

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Глава 2



Харьков – 2015

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 2.**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Харьков – 2015

УДК 669.295:539.143

ББК 22.383

К-21

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина*

Рецензенты: С. Д. Лавриненко, доктор физико-математических наук–ННЦ
«ХФТИ»

АА. Пархоменко, доктор физико-математических наук–ННЦ
«ХФТИ»

**К-21 Кириченко В. Г. ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ. ГЛАВА 2**

-Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 481 с.–209 ил.

ISBN 978-966-623-493-6

В монографии изложены результаты исследований в области радиационного материаловедения, на основе уникальных ядерно-физических методов исследования СТВ в твердых телах. Приведены данные о кинетике и механизмах фазовых превращений в сплавах циркония и сталях, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, облучению и коррозии. Изложены результаты анализа трансмутационных эффектов в сплавах циркония. Обнаруженная впервые приповерхностная сегрегация интерметаллических включений позволяет на микроскопическом уровне понять и изучить роль выделений и механизмы и пути повышения радиационной и коррозионной стойкости циркониевых сплавов. конструкционных материалов. Основные результаты можно использовать при анализе свойств широкого класса современных

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2015

© В. Г. Кириченко, 2015

© Дончик И. Н., макет обложки, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЛАВАХ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	68
2.1.	Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах	69
2.2.	Параметры мессбауэровской спектроскопии	71
2.3.	Техника эксперимента: методы измерения, детекторы	77
2.4.	Техника наблюдения эффекта Мессбауэра по электронам конверсии	82
2.5.	Техника эксперимента: методы приготовления, термомеханической обработки, облучения и коррозионных испытаний сплавов	94
2.6.	Экспериментальные методы исследования	102
2.7.	Сравнение использованных экспериментальных методов	109
	Выводы	111

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СПЛАВАХ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

К ядерно-физическим методам относятся методы регистрации СТВ - ядерный гамма-резонанс (ЯГР, или эффект Мессбауэра), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), метод возмущенных угловых корреляций (ВУК), метод ориентированных ядер (ОЯ) и ряд других. Сверхтонкие взаимодействия (СТВ) – это взаимодействия ядерной подсистемы с электронной подсистемой в конденсированных средах, которые проявляются в смещении и расщеплении ядерных спектров.

Ядерно-физические методы изучения СТВ являются достоверными источниками информации о следующих характеристиках твердых тел:

- ◆ спиновая и электронная плотности в твердых телах;
- ◆ локальное окружение ядер-зондов;
- ◆ динамика кристаллической решетки;
- ◆ структурные и фазовые превращения в конденсированных средах;
- ◆ диффузионные и миграционные процессы;
- ◆ магнитная структура твердых тел и магнитные явления в твердых

телах.

Экспериментальные методы регистрации СТВ, в частности ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра), широко применяются при решении многих проблем и задач физики твердого тела и физического материаловедения, проблем физики радиационных повреждений и реакторного материаловедения [232, 233].

Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение СТВ в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как

сплавы циркония, хрома, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионностойкие стали [234]. Получаемая посредством СТВ информация специфична тем, что она характеризует локальные свойства твердых тел в ядерном и атомном масштабах с уникально высоким энергетическим разрешением $\Delta E/E$, достигающим $10^{-14} - 10^{-16}$ для некоторых мессбауэровских изотопов (например, Fe^{57} , Zn^{67}).

2.1. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах

Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах можно разделить на электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействие.

В случае наблюдения эффекта Мессбауэра первое взаимодействие проявляется в виде изомерного сдвига мессбауэровских спектров, измеряющего зарядовую электронную плотность в области ядра $|\psi(0)|^2$. Электрическое монопольное взаимодействие:

$$H_m = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle r^{-2} \rangle |\psi(0)|^2 \quad (2.1)$$

Электрическое квадрупольное взаимодействие H_Q описывает взаимодействие между градиентом электрического поля (ГЭП и квадрупольным моментом ядра):

$$H_Q = \frac{1}{4} eV_{zz} Q \frac{3m^2 - J(J+1)}{J(2J-1)}. \quad (2.2)$$

Магнитный дипольный член гамильтониана СТВ:

$$H(M1) = \frac{16\pi}{3} \mu_{\zeta} \gamma_N \hbar \sum_i \vec{I}_i \vec{S}_i \delta(\vec{r}_i) + 2\mu_{\zeta} \gamma_N \hbar \sum_i \left\{ \frac{\vec{I}_i \vec{S}_i}{r_i^3} - \frac{3(\vec{I}_i \vec{r}_i)(\vec{S}_i \vec{r}_i)}{r_i^5} \right\} + \quad (2.3)$$

$$\frac{\gamma_N e \hbar}{mc} \sum_i \frac{\vec{I}_i \vec{L}_i}{r_i^3}.$$

Здесь μ_B – магнетон Бора, γ_N – ядерный магнетон, $\vec{I}, \vec{S}_i, \vec{L}_i$ – операторы ядерного спина и электронных, спинового и орбитального моментов, соответственно, $\delta(r_i)$ – дельта-функция Дирака, m – масса электрона, c – скорость света, r_i – радиус-вектор i -го электрона. Первый член в (2.3) соответствует контактному взаимодействию Ферми. Второй связан с диполь-дипольным взаимодействием. Третий определяется взаимодействием между ядерным спином и орбитальным атомным моментом. Собственные значения энергии магнитного члена гамильтониана СТВ: \

$$E_m = -\frac{\mu H m_i}{I}, \quad (2.4)$$

где μ – ядерный магнитный момент, H – суммарное магнитное поле на ядре. Магнитное СТВ приводит к полному снятию вырождения ядерных уровней.

Среднеквадратичные смещения $\langle x^2 \rangle$ и среднеквадратичные скорости $\langle v^2 \rangle$ атомов в твердых телах определяются интегралами по функции распределения частот колебаний атомов $J(\omega)$ (M – масса атома, k – постоянная Больцмана) твердого тела с усреднением по всем кристаллографическим направлениям и не чувствительны к тонким деталям фононного спектра: \

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^{\infty} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \frac{J(\omega)}{\omega} \omega d\omega, \quad (2.5)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M} \int_0^{\infty} \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \omega d\omega. \quad (2.6)$$

Если атомы участвуют в диффузионном движении, то линия уширяется на $\Delta\Gamma_D$. В случае непрерывной диффузии с коэффициентом D :

$$\Delta\Gamma_D = (2E_0^2/hc^2) D. \quad (2.7)$$

Таким образом, увеличение полуширины линии резонанса в случае ЯГР пропорционально коэффициенту диффузии, т. е. $\Delta\Gamma_D \sim D$, но такая простая зависимость имеет место не всегда. В случае больших значений D имеет место соотношение $\Delta\Gamma_D \sim \sqrt{D}$, и уширение линии носит доплеровский характер. Для ^{57}Fe заметное уширение линии должно быть при $\tau \leq 10^{-7}\text{с}$ и $D > 10^{-9}\text{см}^2/\text{с}$.

2.2. Параметры мессбауэровской спектроскопии

Величины $\langle x^2 \rangle$ и $\langle v^2 \rangle$ экспериментально могут быть определены методом ЯГР (эффекта Мессбауэра), поскольку в гармоническом приближении теории кристаллов вероятность эффекта Мессбауэра:

$$f = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2), \quad (2.8)$$

где $\lambda = \lambda / 2\pi$ – приведенная длина волны резонансного γ - излучения.

Среднеквадратичная скорость определяет доплеровский сдвиг второго порядка: $\delta E = -\langle v^2 \rangle / 2c = \delta_{\text{темп}}$. Экспериментально измеряемое значение $\delta_{\text{из}}$ является результирующим двух сдвигов: сдвига, определяемого распределением электронной плотности – изомерного сдвига $\delta_{\text{хим}}$ и сдвига, определяемого среднеквадратичной скоростью колебаний ядер – температурного сдвига $\delta_{\text{темп}}$ [235, 236]: $\delta_{\text{из}} = \delta_{\text{хим}} + \delta_{\text{темп}}$. В рамках эйнштейновской модели твердого тела для $\delta_{\text{темп}}$ можно получить выражение:

$$\delta_{\text{темп}} = \frac{3}{4} \frac{\hbar \omega_E}{M} \text{cth} \left(\frac{\hbar \omega_E}{2kT} \right). \quad (2.9)$$

Значения ω_E можно определить из температурной зависимости вероятности эффекта:

$$\frac{R}{\hbar\omega_E} \left[\operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT_2} \right) - \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT_1} \right) \right] - \ln \frac{fT_1}{fT_2} = 0. \quad (2.10)$$

Изомерный сдвиг пропорционален плотности s -электронов в месте расположения ядра $\|\Psi(0)\|^2$, где $\psi_s(0)$ волновая функция s -электронов в центре атома. Волновая функция $\psi_s(0)$ неодинакова для различных химических соединений, что приводит к сдвигу линий испускания и поглощения:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_B^2 - R_O^2) \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right\}, \quad (2.11)$$

где e – элементарный заряд; Z – порядковый номер ядра; R_B и R_O – радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях, значки «А» и «S» относятся к поглотителю и источнику γ -квантов соответственно.

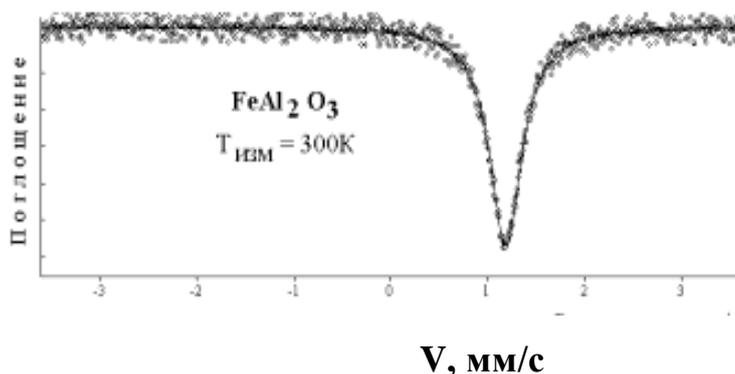


Рис. 2.1. Изомерный сдвиг. Пример синглетной линии поглощения.

Экспериментально значение изомерного сдвига определяют как расстояние между положениями максимумов или центра тяжести резонансных кривых исследуемого вещества относительно стандарта (рис. 2.1).

В качестве стандарта для резонансной спектроскопии соединений железа используется нитропруссид натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (рис. 2.2). Нитропруссид натрия имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

Квадрупольное взаимодействие вызывается взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем в месте расположения ядра в кристаллах с некубической решеткой. Для аксиально-симметричного поля с осью, направленной по оси Z , энергия квадрупольного взаимодействия:

$$E_Q = e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \frac{Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)], \quad (2.12)$$

где e – градиент напряженности электрического поля в месте нахождения ядра; I – спин ядра; m – магнитное квантовое число; Q – квадрупольный момент ядра.

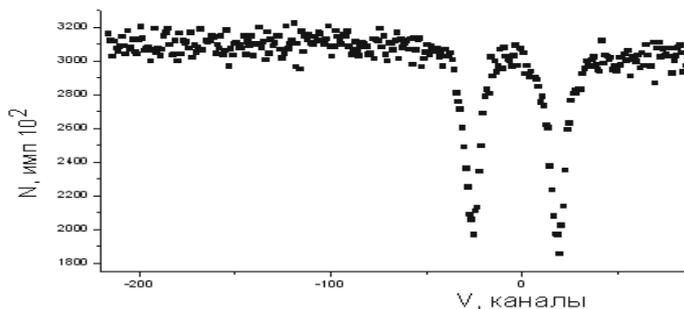


Рис. 2.2. Квадрупольное расщепление мессбауэровских спектров.

Поглотитель – нитропруссид натрия. Источник Co^{57} в матрице хрома

Для ядра ^{57}Fe основное состояние имеет $Q = 0$, поэтому основной уровень нерасщепленный, а первое возбужденное состояние расщепляется на два ($\pm 3/2$) и ($\pm 1/2$) подуровня с расстоянием между ними:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}. \quad (2.13)$$

Здесь мы также имеем произведение двух факторов: ядерного (квадрупольный момент Q) и электронного (градиент напряженности электрического поля d^2U/dz^2).

Магнитное расщепление. В мессбауэровских спектрах может наблюдаться также магнитная (ядерная зеемановская) сверхтонкая структура ядерных уровней, обусловленная взаимодействием дипольного момента ядра μ с магнитным полем H_e . Если за время жизни мессбауэровского уровня ядра на его магнитный момент действует эффективное магнитное поле, создаваемое электронной оболочкой, то полностью снимается вырождение по m и каждый уровень расщепляется на $2I + 1$ подуровней. Энергия магнитного взаимодействия записывается при этом в виде

$$E_{\mu} = \vec{\mu}_I \vec{H}, \quad (2.14)$$

где μ_I – магнитный момент ядра; \vec{H} – вектор напряженности магнитного поля в месте нахождения ядра. Такого рода взаимодействие имеет место в различных магнитоупорядоченных системах – ферромагнетиках и ферритах, находящихся в состояниях ниже соответствующих точек Кюри (Нееля). Однако для вещества в парамагнитном состоянии может иметь место расщепление каждого уровня ядра на $(2I + 1)$ подуровней: если время релаксации электронного спина сравнимо с периодом ларморовской прецессии ядра и больше его (рис. 2.3) [232].

