

На правах рукописи



Хмелевский Николай Олегович

Аннигиляция позитронов в сплавах железа

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» Федеральном государственном бюджетном учреждении «Государственный Научный Центр Российской Федерации - Институт Теоретической и Экспериментальной Физики»

Научный руководитель: кандидат технических наук

Графутин Виктор Иванович

Официальные оппоненты: **Степанов Владимир Александрович**,
доктор физико-математических наук,
Обнинский институт атомной энергетики –
филиал ФГАОУ ВПО «Национальный
исследовательский ядерный университет
«МИФИ»,
заведующий кафедрой материаловедения

Калашев Олег Евгеньевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБУН Институт ядерных исследований
Российской академии наук,
старший научный сотрудник
теоретического отдела

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН)

Защита состоится « 25 » мая 2016 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17 на базе ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э.Баумана, Калужский филиал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: г. Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5 и на сайтах www.bmstu.ru и www.bmstu-kaluga.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Лоскутов
Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Железо и его сплавы активно исследуется специалистами в области физики конденсированного состояния в настоящее время. Это связано не только с широким применением этих материалов в технике, но и со сложностью процессов на микроуровне, происходящих в них при изменении фазового и химического состава, при взаимодействии с излучением, при вариации температуры, наложении внешних полей и т.д. Специфика процессов в электронной подсистеме переходных элементов связана с наличием двух групп электронов (s и d оболочек), имеющих близкие энергии. Это определяет многообразие свойств материалов, как используемых, так и перспективных, а также приводит к определенным трудностям при проведении экспериментальных и теоретических исследований.

Метод позитронно-аннигиляционной спектроскопии (ПАС), начиная с первых работ по аннигиляции позитронов в металлах, оказался весьма информативным средством диагностики электронной и дефектной структуры различных твердых тел. Определение времён жизни позитронов в среде позволяет получать информацию о размере и концентрации дефектов. Измерения угловых распределений аннигиляционных фотонов (УРАФ) и доплеровского уширения энергетических спектров аннигиляционных гамма-квантов позволяют судить об импульсном распределении электронов, на которых происходит аннигиляция, что в свою очередь позволяет определять импульс и энергию Ферми, а также концентрацию электронов в зоне проводимости. Основываясь на наблюдениях за крыльями доплеровских спектров, оказывается возможным определять химический (элементный) состав вещества, окружающего позитрон. Однако при интерпретации спектров УРАФ фактически используется только один параметр – угол отсечки инвертированной параболы. Информация о других компонентах спектра отбрасывается. В данной работе показано, что интенсивность гауссовых компонент можно использовать для определения заселенности d -оболочек переходных металлов. Результаты коррелируют с проведенными на части образцов исследованиями методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

В последнее время ПАС широко применяется для исследования облученных материалов. В первую очередь это связано с проблемой радиационной деградации конструкционных материалов. Проводятся исследования новых материалов с применением ПАС, в том числе аморфных металлических сплавов (АМС). Однако знания о процессах, происходящих в электронной системе сплавов переходных металлов, не полны, и исследования не составляют полной картины.

Целью диссертационной работы было выявление закономерностей изменений транспортных свойств и дефектных характеристик аморфных сплавов $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ и $\text{FeCr}_{18}\text{B}_{15}$, происходящих под влиянием отжига и ионного облучения, методами позитронно-аннигиляционной спектроскопии, а также под влиянием пострadiационного отжига в реакторных сталях.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- разработана методика выделения вклада аннигиляции на d -электронах металлов;
- проведены исследования сплавов переходных металлов методами ПАС, РФЭС и ТЭДС;
- проанализирована электронная структура аморфных сплавов;
- определена концентрация и структура дефектов реакторных сталей.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. предложен новая интерпретация спектров УРАФ, основанная на выделении компонентов спектра отвечающих аннигиляции позитронов на d -электронах, что позволяет, как показано, диагностировать изменения заселенности d -оболочек переходных металлов;

2. обнаружены различия в импульсном спектре электронной системы аморфных сплавов $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$ и $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$ при частичной кристаллизации методами ПАС и изменениях термоэлектродвижущей силы (ТЭДС); обнаружен перенос заряда между d -оболочкой железа и другими электронными оболочками в процессе кристаллизации; обнаружены выделения меди при облучении ионами аргона в сплаве $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$; обнаружено изменение интенсивности пика d -электронов по данным РФЭС;

3. получена оценка концентрации образующихся радиационных дефектов вакансионного типа под действием облучения сталей материала сварных швов корпусов реакторов ВВЭР-440 методами ПАС в широком диапазоне флюенсов нейтронов; обнаружено образование комплексов вакансия-медь при облучении и медных преципитатов после пострадиационного отжига.

