev Y. S. , Laptev R. S. , Kudiyarov V. N. , Lider A. M. Investigation of Commercially Pure Titanium Structure during Accumulation and Release of Hydrogen by Means of Positron Lifetime and Electrical Resistivity Measurements // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 880. - p. 93-100 [1701-2014]

3. Laptev R. S. , Bordulev Y. S. , Kudiyarov V. N. , Lider A. M. , Garanin G. V. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen // Advanced Materials Research. - 2014 - Vol. 880. - p. 134-140 [2001-2014]
4. Арефьев К. П. , Графутин В. И. , Прокопьев Е. П. , Лидер А. М. , Лаптев Р. С. , Бордулев Ю. С. Применение позитронной спектроскопии для исследования порового пространства нефтегазоносных пород // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 189-193 [11822-2013]
5. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. , Кудияров В. Н. , Лидер А. М. Исследование структуры титанового сплава ВТ1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектрометрии по времени жизни позитронов // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 167-172 [10420-2013]
6. Градобоев А. В. , Арефьев К. П. , Торхов Н. А. , Асанов И. А. , Лидер А. М. , Лаптев Р. С. Позитронный отжиг приборных структур на основе GaN // Известия вузов. Физика. - 2012 - Т. 55 - №. 11/2 - С. 247-250 [8372-2012]
7. Кренинг М. Х. , Лаптев Р. С. , Лидер А. М. , Маликов Е. Л. , Рычков М. М. , Шестак А. П. Исследование возможности применения магнитной системы малогабаритного бетатрона для индукционного циклического ускорителя позитронов // Контроль. Диагностика. - 2012 - №. 13. - С. 192-196 [1578-2013]
8. Лаптев Р. С. , Гоголева Т. С. , Рычков М. М. , Шестак А. П. , Маликов Е. Л. , Лидер А. М. Моделирование процесса инжекции позитронов от радиоизотопного источника в индукционном циклическом ускорителе // Фундаментальные исследования. - 2013 - №. 6-4. - С. 880-885 [4387-2013]
9. Лаптев Р. С. , Лидер А. М. , Кудияров В. Н. , Гаранин Г. В. , Бордулев Ю. С. Временное и импульсное распределение аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 при различном содержании водорода // Известия вузов. Физика. - 2013 - Т. 56 - №. 11/3. - С. 138-143 [10317-2013]

Публикации в других изданиях

1. Bordulev Y. S. , Laptev R. S. , Lider A. M. , Krening M. K. Development of a Digital Spectrometric System for Material Studying by Positron Annihilation Techniques // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. - Tomsk: TPU Press, 2012 - Vol. 2 - p. 224-227 [10316-2012]
2. Bordulev Y. S. , Laptev R. S. Positron lifetime spectrometer [Electronic resorces] // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 23-26 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 36-38. - Mode of

access: http://science-persp.tpu.ru/Previous%20Materials/Konf_2013.pdf [5082-2013]

3. Laptev R. S. , Gogolev A. S. , Lider A. M. , Rychkov M. M. , Shestak A. P. , Malikov E. L. , Bordulev Y. S. Simulation of positron source based on the conversion of the electron beam generated by small-sized betatrons // 52nd Annual Conference of the British Institute of Non-Destructive Testing: Proceedings, Telford, September 10-12, 2013. - Northampton: BINDT, 2013 - p. 333-339 [701709-2014]

4. Laptev R. S. , Kudiyarov V. N. , Bordulev Y. S. , Lider A. M. Investigation of the technically pure titanium structure during accumulation and release of hydrogen by means of positron annihilation lifetime spectroscopy // Advanced Metals, Ceramics and Composites: 12th China-Russia Symposium, Kunming, November 20-23, 2013. - Yunnan: Yunnan Publishing Corporation Group, 2013 - Vol. 1 - p. 290-294 [12186-2013]

5. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. Спектрометр времени жизни позитронов [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 3 т., Томск, 15-19 Апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 1 - С. 131-132. - Режим доступа: <http://portal.tpu.ru:7777/science/konf/ctt/proceedings/2013> [5077-2013]

6. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. , Лидер А. М. , Кузнецов П. В. , Корзников А. В. , Рахматулина Т. В. Позитронная спектроскопия дефектной структуры субмикроструктурного никеля при низкотемпературном отжиге // Иерархически организованные системы живой и неживой природы: тезисы докладов международной конференции , Томск, 9-13 Сентября 2013. - Томск: ИФПМ СО РАН, 2013 - С. 390-391 [45301-2014]

7. Бордулев Ю. С. , Лаптев Р. С. , Гаранин Г. В. , Лидер А. М. Оптимизация параметров спектрометра для исследования времени жизни позитронов в материалах // Современные наукоемкие технологии. - 2013 - №. 8-2. - С. 184-189 [4976-2013]