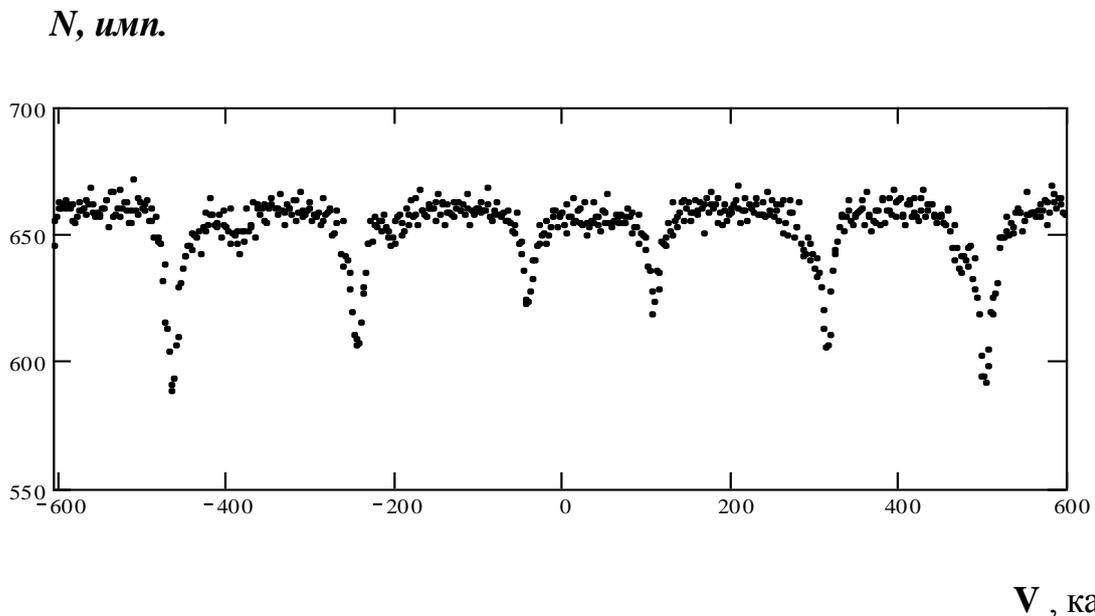


Рис. 2.3. Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного состояния ядра ^{57}Fe . Источник ^{57}Co в хrome. Поглотитель Fe_2O_3

При наличии магнитного взаимодействия расстояния между расщепленными

уровнями определяются выражением $\Delta E_{\mu} = \mu_I \frac{H}{I}$.

Таким образом, в выражение для магнитного взаимодействия, как и для изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, также входит произведение двух величин: ядерной – магнитного момента ядра и электронной – эффективного магнитного поля в месте нахождения ядра. При интерпретации полученных данных следует учитывать, что для изотопа ^{57}Fe отношение $(\Delta R/R) < 0$, поэтому для сдвига положительного относительно α - Fe (как в случае гематита) данное соединение имеет пониженную электронную плотность. Это объясняется тем, что 4s-орбиталь у ионов Fe^{3+} в отличие от металлического железа незанята (рис. 2.4).

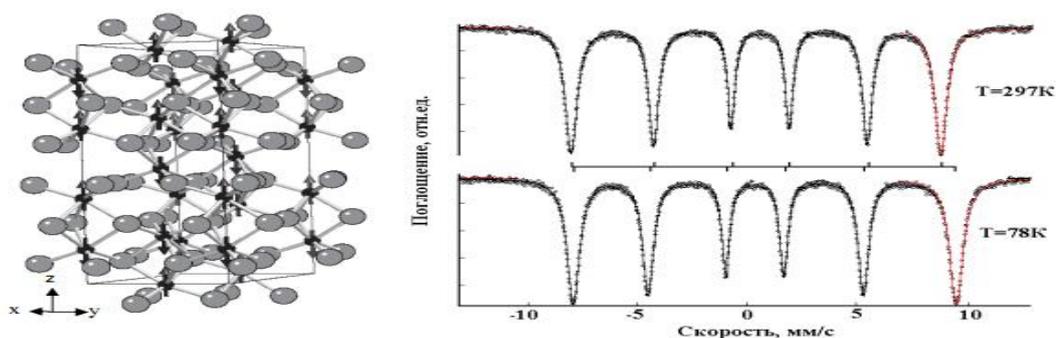


Рис. 2.4. Фрагмент кристаллической (слева) и магнитной (справа) структуры гематита выше и ниже температуры Мориана [237]

Форма и ширина линии. Энергетический спектр линии испускания в случае эффекта Мессбауэра определяется следующим выражением:

$$J(E, \nu) = \frac{const}{\left[E - E_p - \left(\frac{\nu}{c} \right) E_p \right]^2 - \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}, \quad (2.15)$$

где E_p – энергия ядерного перехода; – доплеровский сдвиг линии испускания, соответствующий относительной скорости ν между источником и поглотителем; Γ – естественная ширина линии. Если относительная скорость перемещения ν источника относительно поглотителя значительно меньше скорости света c , что

имеет место практически всегда, то для лабораторной системы координат частота ν испускаемых или поглощаемых γ - квантов будет определяться выражением:

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \alpha - \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \right). \quad (2.16)$$

Здесь ν_0 - частота γ - квантов для неподвижных друг относительно друга источника и поглотителя, α - угол между направлением регистрации γ - кванта и вектором скорости относительного перемещения источника или поглотителя. На рис.2.5 представлена 3D-диаграмма, построенная по данным [238-243] в координатах N - n - α , где N -интенсивность, n - частота вращения, α - угол поворота оси вращения. Диаграмма демонстрирует возможность повышения точности измерения сдвигов мессбауэровских линий при изменении положения α оси вращения при низких частотах вращения n и малых относительных энергетических смещениях.

Эта диаграмма подтверждает экспериментальную возможность проведения измерений с более высокой точностью. Минимально измеримые значения линейных скоростей в случае использования изотопа Fe^{57} составляет около $5 \cdot 10^{-5}$ мм/с, для изотопов Ta^{181} этот предел понижается на два - три порядка.

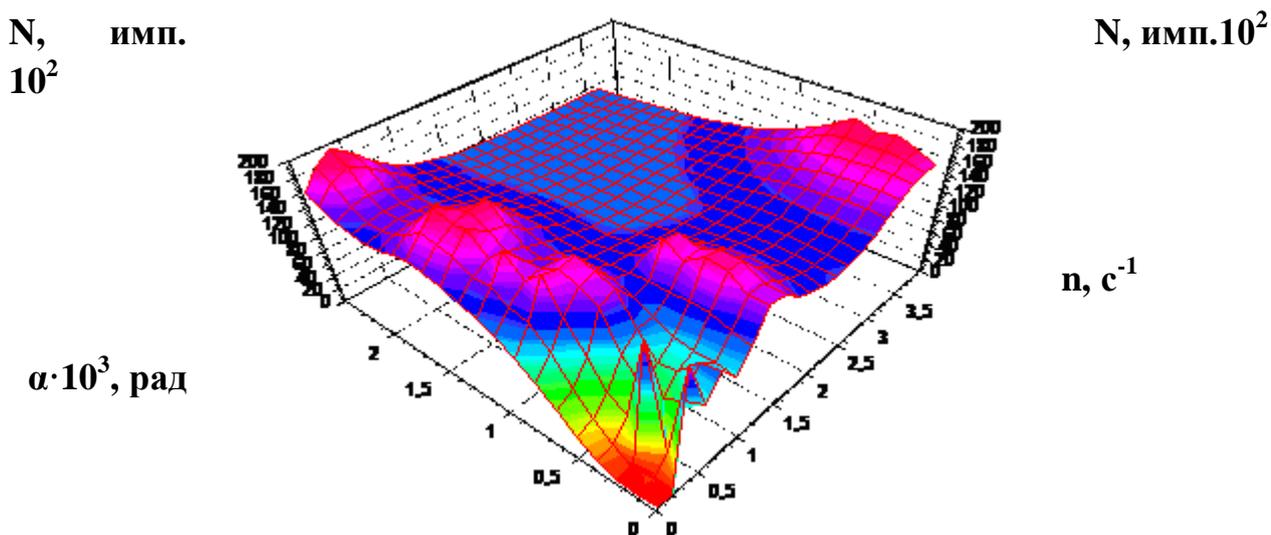


Рис.2.5. 3D-диаграмм в координатах N - n - α

По угловым скоростям точность определения достигает 0,001 град/с и

менее. Представляется целесообразным проведение дополнительных исследований для повышения уровня верификации новых моделей и теорий [244, 245] с учетом новых уточненных значений длин волн мессбауэровских изотопов ^{57}Fe ($\lambda = 0,86025587(26)$) и ^{119}Sn ($\lambda = 0,57556135(27)$) [246] и схем распада (рис. 2.6, 2.7).

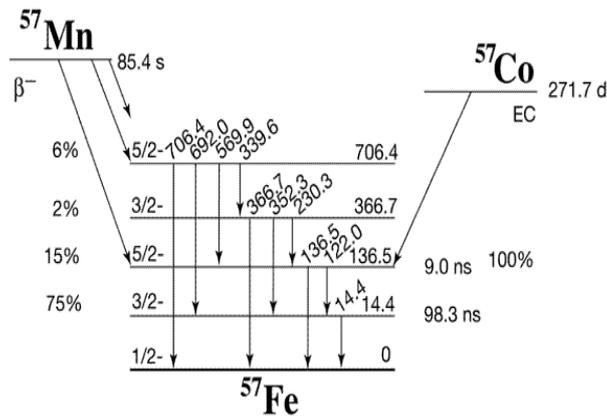


Рис.2.6. Схема ядерных уровней перехода $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$

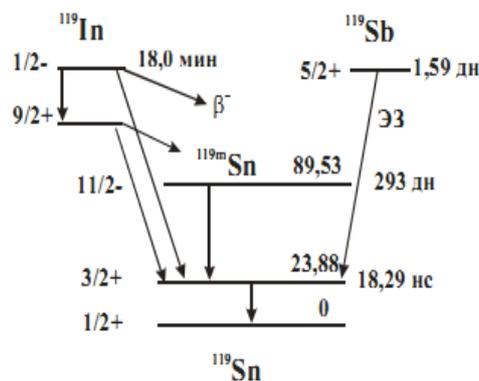


Рис.2.7. Схема ядерных уровней мессбауэровского перехода $^{119m}\text{Sn} \rightarrow ^{119}\text{Sn}$

2.3. Техника эксперимента: методы измерения, детекторы

Принцип измерения при наблюдении эффекта резонансного поглощения (или рассеяния) заключается в измерении интенсивности прошедших (или рассеянных)

γ -квантов в зависимости от скорости, с которой источник и поглотитель (или рассеиватель) движутся друг относительно друга. Это приводит к максимуму в резонансном поглощении и, соответственно, к минимуму в интенсивности прошедшего излучения (рис. 2.8) [237]. Относительные скорости, необходимые при таких измерениях, сравнительно невелики (от 0,01 см/с до 10-20 см/с). Источником мессбауэровского излучения служат ядра Co^{57} в металлической матрице (например, в Cr с ОЦК- структурой). Функциональная схема спектрометра представлена на рис. 2.9.

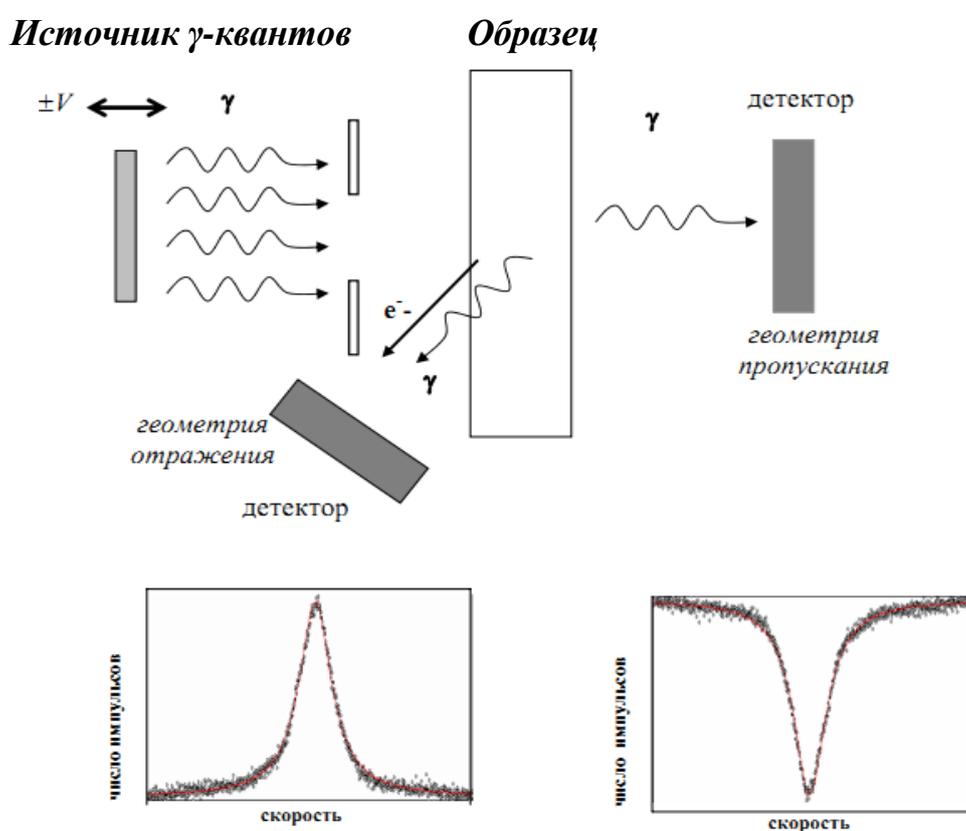


Рис. 2.8. Схемы наблюдения эффекта Мессбауэра в геометрии рассеяния (слева) и поглощения (справа) [237]

В качестве детектора резонансных гамма-квантов использовался сцинтилляционный счетчик, состоящий из кристалла NaI, активированного Tl и фотоэлектрического умножителя. Выходные импульсы с ФЭУ поступают на вход амплитудного дискриминатора, который обеспечивает выделение фотопика резонансного гамма-излучения из спектра источника. Для измерения

спектра гамма-резонансного поглощения в спектрометре используется доплеровское смещение энергии гамма-квантов.