Практическая значимость работы состоит в:

1. исследовании накопления и последующего отжига радиационных дефектов вакансионного типа в корпусных реакторных сталях (материале сварного шва) - эти данные важны для оценки и возможности дальнейшего продления ресурса работы реактора;

2. применении метода УРАФ для определения изменений заселенности d -оболочки переходных металлов с использованием параметра спектра - интенсивности широкой гауссовой компоненты спектра;

3. получении данных об изменениях электронной структуры аморфных сплавов при кристаллизации, позволяющих наметить пути модифицирования свойств аморфных сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Измерены спектры ПАС, РФЭС и ТЭДС аморфных сплавов разного состава. Проанализированы наиболее характерные модификации спектров при вариации состава сплавов. Показано, что в спектрах УРАФ сплава $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$ (индексы - процентное содержание) отсутствует инвертированная парабола, а также наблюдается большое время жизни позитронов. Величина ТЭДС уменьшается при увеличении степени кристаллизации. Узкая часть спектра УРАФ и временные спектры сплава $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$ аналогичны таковым для металлических сплавов железа. ТЭДС растет при кристаллизации. Исследова-

нием методом РФЭС подтверждено перераспределение электронов при кристаллизации.

2. Экспериментально зарегистрировано изменение заселенности d -оболочки железа в аморфных сплавах в процессе кристаллизации и переходных металлов в ряду от титана до меди.

3. В облученном ионами аргона образце аморфного сплава $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ (энергия 30 кэВ, интенсивность 50 мкА/см^2 , скорость создания смещений 10^{14} сна/см^2 , флюэнс $1.5 \cdot 10^{18} \text{ ион/см}^2$) при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ обнаружены преципитаты меди.

4. Обнаружены комплексы медь-вакансия и преципитаты меди в отожженных образцах облученных сталей корпуса ВВЭР-440 при флюенсе нейтронов $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментов, интерпретации результатов, обработке спектров углового распределения аннигиляционных фотонов и временных аннигиляционных спектров в рамках стандартного подхода, а также с использованием нового подхода, предложенного в работе.

Объем работы. Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение и список цитируемой литературы из 138 наименований. Работа изложена на 143 страницах текста, содержит 61 рисунок и 22 таблицы.

Результаты настоящей работы докладывались на конференциях:

1. VII Курчатовская молодежная научная школа (РНЦ «Курчатовский Институт») (Москва, 2009).

2. Семинар МНТ-ХI «Структурные основы модифицирования материалов» (Обнинский институт атомной энергетики Национального Исследовательского Ядерного Университета (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)) (Обнинск, 2011).

3. IV международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (ИМЕТ РАН) (Москва, 2011).

4. Научная сессия ЯФ ОФН РАН «Физика фундаментальных взаимодействий» (Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова) (Москва, 2011).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, кратко изложены перспективы использования аморфных материалов, сформулированы задачи исследования, научная новизна и значение работы, практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор по теме диссертации.

Во **второй главе** описана методика выполненных экспериментов.

Измерение ТермоЭДС. Применялся интегральный метод измерения ТермоЭДС. Температура T_1 одного из спаев термопары была постоянной, в зависимости от температуры T_2 второго спая изменялась разность потенциалов E .

Для измерения термоэлектродвижущей силы образцов было сконструировано приспособление на основе микротвердомера, что позволяло контроли-

ровать усилие контакта. Пирамидка была заменена вольфрамовой иглой. Игла подогревалась до выбранной температуры при помощи резистивного нагрева. Образцы исследовались в пределах температур от 50° до 250°С. Контактная разность потенциалов измерялась схемой измерения с ошибкой не хуже ±0.01 мВ. Приспособление юстировалось по чистым металлам.

Позитронно-аннигиляционная спектроскопия. Наиболее используемым источником позитронов в ПАС является изотоп ^{22}Na . Одновременно с испусканием позитрона ядро натрия эмитирует гамма квант с энергией 1.22 МэВ. Измеряя интервал времени между регистрацией стартового кванта 1.22 МэВ и одного из аннигиляционных гамма квантов с энергией 0.511 МэВ, можно измерять время жизни позитронов в среде. Для измерений спектров углового распределения аннигиляционных фотонов (УРАФ) используется также изотоп ^{64}Cu .

Схема эксперимента по измерению времени жизни приведена на Рис. 1.