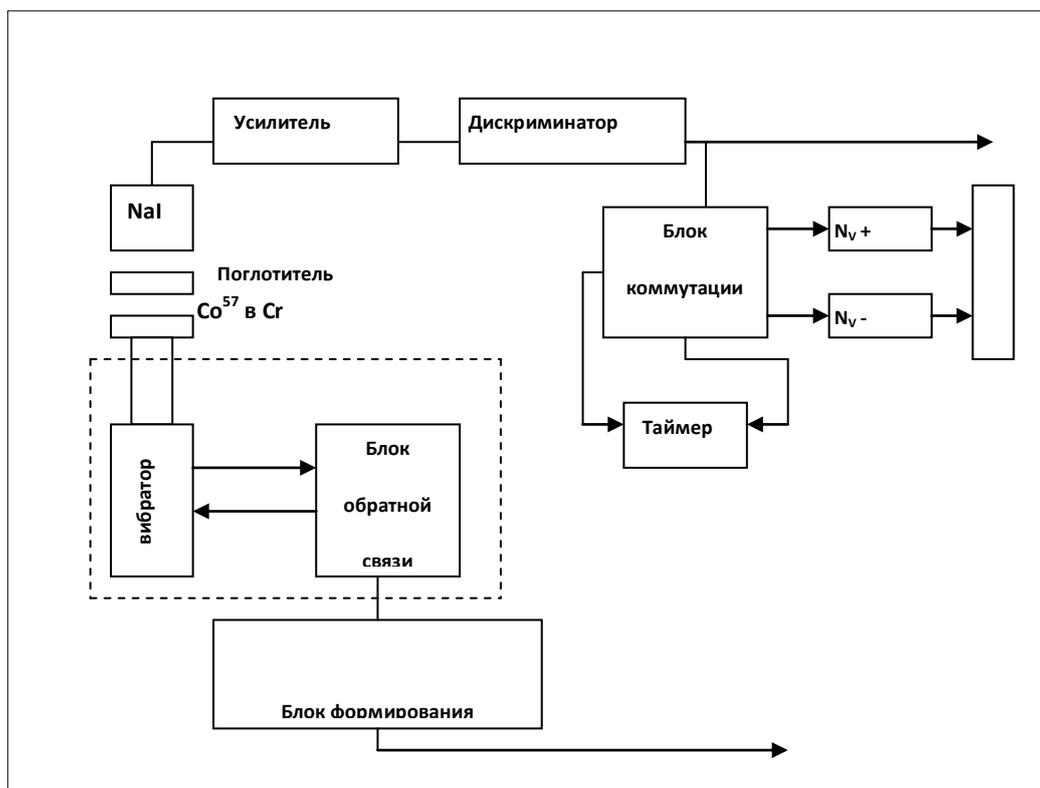


Рис. 2.9. Функциональная схема модернизированного ядерного гамма-резонансного спектрометра типа ЯГРС-4М

Положительной скорости соответствует сближение источника и поглотителя, а отрицательной – отдаление источника от поглотителя. Перемещение источника относительно поглотителя осуществляется с помощью электродинамического вибратора. Блок формирования задающих сигналов скорости обеспечивает формирование сигналов пилообразной, прямоугольной и трапецеидальной формы. Блок электронной коммутации и управления обеспечивает логическую связь блоков спектрометра в процессе набора числа счетов, а также предназначен для автоматического управления блоком счета при переходе с положительной скорости на отрицательную, а также для задания скорости в процессе набора спектра. Для повышения точности измерений разработана схема универсального мессбауэровского спектрометра

[247], иллюстрированная схемой интерфейса и симуляции спектра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис.2.10, 2.11).

Методика «черного поглотителя» учета нерезонансного фона. Определение вероятности испускания резонансных гамма-квантов значительно упрощается при использовании метода черного поглотителя для учета нерезонансного фона при регистрации спектров. Черный поглотитель представляет собой смесь соединений с различным распределением изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений и является абсолютно непрозрачным для мессбауэровских γ -квантов. Такими соединениями для спектроскопии Fe^{57} являются литиевые и аммониевые фториды железа.

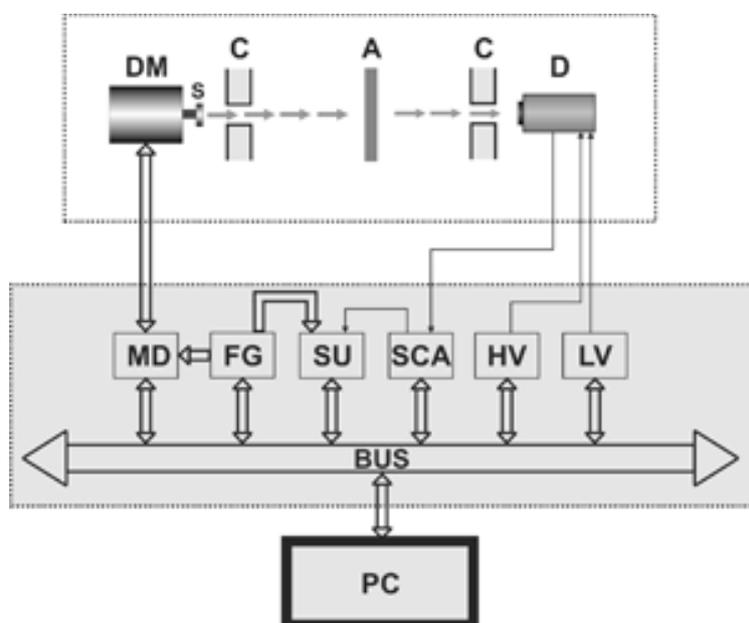


Рис.2.10. Современная схема гамма резонансного спектрометра мессбауэра состоит из электроники регистрации, интерфейсного блока, персонального компьютера



Рис. 2.11. Симуляция мессбауэровского спектра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Сечение поглощения с толщиной поглотителя в значительной степени увеличивается и спектр искажается (рис.2.12). Предположим, что черный поглотитель имеет неограниченное поперечное сечение в энергетической области $-z\Gamma < \varepsilon - \varepsilon_0 < z\Gamma$, тогда проходящее через поглотитель излучение

$$\frac{\Gamma}{\pi} \int_{\varepsilon_0 - z\Gamma}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2/4} = 1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg}(2z) \quad (2.17)$$

Следовательно, $\eta(0)$ приближается к f , как $\frac{2}{\pi} \operatorname{arctg}(2z)$ стремится к 1.

Выбор оптимальной толщины поглотителя производится на основе зависимостей величины эффекта черного поглотителя для различных эффективных толщин по ядрам Fe^{57} . В результате измерений η , выполненных с источником Co^{57} в матрице Cr , было установлено, что при толщине поглотителя по изотопу Fe^{57} $n_a > 4 \text{ мг/см}^2$ кривая выходит на насыщение и при толщине $n_a > 10 \text{ мг/см}^2$ опускается вниз. Отсюда поглотитель толщиной $n_a = 10 \text{ мг/см}^2$ является абсолютно непрозрачным для мессбауэровских γ -квантов. Данный поглотитель и используется для определения нерезонансного фона при исследовании железосодержащих материалов (рис. 2.13-2.14) [248, 249].

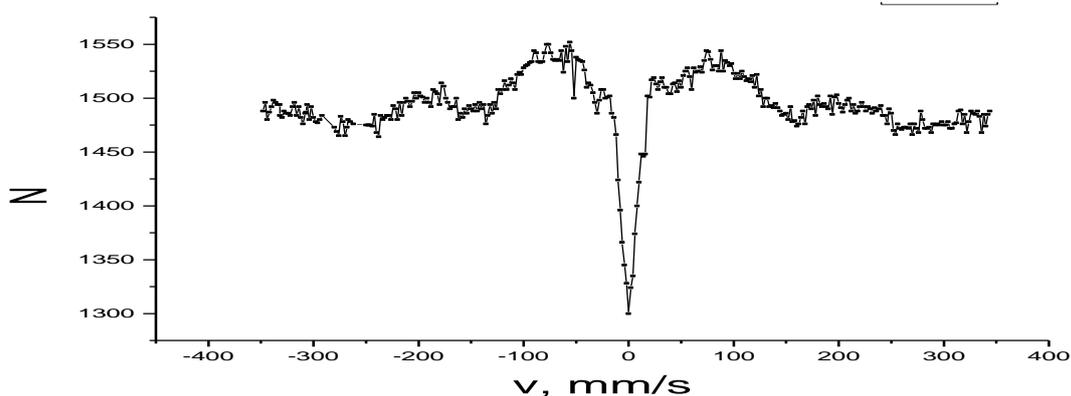


Рис.2.12. Нескорректированный спектр деформированной стали 08X18Н10Т

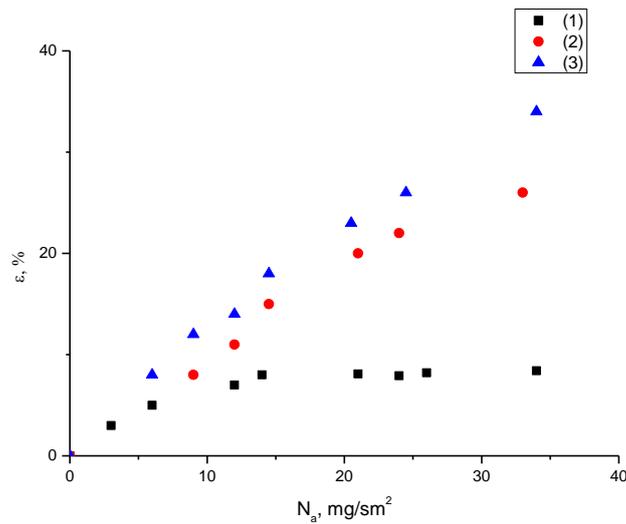


Рис.2.13. Зависимости эффекта поглощения от плотности ядер ^{57}Fe без учета фона (1), с учетом фона (Ni - фильтр) (2) и с черным поглотителем (3)

N , имп.

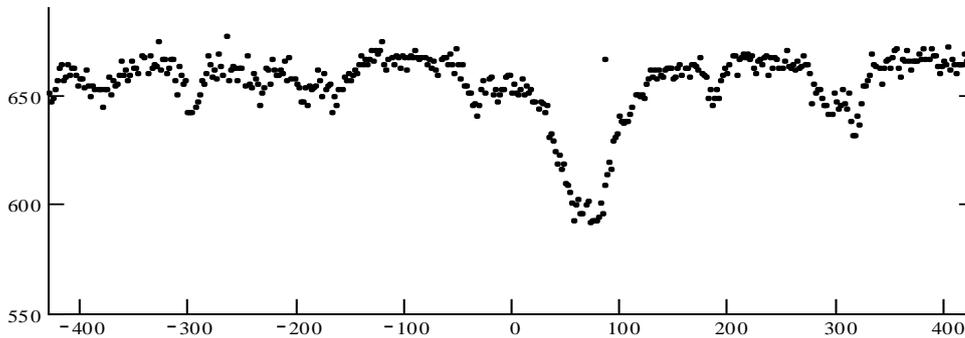


Рис.2.14. Скорректированный спектр железосодержащего образца

\

Основной трудностью проведения фазового анализа с помощью мессбауэровской спектроскопии в геометрии поглощения является нелинейная зависимость интенсивности мессбауэровских спектров от эффективной толщины образцов. Это затруднение устраняется при использовании методики регистрации мессбауэровских спектров рассеяния при детектировании электронов внутренней конверсии.

2.4. Техника наблюдения эффекта Мессбауэра по электронам конверсии

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ), использующая ядра ^{57}Fe , является методом неразрушающего анализа и контроля тонких железосодержащих слоев и тонких пленок. Она основана на регистрации в геометрии рассеяния электронов внутренней конверсии и оже-электронов, которые возникли при распаде возбужденного состояния ядра, образовавшегося в результате резонансного поглощения гамма-кванта с энергией 14,4 кэВ от радиоактивного источника. Распад возбужденного состояния сопровождается испусканием электронов внутренней конверсии К-серии (энергия 7,3 кэВ, вероятность испускания 0,81), L-серии (13,6 и 0,09), К, L-оже-электронов (5,6 и 0,63). При этом дополнительно возникают K_{α} - рентгеновские кванты (6,3 кэВ и 0,24) и гамма-кванты (14,4 кэВ и 0,09).

В методе МСКЭ число электронов ограничено рассеянием в материале образца. Только электроны, появившиеся из атомов, расположенных вблизи поверхности, могут покинуть образец. Около 65 % регистрируемых конверсионных электронов с энергией 7,3 кэВ образуются в слое глубиной $\sim 600 \text{ \AA}$ и 95 % – в слое глубиной $\sim 3000 \text{ \AA}$ от поверхности.

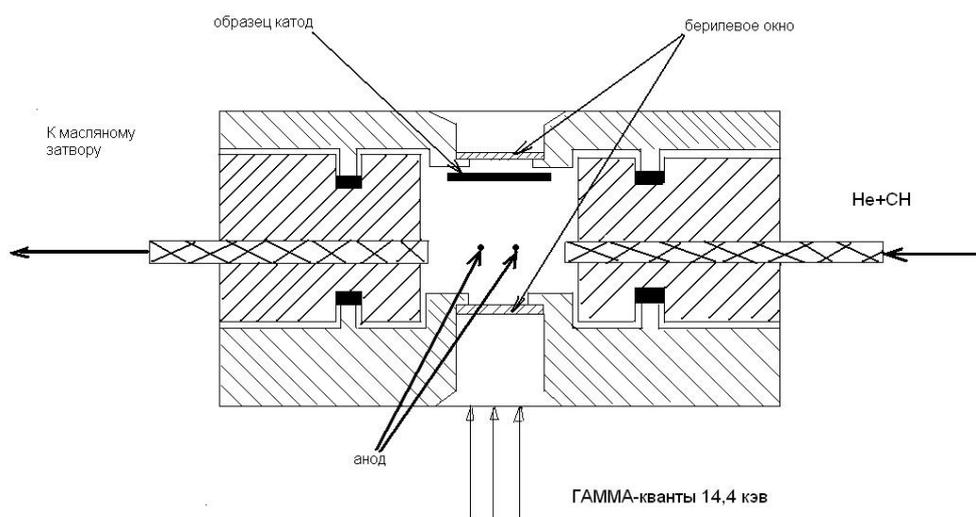


Рис. 2.15. Пропорциональный проточный гелиевый детектор

Таким образом, детектирование конверсионных и оже-электронов позволяет

получить мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe , находящихся в поверхностных слоях глубиной $\sim 3000 \text{ \AA}$. Чувствительность метода зависит от концентрации железа в поверхностных слоях и отношения числа конверсионных электронов к фону.

Регистрация спектров МСКЭ производится с помощью детекторов электронов, позволяющих добиться высокой эффективности регистрации электронов внутренней конверсии? как например газовых, на рис.2.15. На рис. 2.16 показана одна из схем регистрации спектров МСКЭ с помощью детектора. Селективность регистрации электронов по глубине определяется длиной свободного пробега без потерь энергии, которая зависит от начальной энергии электрона.

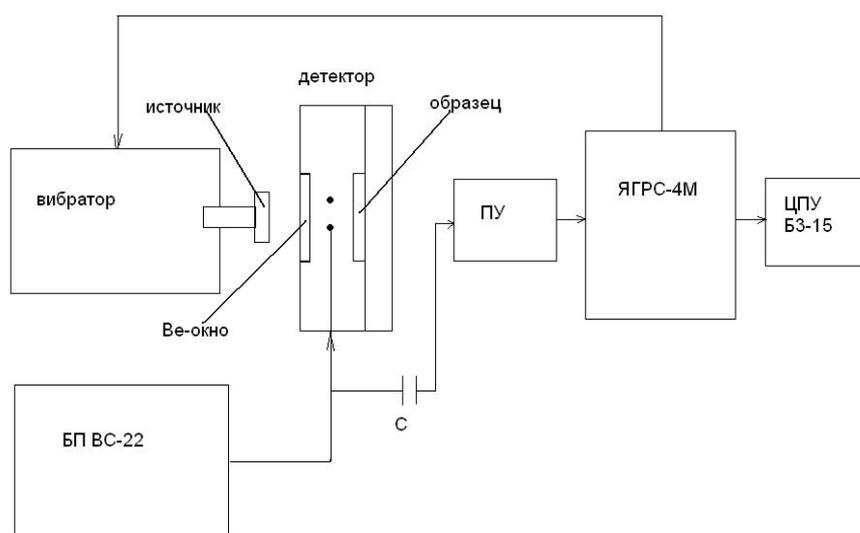


Рис. 16. Схема регистрации с детектором МСКЭ

Около 91 % зарегистрированных электронов с начальной энергией 7,3 КэВ (электронов, не испытывающих потерь энергии) вылетают из поверхностного слоя толщиной 250 \AA . Большая часть электронов с энергией 6,6 КэВ (89 %) выходит с глубины, превышающей 250 \AA . Пропорциональные проточные детекторы просты в изготовлении, надежны в эксплуатации и универсальны к выбору состава газовой смеси.

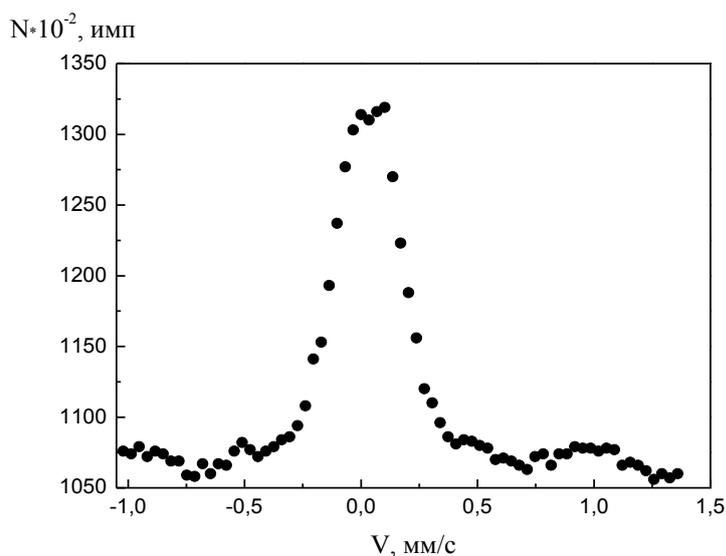


Рис. 2.17. МСКЭ спектр стали X18H10T. Изомерный сдвиг. Источник Co^{57} в хроме

Известные конструкции газоразрядных детекторов конверсионных электронов предназначены для работы только с одним образцом и неудобны для изучения неоднородных по свойствам материалов.

Для регистрации электронов внутренней конверсии в работе использовалась газовая смесь для проточных детекторов электронов, содержащая гелий и гасящую добавку [149]. В качестве гасящей добавки использовали пары этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и гептана $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ в следующем соотношении ингредиентов (об. %)

газообразный гелий	93 – 96
пары этилового спирта	1,5 – 6,5
пары гептана	0,2 – 0,5

Добавление в гелий паров этилового спирта позволяет производить эффективное гашение электрического разряда, возникающего при попадании электрона конверсии в промежуток катод–анод детектора.

Смесь готовят следующим образом. Газообразный гелий из баллона высокого давления через редуктор и вентиль тонкой регулировки пропускается через сосуд со смесью жидкого этилового спирта и гептана, который может подогреваться до температуры около $50\text{ }^\circ\text{C}$. В ходе этого процесса гелий

обогащается парами спирта и гептана в пропорции, определяемой содержанием спирта и гептана в сосуде и упругостью их паров при данной температуре.

Скорость протекания газовой смеси в среднем составляла 0,5 см³/мин.

Спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра ЯГРС-4М. В качестве источника использовался ⁵⁷Со в матрице Сг. Градуировка спектрометра производилась с помощью стандартных железосодержащих гамма-резонансных поглотителей (ГСО №1551-79).

Особенностью МСКЭ является высокая чувствительность к глубине нахождения атомов мессбауэровских изотопов в достаточно тонких (~10³–10⁴ Å) приповерхностных слоях и пленках, определяемых малыми значениями пробегов электронов энергий 5–20 кэВ в твердых телах.

Средний пробег R электронов, выраженный в ангстремах

$$R = 250 \left(\frac{A}{\rho Z^{n/2}} \right) \cdot E^n \quad (2.10)$$

где $n = \frac{1,2}{(1 - 0,29 \lg Z)}$, E – энергия электронов (кэВ), A – атомный или молекулярный вес, ρ – плотность, Z – атомный номер или число электронов на молекулу в случае соединений.

Чувствительность и точность в методике МСКЭ можно выразить с помощью двух параметров, величины эффекта резонансного рассеяния

$$\varepsilon_p = \frac{N(v_i) - N(\infty)}{N(\infty) - B_\delta} \quad (2.11)$$

(где N(v_i) – число импульсов в максимуме i-ой линии резонансного спектра рассеяния, N(∞) – число импульсов для значения скорости вдали от резонанса) и статистической погрешности измерения величины резонансного рассеяния

$$\omega = \sqrt{\frac{N(\infty)}{\varepsilon_p + 2}} \cdot \varepsilon_p \quad (2.12)$$

Вследствие малых значений анализируемых толщин в МСКЭ что приводит к отсутствию уширения линий спектров рассеяния за счет толщины поглощающего слоя и возможности использования приближения «тонкого» поглотителя для оценки параметров спектров рассеяния, используя выражение для ε_n в спектрах поглощения (см. раздел 2.2.). Для синглетных спектров рассеяния можно записать в приближении тонкого поглотителя

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} f_s f_a \frac{\alpha}{\alpha + 1} \cdot \frac{\sigma_0}{\sigma_\delta} \quad (2.13)$$

тогда,

$$\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n} = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \cdot \frac{1}{\sigma_\delta \cdot n}$$

Возможность высокой избирательности метода МСКЭ по глубине анализируемого слоя основана на зависимости энергетических потерь электронов от толщины слоя.

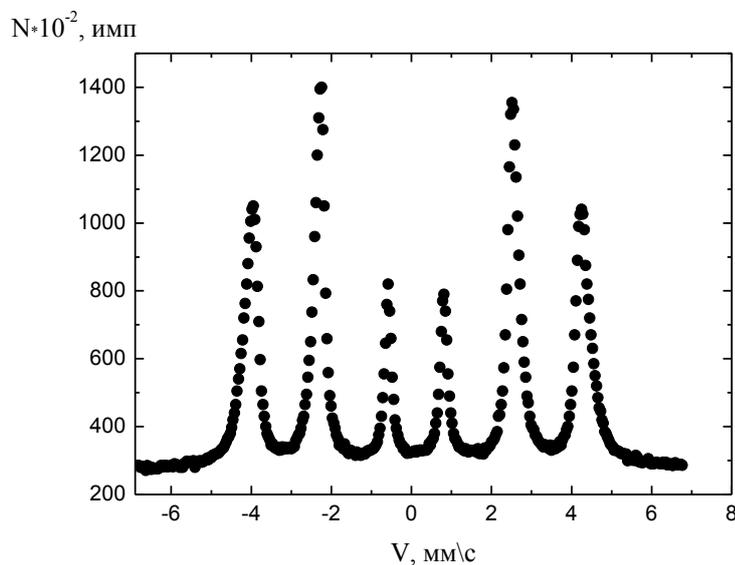


Рис. 2.18. МСКЭ спектр поверхности поликристаллического железа, обогащенного изотопом Fe^{57} до 85%

Наблюдается сильная зависимость спектров от толщины поверхностных слоев, определяемая эффективностью регистрации электронов различной

энергии. На рис. 2.6 показан стандартный спектр МСКЭ поверхности поликристаллического железа, обогащенного изотопом Fe^{57} до 85%, полученный с помощью газового пропорционального детектора конверсионных электронов [20].

Для исследования протяженных образцов, подвергнутых неравномерному по площади внешнему воздействию, например восстановлению, коррозии, термомеханической обработке, сварке, облучению был сконструирован и изготовлен кассетный детектор конверсионных электронов, позволяющий осуществлять плавный выбор различных участков поверхности исследуемого материала (рис. 2.17) [250]. Корпус 1 изготовлен из магния с целью уменьшения фона. Камера счетчика имеет прямоугольное сечение с внутренними размерами 400 мм × 25 мм × 20 мм. Вдоль камеры расположен направляющий винт 2, укрепленный в подшипнике 3 и вакуумном сальнике 4. При вращении винта 2 происходит перемещение кассеты 7 по внутренним пазам камеры. Кассета 7 представляет собой прямоугольную рамку с внешними размерами 200 мм × 20 мм × 15 мм. В верхней части происходит соединение кассеты 7 с направляющим винтом 2. В кассете может быть помещен протяженный образец 9 размерами до 200 мм × 20 мм или 10 образцов площадью 20 мм × 20 мм каждый. Крепление образцов к кассете производится с помощью крышки 6 с резиновым уплотнением 5. Ввод γ -излучения в счетчик производится через окно диаметром 18 мм, закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0,1 мм. За окном крепятся коллиматоры, определяющие размеры исследуемого участка. Анодом являются две вольфрамовые нити диаметром 0,02 мм. Расстояние между нитями равно 2 мм. Высокое напряжение подводится через электрический ввод в корпусе 1. Специально подобранная патентно защищенная газовая смесь ($He-CH_3OH$) [251] вводится и выводится через заливки, одна из которых расположена около окна, а вторая – около вакуумного сальника 4. Скорость протекания газовой смеси в среднем составляла 0,5 см³/мин. Спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра ЯГРС-4М. В качестве источника использовался ^{57}Co в

матрице Sr. Градуировка спектрометра производилась с помощью стандартных железосодержащих гамма-резонансных поглотителей (ГСОН \# 1551-79).