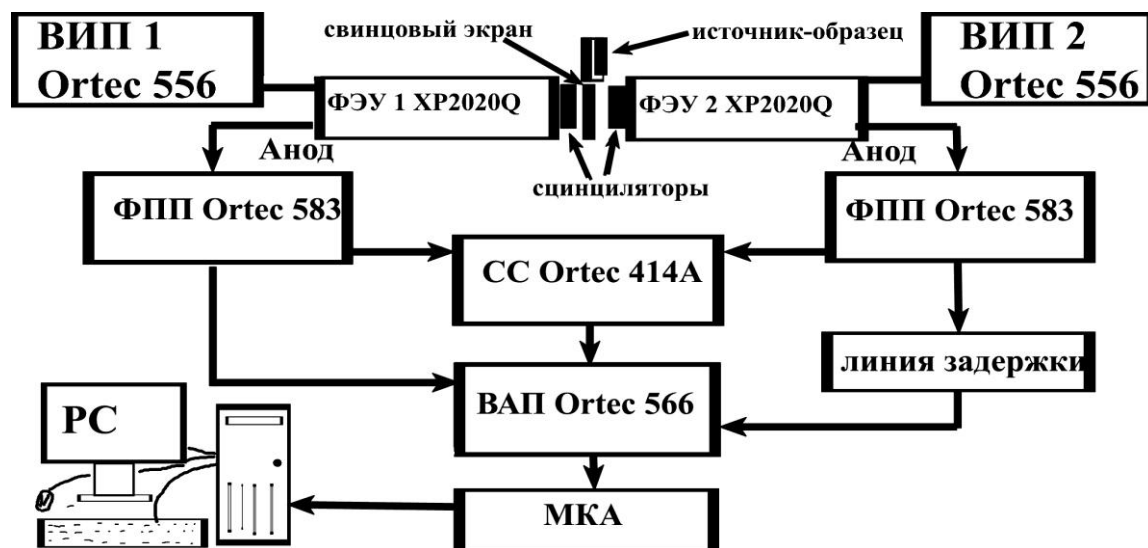


Рис.1. Схема эксперимента по измерению времени жизни позитрона

Аннигиляционные гамма-кванты регистрируются сцинтиляционными детекторами. Питание обеспечивается высоковольтными источниками питания (ВИП). Сигналы формируются формирователями с плавающим порогом (ФПП), и подаются на время-амплитудный преобразователь (ВАП), стробируемый схемой совпадения (СС), на многоканальный анализатор (МКА) и подсчитывается компьютером. Полученные таким образом спектры разлагаются на составляющие при помощи программы Palsfit, с учетом функции разрешения и вклада аннигиляции в источнике – в основном в герметизирующей лавсановой пленке. Спектр сворачивается с функцией разрешения установки, получаемой в предварительных экспериментах на тестовых образцах. Эти параметры предварительно определяются в экспериментах на тестовых образцах отожденных металлов.

При аннигиляции позитрона выполняется закон сохранения импульса. Так как вероятность аннигиляции горячего/надтеплого позитрона мала и ею

можно пренебречь, импульс пары определяется импульсом электрона. Измеряя отклонение разлетающихся аннигиляционных фотонов от 180° , можно измерять проекцию импульса электрона на выбранную ось.

Установка для измерения УРАФ - традиционная длинно-щелевая с угловым разрешением 1 мрад. Источник позитронов для угловой установки изготовлен из электролитической медной фольги с размерами 10x10x2 мм. Источник облучается в исследовательском реакторе МИФИ ИРТ-2000 потоком нейтронов интенсивностью $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. В результате происходит наработка изотопа ^{64}Cu с периодом полураспада 12.7 часов. Активность источника e^+ оказывается порядка 100 МБк. Экспериментальный спектр записывается в течение 36 часов. Схема приведена на Рис. 2.

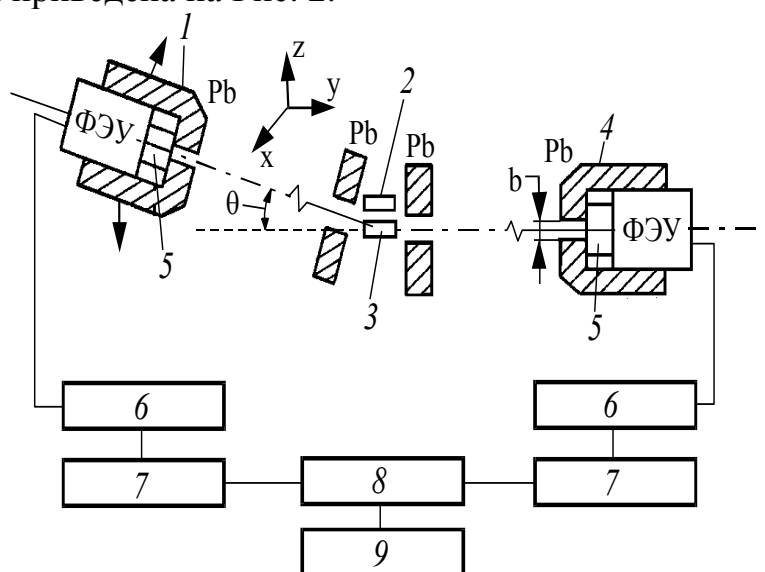


Рис.2. Схема эксперимента исследования УРАФ

Позитрон, вылетая из источника 2, попадает в образец 3, где термализуется и аннигилирует с образованием 2-х гамма квантов, которые регистрируются сцинтиляционными детекторами (5) подвижного и неподвижного плеча.