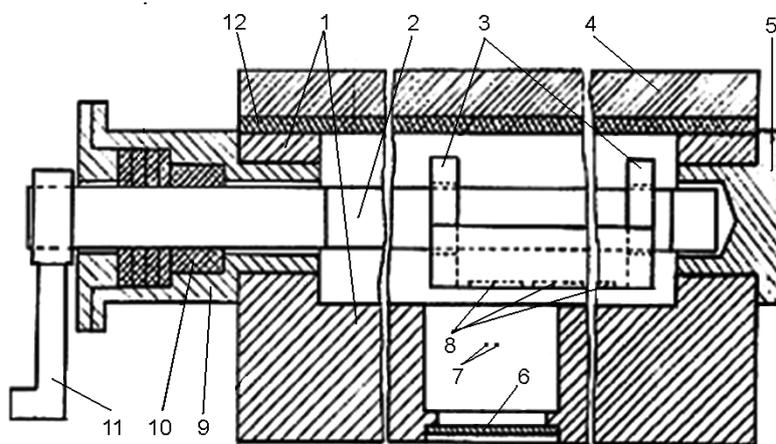


Рис. 2.19. Схема кассетного детектора конверсионных электронов.

1 – корпус, 2 – направляющий винт, 3 – кассета, 4 – крышка, 5 – втулка упорная, 6 – бериллиевое окно, 7 – анод, 8 – образцы, 9 – подшипник, 10 – вакуумный сальник, 11 – ручка, 12 – резиновое уплотнение

Кроме газового детектора для получения спектров, использовали электронный вакуумный спектрометр. Возможности этих спектрометров реализованы не полностью в прикладных применениях МСКЭ. Полученные в [252-255] электронные спектры аморфных пленок железа приведены на рис. 2.20.

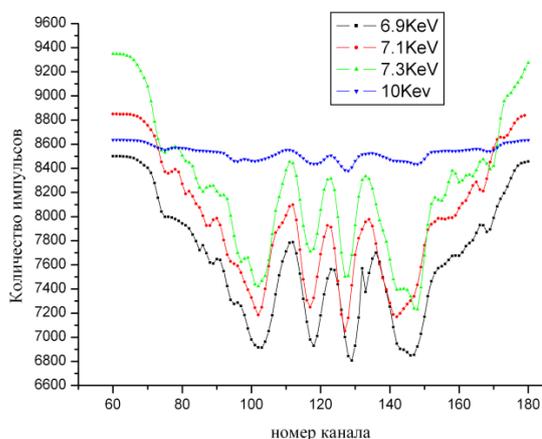


Рис. 2.20. Электронные спектры аморфного слоя Fe^{57} пленок железа

Наблюдается сильная зависимость спектров от толщины поверхностных слоев, определяемая эффективностью регистрации электронов различной энергии. На рис. 2.19 показан стандартный спектр МСКЭ поверхности железа, обогащенного изотопом Fe^{57} до 85 %, полученный с помощью газового пропорционального детектора конверсионных электронов [256].

При рассеянии γ -квантов, кроме электронов конверсии, оже-электронов, вторичных электронов и световых квантов возможно образование оптических фотонов в газовом разряде в области между катодом-образцом и анодом. Рассмотрим регистрацию спектров обратного рассеяния путем счета оптических фотонов, возникающих при разряде в камере счетчика [257-261]. Для проверки и анализа этой возможности использована следующая схема эксперимента. В камеру пропорционального счетчика через входную (для γ -квантов) крышку введены световоды типа О-БХ-I диаметром 10 мм с пропускной способностью 50 %. Фотоны через световоды поступают на ФЭУ-93, а импульсы напряжения далее, на регистрирующий тракт спектрометра. Рассеивателем являлась фольга Fe^{57} толщиной 10 мкм. Такой метод регистрации электронов конверсии позволил регистрировать слои толщиной 10 нм. Излучение газового разряда, выведенное из счетчика с помощью световодов, подвергалось спектральному анализу с использованием монохроматических фильтров оптических спектров. Выбор этих фильтров был определен путем анализа наиболее интенсивных переходов в оптических спектрах гелия. Фильтры помещались между окном ФЭУ-93 и выходными окнами световодов. Наиболее интенсивными оказались фотонные спектры, полученные для ультрафиолетовой и синей областей спектра излучения атомов гелия, в то же время для полосы $\lambda=703$ нм не получено зарегистрированных фотонов. На рис. 2.21 представлен электронный спектр рассеяния, полученный путем регистрации электронов внутренней конверсии. На рис. 2.22 представлен фотонный спектр рассеяния, полученный в тех же условиях путем регистрации фотонов с длиной волны 384 нм. В приведенных электронном и фотонном спектрах рассеяния фольги Fe (толщиной 10 мкм) заметна существенная

разница в поляризационных характеристиках спектров рассеяния. Существенным является отличие в поляризации спектров рассеивания, вследствие чего отличаются относительные интенсивности линий 2-5 и 1-6 (нумерация линий традиционная – слева направо). Для электронного спектра это соотношение равно 1,20, - для фотонного оно уменьшается до 1. Это свидетельствует о том, что при оптическом детектировании спектров рассеивания происходит отбор электронов по глубине. Можно предположить, что интенсивность свечения заряда в счетчике зависит от энергии электронов, испускаемых в результате конверсии γ -квантов в приповерхностном слое, и следовательно, определяется верхними слоями, наиболее близкими к поверхности скольжения. Это подтверждается измерениями угловой зависимости спектров рассеивания для образца Fe^{57} .

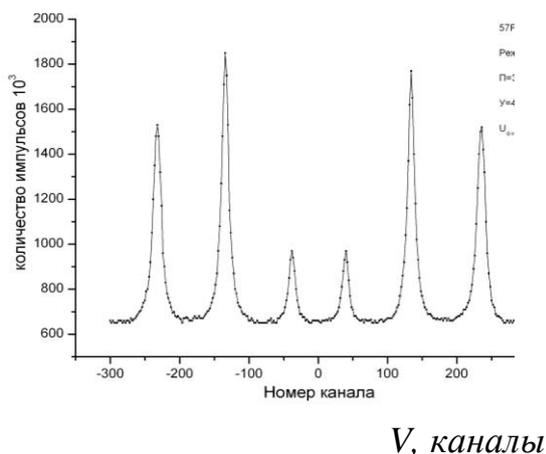


Рис. 2.21. Электронный спектр рассеяния поверхности фольги α - Fe^{57} . Отношение интенсивностей линий спектра $\epsilon_{2,5}/\epsilon_{1,6}=1,2$

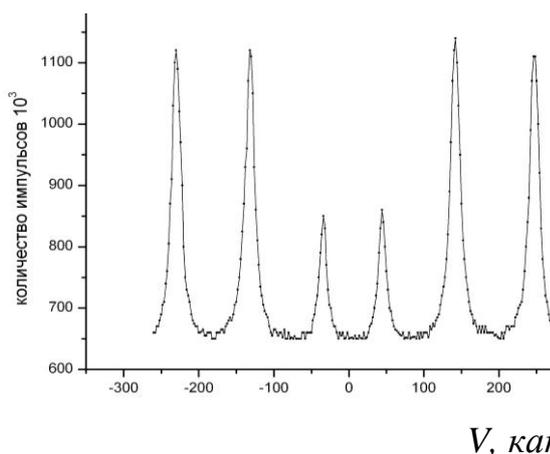


Рис. 2.22. Фотонный спектр рассеяния поверхности фольги α - Fe^{57} . Отношение интенсивности линий спектра $\epsilon_{2,5}/\epsilon_{1,6}=1$

Угловая зависимость относительных интенсивностей линий 1–6 и линий 2–5 спектра рассеяния образца Fe^{57} приведена на рис. 2.23. При изменении угла падения γ -квантов на рассеиватель от 90 до 45 градусов соотношение $\epsilon_{2,5} / \epsilon_{1,6}$ изменяется от 1,2 до 0,6, что коррелирует с изменением поляризации при оптическом детектировании спектров рассеивания. Каскад процесса конверсии

включает: излучение электронов с энергией 7,3 кэВ, излучение оже-электронов и излучение оптических фотонов. На рис. 2.24 приведен спектр рассеяния, полученный в детекторе без приложения высокого напряжения в режиме счета оптических фотонов, которые завершают каскад конверсии. Видно, что форма спектра рассеяния отличается от характерной для кристаллического состояния поверхности ферромагнитного железа (рис.2.21) и проявляет определенные черты, характерные для аморфного состояния (рис. 2.20). Возможно, это отличие связано с неоднородностью распределения деформации в тонком поверхностном слое железа.

Параметры, определяющие условия наблюдения фотонных спектров, приведены на рис. 2.24 в виде 3D распределения интегральной интенсивности фотонных спектров рассеяния в зависимости от длины волны света, на которой регистрировался спектр и от напряжения на нити газового детектора. Физические причины этих процессов окончательно не выяснены, хотя наблюдаемые зависимости счета фотонов в частных случаях описываются степенными законами, дробно-устойчивым распределением и т. п.

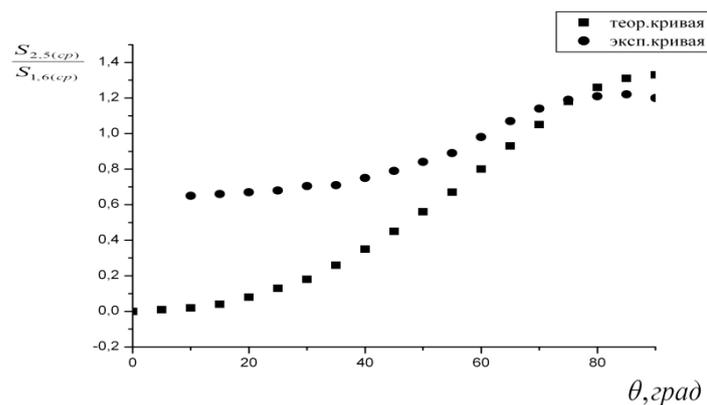


Рис. 2.23. Экспериментальная и расчетные угловые зависимости отношения $\epsilon_{2,5}/\epsilon_{1,6}$, линий электронных спектров рассеяния

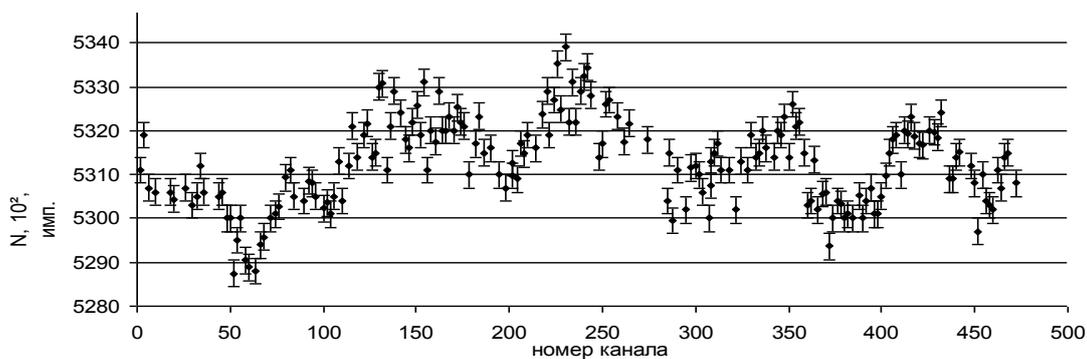


Рис. 2.24. Спектр рассеяния, полученный в детекторе без приложения высокого напряжения в режиме счета оптических фотонов, которые завершают каскад конверсии

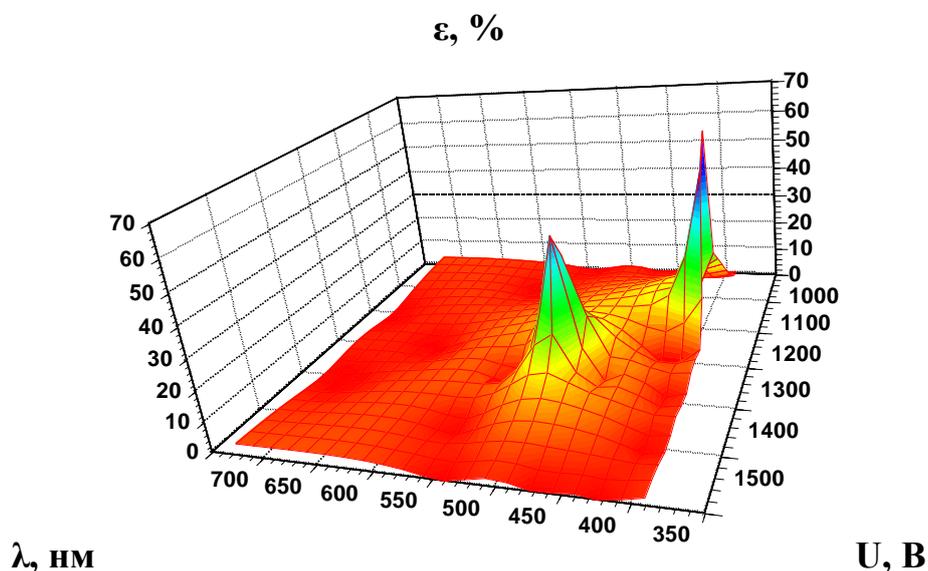


Рис.2.25. 3D диаграмма распределения величины эффекта рассеяния ε мессбауэровских спектров в зависимости от длины волны λ и напряжения U детектора

Такой метод оптического детектирования с использованием световодов для вывода оптических фотонов позволяет устранить влияние радиоактивного источника γ -квантов на фотокатод ФЭУ. Применение монохроматических фильтров позволило обнаружить, что фотонные спектры регистрируются в случае электронов, излученных из самых верхних поверхностных слоев. Толщина этих слоев около 100 \AA для деформированных фольг железа что меньше, чем толщина при регистрации электронов конверсии (1000 \AA).