Разрешение установки определяется коллиматорами 1. Импульсы с ФЭУ через усилители 6 и дискриминаторы 7 попадают на схему совпадений 8 и подсчитываются компьютером 9.

Так как источником позитронов служит изотоп ^{64}Cu , нарабатываемый в реакторе с периодом полураспада 12.7 часов, то необходимо учитывать снижение активности источника в течение эксперимента. С этой целью также подсчитываются импульсы с каждого дискриминатора 7 отдельно. Изменение загрузки каждого ФЭУ используется для учета распада, контроля фона и работы установки.

Полученные спектры разлагаются на компоненты при помощи программы Asarfit и др. Применяется традиционное разложение на параболу, свернутую с функцией разрешения, и два и более гауссиана.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Метод основан на регистрации и измерении энергии фотоэлектронов выбиваемых при облучении исследуемого образца рентгеновскими гамма-квантами. Энергия

эмитированного электрона однозначно связана с энергией связи в атоме, которая индивидуальна для каждого элемента и может изменяться в зависимости от ближайшего окружения и состояния электронной оболочки.

В третьей главе представлены результаты исследования процесса аннигиляции в переходных металлах, при кристаллизации в аморфных сплавах на основе железа, исследование дефектной структуры сталей реакторов ВВЭР-440.

1. Переходные металлы

Свойства переходных металлов в значительной степени определяются *d*-оболочкой. В работе показано, что методом УРАФ можно исследовать ее заселенность.

В спектрах УРАФ сплавов переходных металлов при доступной статистике удается выделить 3 или 4 составляющие. Для позитронных аннигиляционных исследований в переходных металлах были взяты образцы в виде отожженной фольги. Во всех спектрах наблюдается широкий гауссиан шириной 16 ± 1.5 мрад, который, судя по всему, коррелирует с населенностью *d*-оболочки. Наблюдается парабола с углом отсечки 5-6 мрад, свернутая с гауссианом шириной 2-5 мрад. Аннигиляция значительного количества позитронов представляется гауссианом с шириной 10-12 мрад. Также наблюдаются узкие компоненты, в том числе с отрицательной интенсивностью. Судя по всему, они возникают из-за неидеальности выбранной модели. Результаты разложения спектров металлов группы железа программой Asarfit приведены в Таблице 1 (ПШПВ - полная ширина на половине высоты, отсечка – угол отсечки параболы, инт. – интенсивность).

Таблица 1.

Результаты обработки спектров УРАФ переходных металлов

Об- ра- зец	1 гауссиан		2 гауссиан		парабола			3 гауссиан	
	ПШПВ [мрад]	инт. [%]	ПШПВ [мрад]	инт. [%]	отсечка [мрад]	уширение [мрад]	инт. [%]	ПШПВ [мрад]	инт. [%]
Ti	4.20±0.8	1.0±3	10.8	73±1	6.2±0.7	2.2±1	17.4±1	17.3±0.5	10.6±1
V		0	11.3	84±0.5			0	16.8±0.3	15.2±2
Cr		0	12.24±0.5	57±2	5.9±0.4	3.9±0.3	18.43±1	17.2±0.4	24.2±4
Mn		0	10.9±2	67.4±1	8.0±2.5	2.8±1.5	13.6±0.4	17.3±1.5	19.0±6
Fe	2.5±0.5	0.7±2	12.1±0.5	47±1	5.3±0.8	4.6±2	18.7±0.8	15.7±0.5	33.1±1.5
Ni	2.1±1	8±0.5	11.7±1	41±1	5.3±0.5	1±0.5	18.4±2	16.3±0.3	32.6±1.5
Cu	4.19±0.8	2±1.5	7.23±0.3	32±2	5.6±0.5	3.2±0.5	16.45±2	15.7±0.5	52.2±1

Результаты работы позволяет заключить, что интенсивность гауссиана шириной порядка 16.5 мрад коррелирует с заселенностью *d*-уровня металлов группы железа. Эта корреляция приведена на Рис. 3.

Приведенная корреляция даёт основания полагать, что метод УРАФ позволяет определять концентрацию электронов на *d*-уровне переходных металлов.

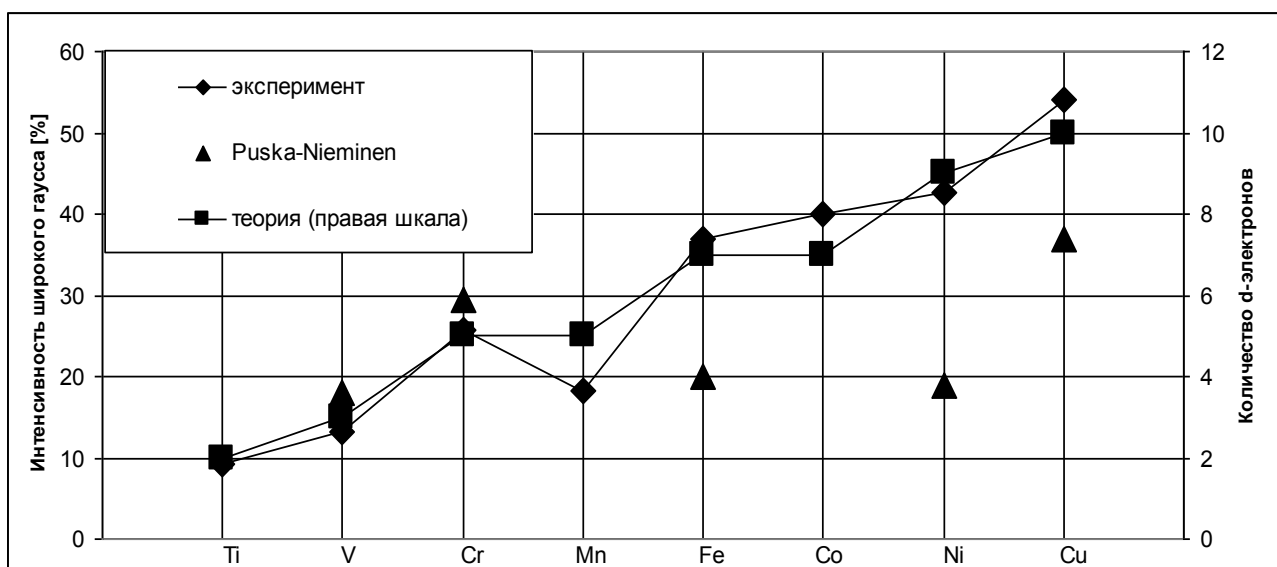


Рис.3. Интенсивность широкой составляющей спектра УРАФ в сравнении с теоретическими предсказаниями (вероятность аннигиляции на d -электронах) и количеством электронов на d -уровне согласно таблице Менделеева

2. Исследование аморфных сплавов на основе железа

В диссертационной работе исследовались два аморфных сплава $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$ и $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$, полученные методом спиннингования – разливкой расплавленного металла на быстро вращающийся массивный медный барабан. Перед разливкой барабан подогревали до $40^\circ - 80^\circ\text{C}$, в тигель загружался необходимый состав и нагревался на $100^\circ - 150^\circ\text{C}$ выше температуры плавления соответствующего сплава. Процесс производился при избыточном давлении аргона до 50 кПа, расплав подавался из сопла при давлении 30 кПа. В результате из расплава после охлаждения формировались ленты шириной 8 мм и толщиной около 25 мкм. Исследования проводились на стороне сплава, внешней по отношению к подложке. Состояние сплавов контролировалось при помощи рентгенодифрактометра. На фоне диффузного гало, полученном от аморфного образца, после отжига при 500°C появлялись дискретные дифракционные рефлекссы. Идентификация максимумов показала, что они принадлежат зернам твердого раствора железа.

Проводились измерения ТЭДС. В сплаве $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$ при повышении температуры отжига ТЭДС уменьшается, происходит «диэлектризация» сплава. В сплаве $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$ абсолютная ТЭДС увеличивается (Рис. 4, 5).

Проводились измерения времени жизни позитрона в АМС. Сплав $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$ до кристаллизации (Таблица 2) демонстрирует традиционное для АМС время жизни 147 пс, связанное, судя по всему, с аннигиляцией в объеме АМС, и значительную вероятность захвата позитрона крупными дефектами со временем жизни 219 пс. Но большая часть позитронов аннигилирует в дислокациях и моновакансиях. В сплаве $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$ при аннигиляции также появляется компонента, характерная для отожженного железа и крупных пор, но

плотность дислокаций и моновакансий не высока. Компонента со временем жизни, характерным для маленьких дефектов, не выделяется.