2.5. Техника эксперимента: методы приготовления, термомеханической обработки, облучения и коррозионных испытаний сплавов

В работе в широких пределах варьировали условия получения и приготовления исследуемых материалов – сплавов циркония, сплавов ванадия, кобальта, аустенитных сталей и т.д. Сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония были приготовлены методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в табл. 2. 1. Добавки олова и железа были обогащены стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{119}Sn до 85 %. Ванадий был марки ВЗЛ-1, медь – особой чистоты класса ВЗ, чистота Cr-99,85 %, Nb-99,85 %, Mo-99,7 %, Ta-99,7 %.

Таблица 2.1. Состав сплавов циркония

№ п/п	Состав сплава (вес, %)	№ п/п	Состав сплава (вес, %)
1	Zr-1% Sn	10	Zr-0,31% Fe-0,3% Mo
2	Zr-1% Sn-0,31% Fe	11	Zr-0,31% Fe-0,5% Mo
3	Zr-0,63% Fe	12	Zr-0,31% Fe-1% Ta
4	Zr-0,31% Fe	13	Zr-0,31% Fe-0,3% Cu
5	Zr-0,31% Fe-0,3% V	14	Zr-0,31% Fe-0,3%V-0,3% Cu
6	Zr-0,31% Fe-0,3% Cr	15	Zr-0,31% Fe-1% Mb-1% Cu
7	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb	16	Zr-0,5% Fe-1% Mb-0,5% Sn
8	Zr-0,31% Fe-1% Nb	17	Zr-0,5% Nb
9	Zr-0,31% Fe-2,5% Nb	18	Zr-0,5% Sn-0,5% Nb

Таблица 2.2. Химический состав партии прутков йодидного циркония

Наименование	По ГОСТу	Фактически
Zr		99.76
Nb не более	0.3	0.03
Fe --/--	0.1	0.02

B	--/--	0.01	$5 \cdot 10^{-5}$
Ca	--/--	0.03	< 0.01
Si	--/--	0.05	0.006
Hf	--/--	0.07	0.05
Cu	--/--	0.1	0.004
Ni	--/--	0.1	0.01
Ti	--/--	0.2	0.02
N ₂	--/--	0.01	0.005
Mo	--/--	0.1	0.007
C	--/--	0.05	0.02
Al	--/--	0.05	0.005
O ₂	--/--	0.05	0.02
Sn	--/--	0.2	< 0.01

Продукция соответствует МРТУ-95-67-67. Сорт «А».

После электронно-лучевой плавки шихты производилось напильвание слитков (вес слитков составлял от 10 до 30 г в зависимости от серии) для изготовления порошковых мессбауэровских поглотителей. Слитки затем подвергались гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера). После отжига снова производилось напильвание слитков для изготовления порошковых поглотителей, которые использовались для контроля фазового состава при проведении последующей ТМО. Затем слитки прокатывались при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. В процессе прокатки производился трехкратный промежуточный отжиг в тех же условиях каждый раз в течение трех часов (для снятия механических напряжений). Режим термообработки не содержал закалки из β -области. Последняя прокатка при комнатной температуре после очередного промежуточного отжига соответствовала деформации фольг со степенью обжатия $\eta=95-97$ %. Для исследования структурно-фазовых превращений деформированные фольги отжигались в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 1,5 и 15

часов в диапазоне температур 570–1070 К через каждые 50 К, соответственно, (изохронный отжиг) и при 770 К, 870 и 970 К в интервале от 0,1 до 15 часов (изотермический отжиг).

Схема проведения ТМО приведена на рис. 2.26.

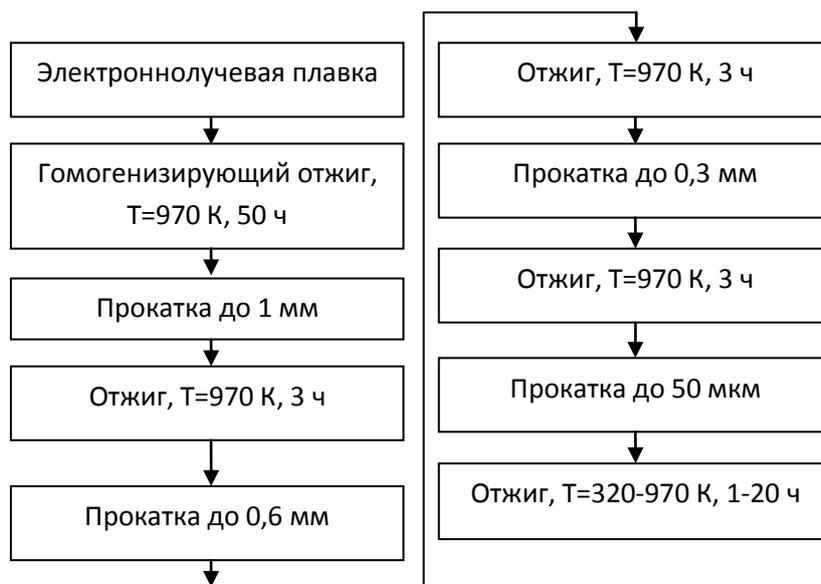


Рис. 2.26. Схема термомеханической обработки сплавов

На всех этапах ТМО проводили мессбауэровское и рентгенографическое исследование сплавов. Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов на основе циркония металл матрицы представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr, наблюдали очень слабые рефлексы интерметаллических фаз.

В табл. 2.2 приведены значения допустимых технологических добавок в йодидном цирконии. Этот перечень включает 16 химических элементов, среди которых в количественном отношении выделяются Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo.

Для сравнения состава интерметаллидов, выделяющихся при кристаллизации сплавов, были приготовлены методом аргоно-дуговой плавки на медном охлаждаемом поддоне интерметаллиды составов, приведенных в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Состав интерметаллидов

№ п/п	Состав интерметаллида	№ п/п	Состав интерметаллида
1	Zr ₂ Fe	13	Nb ₂ Fe
2	Zr ₃ Fe	14	(Zr _{0,5} V _{0,5}) ₂ Fe
3	Zr ₄ Fe	15	(Zr _{0,5} Cr _{0,5}) ₂ Fe
4	(Zr _{0,9} Nb _{0,1}) ₂ Fe	16	(Zr _{0,5} Mn _{0,5}) ₂ Fe
5	(Zr _{0,8} Nb _{0,2}) ₂ Fe	17	(Zr _{0,5} Cu _{0,5}) ₂ Fe
6	(Zr _{0,7} Nb _{0,3}) ₂ Fe	18	(Zr _{0,5} Mo _{0,5}) ₂ Fe
7	(Zr _{0,6} Nb _{0,4}) ₂ Fe	19	(Zr _{0,5} Ni _{0,5}) ₂ Fe
8	(Zr _{0,5} Nb _{0,5}) ₂ Fe	20	(Zr _{0,5} Ta _{0,5}) ₂ Fe
9	(Zr _{0,4} Nb _{0,6}) ₂ Fe	12	ZrV ₂
10	(Zr _{0,3} Nb _{0,7}) ₂ Fe	22	ZrV _{1,9} Fe _{0,1}
11	(Zr _{0,2} Nb _{0,8}) ₂ Fe	23	HfV ₂
12	(Zr _{0,1} Nb _{0,9}) ₂ Fe	24	HfV _{1,9} Fe _{0,1}

Для исследования влияния ионного облучения были приготовлены сплавы Zr-0,31% Fe, Zr-0,31% Fe-0,5% Nb, Zr-0,31% Fe-1% Nb, Zr-0,31% Fe-2,5% Nb (вес%) на основе йодидного циркония методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения представлена на рис. 2.26. Слитки подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К и прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. Перед облучением деформированные фольги отжигали в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Облучение сплавов ионами Fe⁴⁺ при T = 300 К проводилось в вакууме на ускорителе тяжелых ионов. После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали мессбауэровские спектры рассеяния после каждого шага отжига.

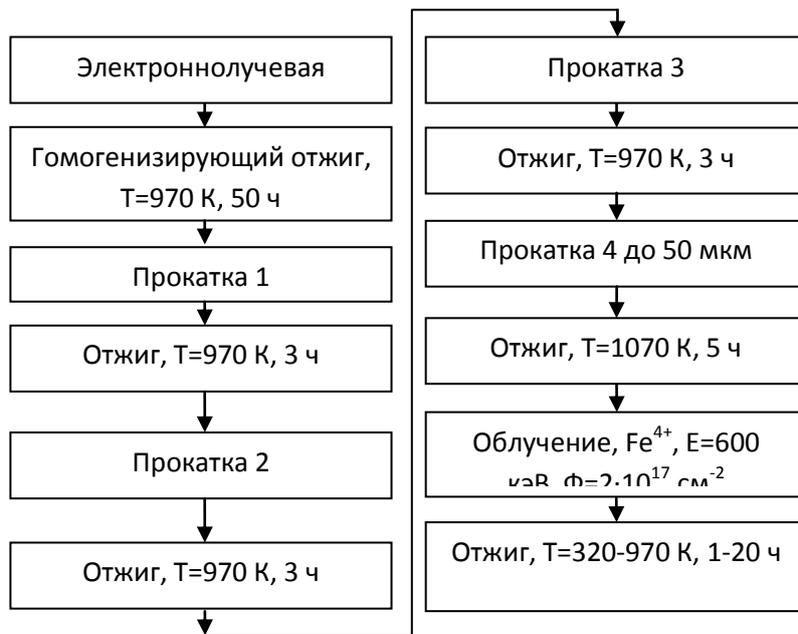


Рис.2.26. Схема ТМО и облучения сплавов

Для исследования влияния импульсного лазерного облучения использовали сплавы на основе йодидного циркония состава: Zr-0,63%Fe, Zr-0,31%Fe-1%Sn, Zr-0,31%Fe-0,28%V, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, Zr-0,31%Fe-0,5%Mo, Zr-0,31%Fe-1%Ta и сплав на основе кальцийтермического циркония – Zr-0,5%Sn-0,5%Nb-0,5%Fe по схеме, приведенной на рис. 2.27.

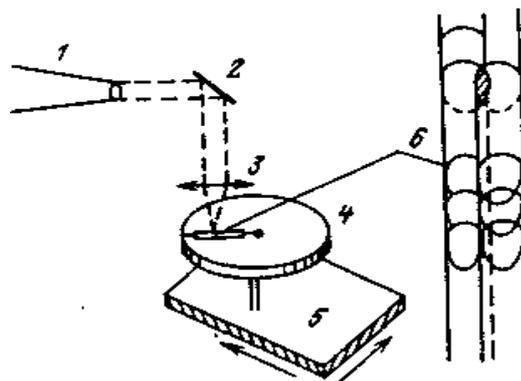


Рис. 2.28. Схема импульсного лазерного облучения с механической модуляцией. 1 – лазерный пучок, 2 – система поворота пучка, 3 – система фокусировки, 4 – система механической модуляции, 5 – система сканирования, 6 – образец

С помощью МСКЭ на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния производили идентификацию железосодержащих фаз сплава в исходном состоянии, в процессе изохронного отжига и после лазерного облучения. Схема импульсного лазерного облучения с механической модуль яцией приведена на рис. 2.27.

Параметры импульсного лазерного облучения (лазер АИГ: Nd^{3+}): энергия в импульсе 4–5 Дж, длительность импульса 30–50 нс. Осаждение тонких слоев Fe^{57} на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс.

Параметры импульсного лазерного облучения (лазер АИГ: Nd^{3+}): энергия в импульсе 4–5 Дж, длительность импульса 30–50 нс. Осаждение тонких слоев Fe^{57} на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс.

Для лазерного испарения материала использовали АИГ: Nd^+ лазер, позволяющий проводить испускание наносекундных импульсов ($\lambda=1,06$ мкм, $\tau=8-15$ нс, $E=10-20$ мДж, частота следования импульсов $\nu=12,5, 25$ и 50 Гц, плотность мощности излучения на испаряемой мишени $q=10^8-5 \cdot 10^9$ Вт/см²) [151]. Параметры образующейся при испарении мишени эрозионной лазерной плазмы определялись с помощью электронного зонда, толщина пленок – с помощью кварцевого резонатора и калибровочных измерений. Схема лазерного осаждения приведена на рис. 2.8.

Эффективная скорость роста пленок, полученных испарением импульсами наносекундной длительности, составляла $\approx 10^2$ нм/с, наносекундной длительности 0,3–5 нм/мин, причем мгновенная скорость роста в последнем случае $\approx 10^3$ нм/с.

При осаждении пленки из эрозионной лазерной плазмы формируется структура, присущей сплошным (начиная с толщины 4 нм) конденсатам.