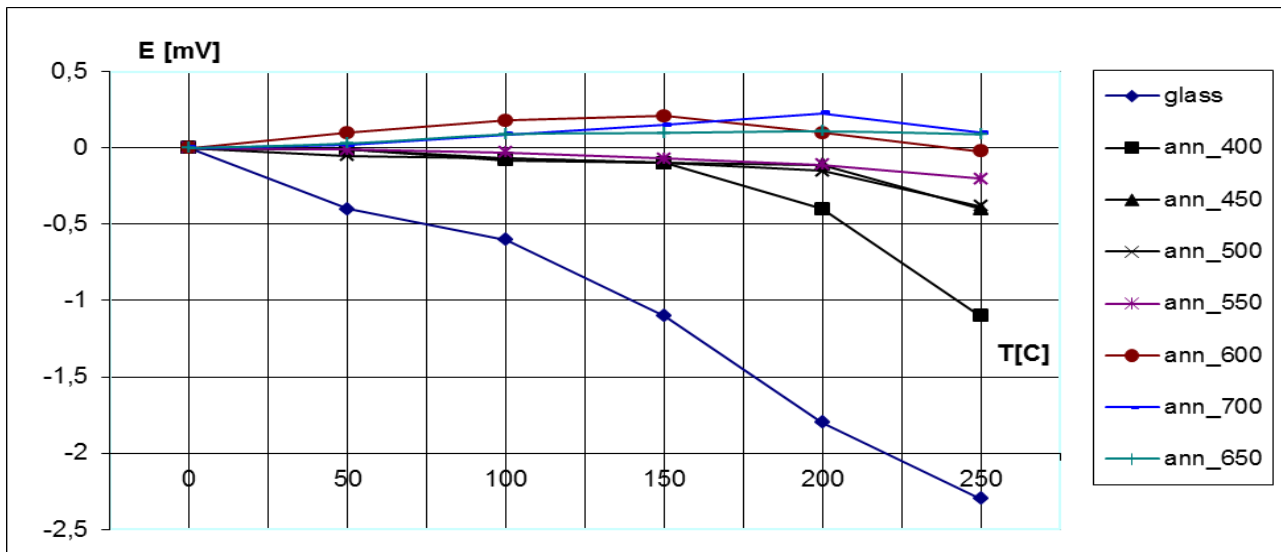


Рис.4. ТЭДС сплава FeCr₁₈B₁₅

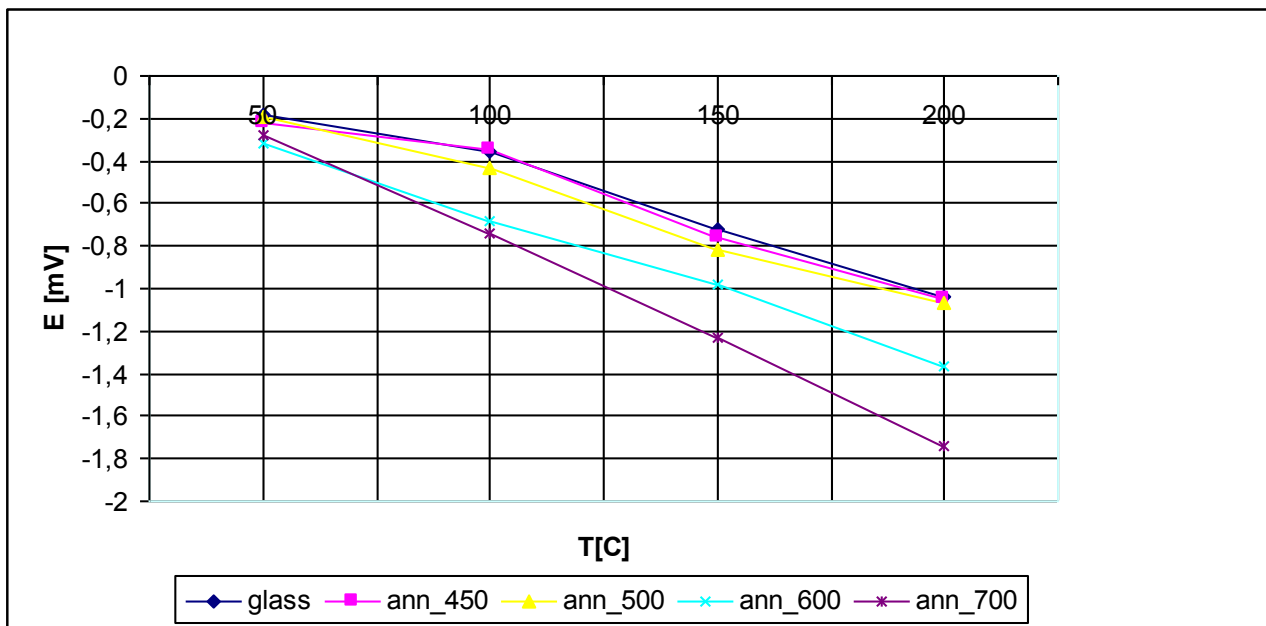


Рис.5. ТЭДС сплава FeCu₁Nb₃Si_{13.5}B₉

Таблица 2.

Результаты разложения спектров времени жизни позитрона в FeCrB на три экспоненты

Образец	τ_1 [пс]	инт. 1 [%]	τ_2 [пс]	инт. 2 [%]	τ_3 [нс]	инт. 3 [%]
FeCrB amm	147±9	59±3	219±29	41±5		
FeCrB_700	77.5±5	17±4	175±18	80±8	2.65±38	3±2

В Таблицах 3, 4 приведены результаты обработки спектров ПАС.

В сплаве Fe-Cr-V выделяется парабола в части образцов, свернутая (уширенная) с гауссианом шириной 4 мрад. Для гауссианов указаны полная ширина на полувысоте (ПШПВ). Уменьшение интенсивности широкого гауссиана существенно меньше, чем можно было бы ожидать при увеличении эффективного размера дефекта, определяемого по временным данным. Это может объясняться большей концентрацией электронов на *d*-уровне в аморфном образце. Масштаб этого увеличения – около 1 электрона на атом.

Таблица 3.

Результаты обработки спектров времени жизни позитрона в $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$

Образец	τ_1 [пс]	инт. 1 [%]	τ_2 [пс]	инт. 2 [%]	χ^2
FeCuNbSiV аморфный	136±5	83±5	188±13	17±3	1.45
FeCuNbSiV - отжиг 450	108±22	52±9	230±12	48±9	1.08
FeCuNbSiV - отжиг 500	106±27	53±7	234±9	47±4	0.99
FeCuNbSi-V - отжиг 600	110±16	41±3	229±22	59±5	1.12
FeCuNbSiV - облученный	105±18	65±5	281±18	35±3	1.09

Таблица 4.

Результаты обработки спектров УРАФ сплава $\text{FeCr}_{18}\text{V}_{15}$

Образец	1 гауссиан		2 гауссиан		парабола			3 гауссиан	
	ПШПВ [мрад]	инт. [%]	ПШПВ [мрад]	инт. [%]	отсечка [мрад]	ушире- ние [мрад]	инт. [%]	ПШПВ [мрад]	инт. [%]
FeCrV- amm	3±0.8	2±3	10.8±0.5	68±5	5.8±0.4	3.7±1	13.7±0.8	17.7±0.7	16±1
FeCrV -450	3.1±2	5±2	9.8±0.4	72±3	6.6±0.2	4.1±0.4	9.7±0.5	17.2±0.4	12.8±1.5
FeCrV -500	3.2±1	3.5±1.5	10.7±0.7	73±4	6.1±0.7	2.1±0.6	9.5±0.7	17.8±0.5	13.6±1
FeCrV -600	2.9±1.5	4.5±2	10.1±0.4	69±2	5.4±0.5	4.9±0.9	9.3±0.9	18.2±0.3	11.5±0.7
FeCrV -700	3.4±2	3.2±0.5	10.4±0.9	76±2	5.4±0.9	4.8±1.5	7.5±0.7	17.9±0.8	13.2±1

В сплаве $\text{FeCu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{V}_9$ не удается выделить параболу, характерную для электронов металлической связи (Таблица 5).

Это основное отличие спектров УРАФ сплавов АМС. По-видимому, это коррелирует с качественным различием в изменении наклона ТЭДС. Также наблюдается передача заряда с *d*-оболочки. Интенсивность широкого гауссиана существенно выше, чем у отожженного образца, притом, что временные спектры не различаются существенно. Это может объясняться выделением преципитатов меди, так как частицы меди имеют более высокую энергию сродства к

позитрону, чем матрица железа, то значительная часть позитронов захватывается ими. Это не проявляется на временных спектрах, но хорошо заметно в спектрах УРАФ и доплеровского уширения.

Таблица 5.

Результаты обработки спектров УРАФ сплава Fe-Cu-Nb-Si-B

Образец	ПШПВ 1 [мрад]	инт. [%]	ПШПВ 2 [мрад]	инт. [%]	ПШПВ 3 [мрад]	инт. [%]
FeCuNbSiB			9.4±0.2	74±2	17.4±0.5	26±2
FeCuNbSiB – отжиг 450	2.3±4	2.4±2	9.2±0.5	77.6±2	16.4±0.3	20±1.5
FeCuNbSiB – отжиг 500	2.15±1.5	1.7±1.5	9.4±0.2	81.9±2	18.1±1.5	14±3
FeCuNbSiB – отжиг 600	2.3±1	2.2±2	9.5±0.7	79.8±2	16.6±0.5	18±2
FeCuNbSiB – отжиг 700	2.5±0.5	3±1	9.15±0.3	79.0±2	15.8±1	18±1
FeCuNbSiB облученный	2.4±2	2±5	8.6±0.5	76±2	15.7±0.7	22±1.5

На Рис. 6 и 7 приведены РФЭС спектры валентной зоны сплава FeCr₁₈B₁₅. Спектры РФЭС валентной зоны переходных металлов позволяют исследовать 3d-оболочку образца, т.к. электроны 4s оболочки, электроны зоны проводимости имеют широкое распределение и сливаются с фоном. Спектры исследованного аморфного сплава демонстрируют уменьшение счета при кристаллизации на 14.6%, с учетом нормировки по 2p пиксу железа. Обнаружено смещение электронов в состояния с более высокими энергиями связи, в соответствии с литературными данными относящимися к связанным состояниям.