Для коррозионных испытаний сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония готовили методом электронно-лучевой плавки. Сплавы на основе йодидного циркония (в скобках приведен условный номер

сплава) имели состав: Zr+1%Sn (I), Zr+0,31%Fe+1%Sn (II), Zr+0,63%Fe (III), Zr+0,31%Fe+0,28%V (IV), Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (V), Zr+0,31%Fe+1%Ta (VI), Zr+0,31%Fe+0,5%Mo (VIII).

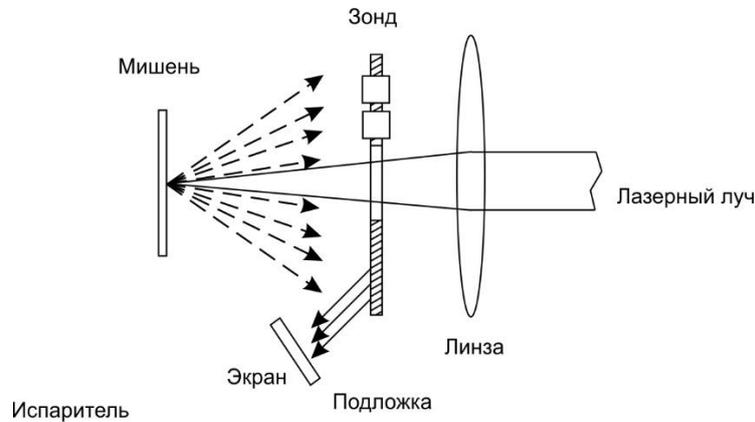


Рис. 2.29. Схема импульсного лазерного осаждения пленок

Сплавы на основе кальцийтермического циркония имели состав: Zr+0,5%Sn (IX), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb (X), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe (XI). Для сравнения испытывали также промышленные сплавы Э-110 (Zr+1%Nb) (XII) и Э-125 (Zr+2,5%Nb) (XIII). Схема термомеханической обработки и коррозионных испытаний представлена на рис. 2.30.

Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и в кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 К в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производилось при 570 и 620 К в автоклаве в течение 5-150 часов в воде под давлением 168 атм. На образцах с высокой коррозионной стойкостью формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца. Толщина окисной пленки d на циркониевых сплавах по известному изменению массы образца (привесу Δp) оценивали по формуле

$$d = \frac{\Delta p M}{m \rho} = 0,67 \Delta p, \quad (2.19)$$

где M – молекулярный вес ZrO_2 , m – доля кислорода в ZrO_2 , $\rho=5,7 \text{ г/см}^3$ – плотность ZrO_2 .

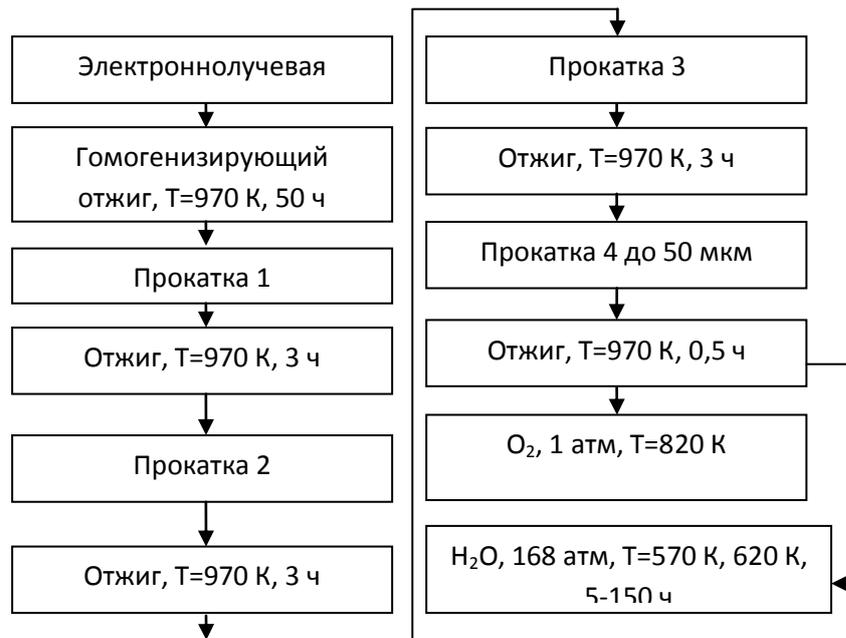


Рис. 2.30. Схема ТМО и коррозионных испытаний сплавов

Исследовали изменения структуры сталей типа X18H10T и X16H15M3B при термомеханической обработке, дополнительном микролегировании, облучении ионами, гамма - квантами, лазером, при газовой коррозии и аргонно-дуговой сварке. Исходные образцы сталей изготавливали из заготовок промышленного проката, а микролегированные стали с добавками нитрида титана, иттрия и циркония получали путем вакуумного дугового переплава расходуемым электродом из промышленных сталей после их шихтовки добавками.

Исследовали фазовый состав приповерхностных слоев сталей 12X18H10T (1) и 06X16H15M3B (2) при коррозии в жидком натрии (температура 700 °С, длительность экспозиции 5000 ч при скорости протекания натрия ≈ 1 м/с).

Исследовали сталь 38ХНЗМФА состав которой в состоянии поставки: углерод 0,33 – 0,4%; хром 1,20-1,50%; никель 3,00-3,50%; марганец 0,25-0,50%; ванадий 0,10-0,18%; кремний 0,17-0,37%; медь - не более 0,30%; фосфор - не более 0,025%; сера - не более 0,025%. При обработке стали 38ХНЗМФА применяли традиционную закалку; низкотемпературную механическую обработку; низкотемпературную механическую обработку с закалкой; высокотемпературную механическую обработку. Нагружение ударными

волнами создавали соударением метаемой пластины, которую разгоняли детонационной волной с поверхностью исследуемой стали 38ХНЗМФА. Давление на фронте составляло от 10 до 23 ГПа. В результате ударного воздействия пластины не испытывали формоизменения.

Для приготовления модельных систем дисперсных оксидных частиц в матрице альфа-железа методами механического смешивания, прессования и вакуумной плавки использовали высокочистое мелкодисперсное порошковое карбонильное железо и наночастицы (размером 50-100 нм) оксидов иттрия, алюминия и циркония.

2.6. Экспериментальные методы исследования

В работе использовали различные, дополняющие друг друга по информативности экспериментальные методы исследования объема и поверхности металлов, сплавов и неорганических соединений. Перечислим их.

Ядерная гамма -резонансная (мессбауэровская) спектроскопия в геометрии поглощения (пропускания) на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} .

Мессбауэровские спектры поглощения регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М. Для регистрации спектров поглощения при $T=80$ К и $T=4,2$ К образцы помещали в криостат типа Р-118. Источник γ -квантов Co^{57} в матрице Сг находился при комнатной температуре.

Мессбауэровская спектроскопия на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} в геометрии обратного рассеяния с регистрацией электронов внутренней конверсии (МСКЭ).

В настоящей работе для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния использовался проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ядерным гамма -резонансным спектрометром. Для послойного анализа фазового состава пленок с помощью МСКЭ использовали детектор конверсионных электронов позволяющий регистрировать селективные по углу падения γ - квантов спектры МСКЭ в диапазоне углов падения 5-90°. Эффективность регистрации близка к 100%. Глубина

анализируемого с помощью МСКЭ слоя составляла до 0,3 мкм. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Å. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000–3000 Å. На этой методической базе в данной работе решается задача исследования перераспределения фаз в поверхностном слое и коррозии сплавов циркония.

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) поверхностного слоя интерметаллическими включениями χ . Расчет χ проводили по формуле

$$\chi = (y/1-y)/(x/1-x), \quad (2.18)$$

где x – объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y – поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe . Глубина анализируемого слоя 0,3 мкм. Определяется фазовый состав и структурное состояние железосодержащих материалов. Селективность по глубине. МСКЭ с регистрацией оптических фотонов анализирует по глубине анализируемого слоя 0,01 мкм структуру верхних поверхностных слоев твердых тел.

Рентгеноструктурные и рентгенографические исследования образцов сплавов и сталей производились на установке ДРОН- 3,0 в $\text{Cu-}k\alpha$ - излучении (глубина анализируемого слоя $\sim 2,7$ мкм), в $\text{Fe-}k\alpha$ и $\text{Co-}k\alpha$ излучении (глубина анализируемого слоя ~ 3 мкм). Для определения периодов решетки Zr матрицы по точкам снимались дифракционные профили (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (004); (104); (114); (105); (205); (206) рефлексов. Параметры a и c определяли комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра c составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å, параметра a – $7 \cdot 10^{-4}$ Å. По полуширине дифракционных

максимумов оценена плотность дислокаций в циркониевой матрице после прокатки и облучения.

Рентгеноспектральный анализ поверхности образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Camebax MBX 268». Получены распределения ряда легирующих добавок и *O*, *N*, *C* по сечению интерметаллидов в поверхностном слое.

Электронномикроскопические исследования проводили на просвечивающих электронных микроскопах типа ЭВМ-100ЛМ, ЭМ-200. Приготовление образцов для микроскопии (утонение фольг) проводили на приборе получения тонких фольг (ПТФ) путем электрополировки и химической полировки фольг. Проводили оценку размеров выделений вторых фаз и средних расстояний между ними.

Металлографический анализ с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии. Использовали металлографические оптические микроскопы МИМ-8 и FEI Nova NanoLab 600. Анализ поверхности образцов производили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-840 и электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D.

Метод сканирующей туннельной электронной микроскопии проводили при нормальных условиях на сканирующем туннельном микроскопе СТМ – 1 при максимальном увеличении в режиме стабилизации туннельного тока. Время сканирования участка – 10-20 сек. Глубина анализируемого слоя - 1 моноатомный слой до 5-10 Å. Электронная структура поверхности

Проводились измерение и анализ магнитных и электрофизических характеристик, измерение параметров коррозии материалов, в том числе контроль межкристаллитной коррозии. Использовались методы дифференциального термического анализа. В таблице 2.4 приведены сравнительные характеристики некоторых экспериментальных методов.

Рентгеноструктурные исследования проводились с использованием двух методик: метода Берга-Баррета по двухкристальной схеме (рис. 2.12) и рентгендифракционной методике. При использовании первой методики съемка

образцов производилась на двухкристальном спектрометре (ДТС-1) в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. В качестве кристалла монохроматора использовался монокристалл Si (111). Метод Берга-Баррета можно использовать для получения общего представления о степени совершенства исследуемого кристалла, а также для количественных определений. Размер субзерен определяют по микрорентгенограммам путем непосредственного измерения рефлексов от соответствующих структурных составляющих и экстраполяции полученных величин на поверхность образца. В данном случае съемка велась на пленку перпендикулярно отраженному пучку лучей, тогда линейный размер субзерна в отражающей поверхности составляет:

$$S = \left(b_1 - \frac{A_1 \Delta b}{\Delta A} \right) \frac{\sin(\theta + \varphi)}{\sin \theta} \quad (2.14)$$

где φ – угол между отражающей плоскостью и поверхностью образца; b_1 – размер соответствующего интерференционного пятна на пленке, помещенной на расстоянии A_1 от поверхности образца, Δb – разность размеров интерференционных пятен на пленках при разности расстояний образец–пленка ΔA . Углы разориентации субструктурных составляющих подсчитывают из ширины светлых и темных полос m_A и m_R , разделяющих рефлексов от этих составляющих на микрорентгенограмме

$$\delta_R = \frac{m_R}{A} \sin^2(\theta \pm \varphi) \quad (2.15)$$

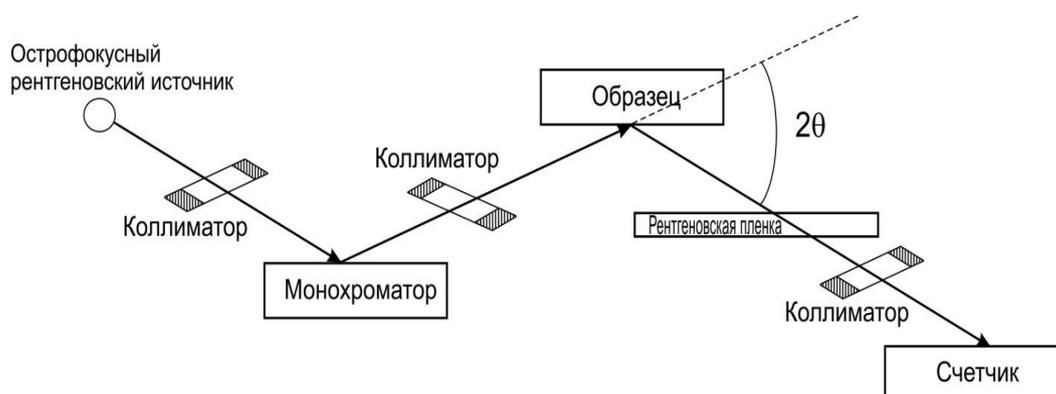


Рис. 2.31. Геометрическая схема съемки методом Берга-Баррета по двухкристальной схеме

где m_R – ширина темных полос, θ – угол Вульфа–Брэгга,

На топографическом изображении образца ГТГ (ширина кривой качания ≈ 5 угловых минут) выявляются блоки, средний размер которых от 3-х до 10 угловых минут. Регистрируемое изображение соответствует $d=1,669 \text{ \AA}$. Разориентировка блоков составляет $\approx 2\div 3$ угловые минуты.

В методе рентгенографического анализа использовался дифрактометр ДРОН-3М. Дифрактометр рентгеновский средней точности стационарный предназначен для проведения широкого круга рентгеноструктурных исследований различных материалов (кристаллов). Углы дифракции отсчитываются по гониометрической шкале устройства с отметкой на диаграммной ленте самопишущего прибора. Диапазон углов перемещения блока детектирования от 0 до -100° и от 0 до 168° . Шаг углового перемещения блока детектирования в автоматическом режиме любой, кратный $0,001^\circ$. Допускаемое отклонение блока детектирования от заданного угла поворота не более $\pm 0,015^\circ$. Основная аппаратная погрешность измерения скорости счета импульсов рентгеновского излучения A_0 не превышает 0,4%.

Спектрометрия резерфордовского обратного рассеяния проводилась с помощью электростатического ускорителя Ван-дер-Граафа. Использовали пучки протонов ($E=1 \text{ МэВ}$) или α - частиц ($E=2,2 \text{ МэВ}$) Глубина анализируемого слоя 3 мкм Элементный состав слоя. Селективность по глубине.

Элементный анализ приповерхностных слоев производили с использованием спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (CROP). Использовали пучки протонов ($E=1 \text{ МэВ}$) или α -частиц ($E=2,2 \text{ МэВ}$), ускоренных с помощью электростатического генератора Ван-дер-Граафа. Энергетическое разрешение спектрометра не хуже 20 КэВ. Глубина анализируемого слоя составляла до 3 мкм. Градуировочный спектр POP пленки серебра на стекле представлен на рис. 2.13.

Нейтронно-активационный анализ применяли для определения химического состава объема образцов с использованием нейтронного генератора НГ-150М. Элементный состав образцов толщиной до 1 см.

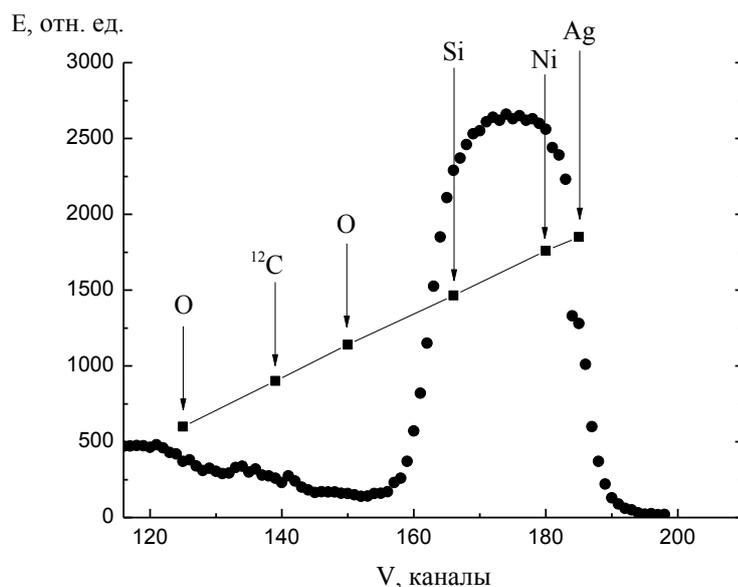


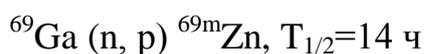
Рис. 2.32. Спектр РОР пленки Ag на стекле

Элементный состав определяли с помощью инструментального нейтронно-активационного анализа на нейтронах с энергией 14 МэВ с использованием нейтронного генератора НГ-150 М. Нейтронный генератор НГ-150 М представляет собой низковольтный сильноточный ускоритель дейтронов, оборудованный узлом для монтажа нейтронно воспроизводящей мишени. Нейтроны образуются в результате ядерной реакции $T(d, n) {}^4\text{He}$ при захвате ядрами трития ускоренных дейтронов. Источником нейтронов является область взаимодействия пучка дейтронов с дисковой тритиевой мишенью. Диаметр пучка обычно около 1 см, поэтому анализируемый объем составляет порядка 1 см^3 . Максимальный выход нейтронов равен $2 \cdot 10^{11}$ н/с. Энергетический спектр характеристического γ -излучения испускаемого образцами при их активации нейтронами регистрировался с помощью гамма-спектрометров со сцинтилляционным и полупроводниковым Ge(Li) детекторами.

Характеристический спектр γ -излучения подложки ГГГ представлен на рис. 2.14.

В γ -спектрах были идентифицированы и выбраны в качестве аналитических линий γ 1040 кэВ от ${}^{70}\text{Ga}$, γ 1077,5 кэВ от ${}^{68}\text{Ga}$, γ 6129,2 кэВ от

^{16}N , γ 363,3 кэВ от ^{159}Gd , γ 439,1 кэВ от $^{69\text{m}}\text{Zn}$ образующихся в результате реакций:



N, отн. ед

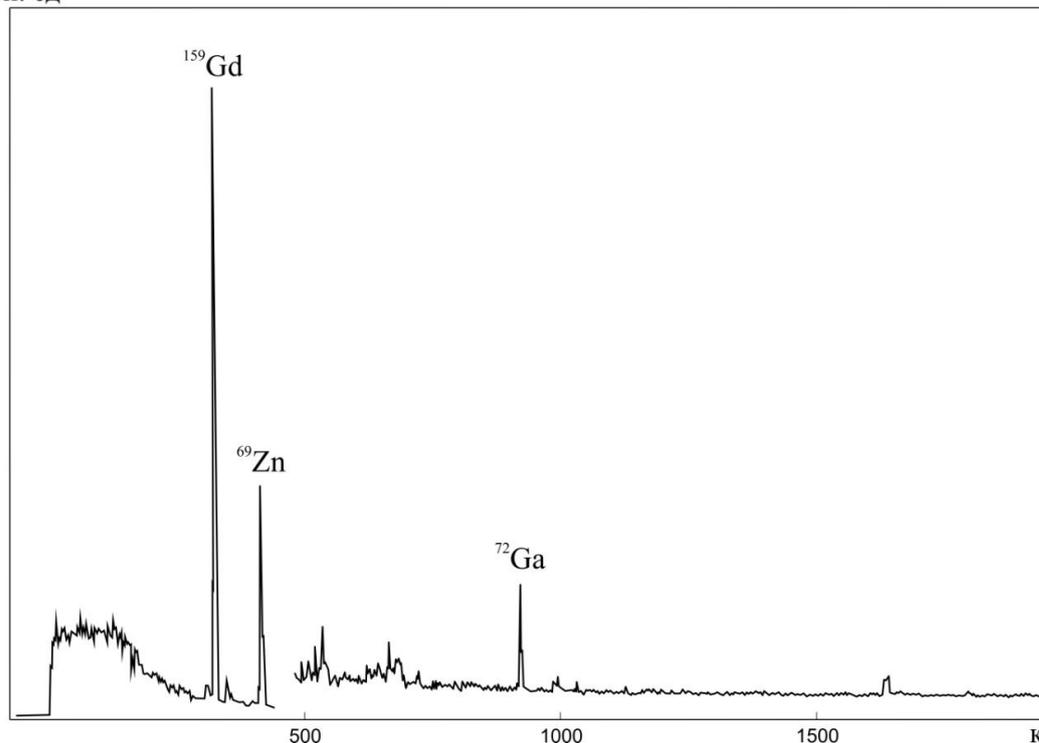


Рис. 2.33. Типичный спектр образца, облученного 14 МэВ нейтронами

Время облучения $T_1=4$ мин, охлаждения $T_2=22$ ч 43 мин, измерения $T_3=1$ ч, $I_0 \approx 0,02$ Отношение масс Ga/Gd определялось по соотношению площадей и периодов полураспада линий γ 363,3 кэВ и γ 439,1 кэВ.

Отношение масс Ga/O определялось двумя способами: по паре линий γ 6129,2 кэВ – γ 1040 кэВ (1) и по паре γ 6129,2 кэВ – γ 1077,5 кэВ (2).

Точность нейтронно-активационного анализа при определении отношения масс элементов не хуже 10%.

2.7. Сравнение использованных экспериментальных методов

В данной работе для анализа тонких пленок ферритов применялась мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов (МСКЭ), позволяющая исследовать пленки толщиной (1000 – 3000) Å. Эффективность регистрации близка к 100%. Химический состав объема пластин ГГГ определялся с помощью нейтронно-активационного анализа с использованием нейтронного генератора НГ-150М. Структурное совершенство поверхностного слоя подложек ГГГ исследовали как с помощью двухкристального спектрометра по методу Берга-Баррета, так и рентгенографического анализа. В первом случае использовался спектрометр ДТС-1, во втором дифрактометр ДРОН-3М. Элементный анализ приповерхностных слоев пленок ГФ производили с использованием спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (СРОР).

Важным обстоятельством является взаимное дополнение использованных в работе методов при анализе материалов как по глубине анализируемого слоя, так и по существу получаемой информации.

Таблица 2.4. Сравнение используемых методов

Метод	Глубина анализируемого слоя	Информация
СРОР	3 мкм	Элементный состав слоя. Селективность по глубине
МСКЭ	0,3 мкм	Фазовый состав и магнитное состояние железосодержащих материалов. Селективность по глубине
Двухкристальный метод Берга-Баррета,	0,1–1 мкм	Структурное совершенство. Относительное содержание фаз в поверхностном слое
Рентгенография	До 3 мкм	Фазовый анализ
Нейтронно-активационный анализ	До 1 см	Элементный состав подложки

2.8. Методы математического моделирования

Обработка экспериментальных данных проводилась с применением компьютерных программ: программы обсчета мессбауэровских экспериментальных спектров поглощения и рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS) - DISTR1); и программ пользователей: SRIM-2003; Harvard Chart XL 2,0; Mathematica 4.2; 3DMAX9.

Программа **DISTRIBUTION** обсчета экспериментальных спектров рассеяния использовалась для получения по отдельности и одновременно функции распределения $P(H)$, $P(QS)$ и $P(IS)$, а также значения соотношения интенсивностей линий в элементарном зеемановском секстете и ширины линий.

«**Diamond**» – производитель: Crystal Impact, профессиональное программное средство. Объединяет множество функций, которые производят работу с кристаллической структурой данных – в области исследований и образования, а также для публикаций и презентаций. «Diamond» делает не только хорошие модели молекулярных и кристаллических структур, как большинство его конкурентных программ, а также предлагает широкий набор функций, которые позволяют легко моделировать любую произвольную часть кристаллической структуры из базового набора структурных параметров (ячейки, пространственных групп, атомных позиций). Благодаря высокой пропускной способности передачи данных и его широкого спектра функций, позволяет моделировать достаточно сложные неорганические структуры. «Diamond» представляет собой всеобъемлющий инструмент для людей изучающих кристаллографию и физику твердого тела, а также молекулярную и твердотельную химию.

«**Origin**» – пакет программ фирмы Origin Lab Corporation для численного анализа данных и научной графики, работающий на компьютере под управлением операционной системы Microsoft Windows. Для выполнения

операций можно как использовать инструмент графического интерфейса пользователя (диалоги/меню), так и вызывать их в программах. В «Origin» включён собственный компилятор C/C++ с поддержкой и оптимизацией векторных и матричных вычислений. «Origin» поддерживает создание двумерной, трёхмерной научной графики, которая создаётся с помощью готовых шаблонов, доступных для редактирования пользователем. Также возможно создавать новые собственные шаблоны. После создания изображения оно может быть отредактировано с помощью меню и диалогов, вызываемых двойным щелчком мыши на его элементах. Можно экспортировать полученные графики и таблицы в ряд форматов, таких как PDF, EPS, WMF, TIFF, JPEG, GIF и др. С помощью «Origin» можно проводить численный анализ данных, включая различные статистические операции, обработку сигналов и т. п.

«SRIM» (Stopping and Range of Ions in Matter) основана на методе моделирования Монте-Карло, а именно: аппроксимация двоичного столкновения со случайным выбором параметра удара для следующего столкновения ионов. В качестве входящих параметров принимает тип иона, энергию (в диапазоне 10 эВ – 2 ГэВ) и материал одного или нескольких слоев мишени. В результате получаем: трехмерное распределение ионов в веществе и их параметры, такие как глубина проникновения, рассеяние; концентрация вакансий, скорость распыления, ионизации, и генерирование фононов в материале мишени; энергетические распределения, скорость осаждения. Программа сделана так, что может быть прервана в любой момент и затем возобновлена. Имеет очень легкий в использовании пользовательский интерфейс и встроенные параметры по умолчанию для всех ионов и материалов. Эти особенности сделали ее очень популярной. Однако она не учитывает кристаллическую структуру и динамическое изменение композиции в материале, что существенно ограничивает его полезность в некоторых случаях.

Выводы

В ядерно-металловедческом исследовании сплавов циркония, железорудных материалов и сталей применяли эффективные методы исследования структуры и свойств твердых тел такие как: ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} в геометрии пропускания; мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния; рентгеноструктурный фазовый анализ; рентгеноспектральный анализ; просвечивающая и растровая электронная микроскопия; металлография с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии; измерение параметров коррозии материалов; методы дифференциального термического анализа. В работе в широких пределах варьировали условия получения и приготовления исследуемых материалов. В работе применяли широкий спектр внешних воздействий: термическая и механическая обработка в различных сочетаниях и последовательности; окисление и коррозионные испытания в газовых и жидких средах; облучение тяжелыми ионами, электронами, импульсным лазерным излучением, гамма-излучением. Основные вопросы методики эксперимента рассмотрены в работах [41, 232-250, 251-256, 257-261, 263].