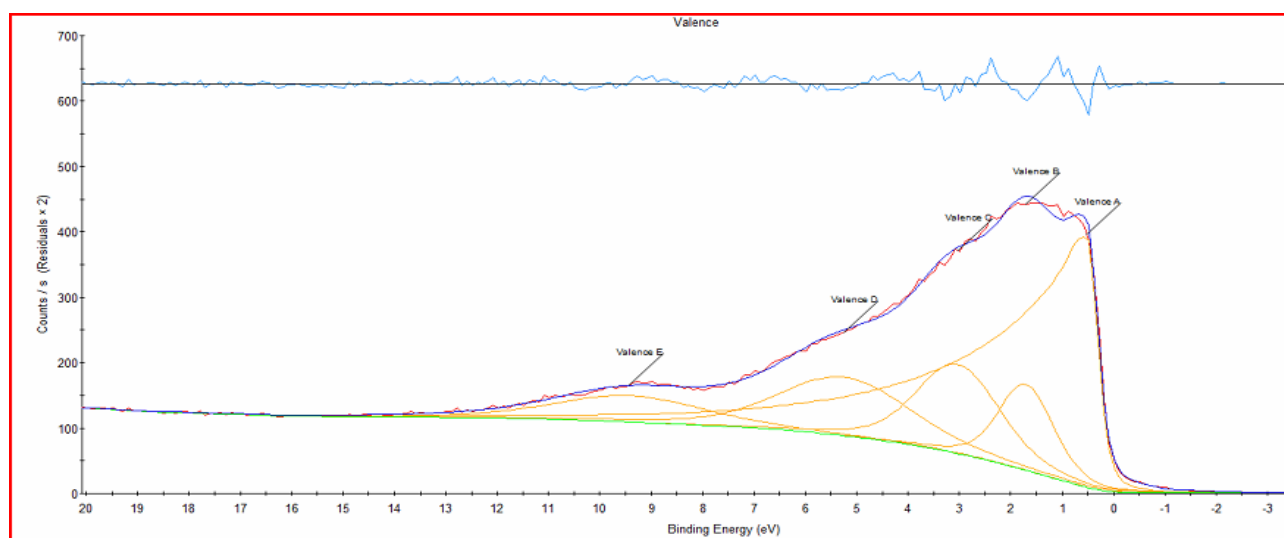


Рис.6. Спектр РФЭС аморфного сплава FeCr₁₈B₁₅

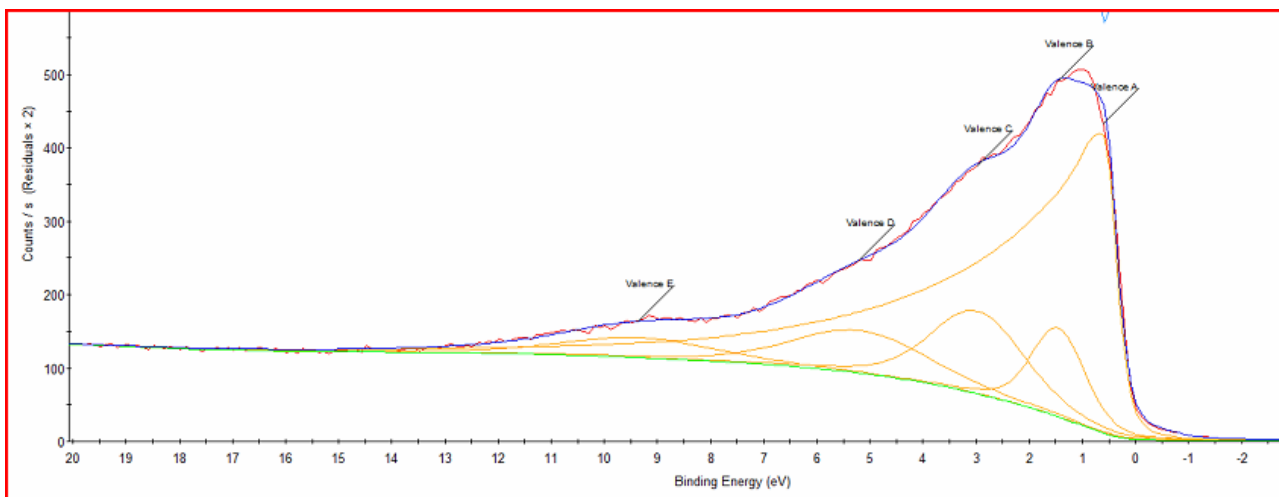


Рис.7. Спектр РФЭС отожженного аморфного сплава FeCr₁₈V₁₅

3. Исследование облученных реакторных сплавов

Данная часть посвящена исследованию методами позитронной спектроскопии корпусных сталей, используемых в действующих реакторах ВВЭР-440. Во время эксплуатации реакторов происходит радиационная деградация материалов корпуса реактора. Основной проблемой продления ресурса реакторов является охрупчивание как самого материала стенки реактора, так и сварных швов между кольцевыми отливками. В рамках международной программы PRIMAVERA проведены комплексные исследования материала корпусов реакторов ВВЭР-440 с использованием различных физических методик. Реактор типа ВВЭР-440 имеет несколько кольцевых сварных швов. Именно их состояние в настоящее время считается наиболее критичным для продолжения эксплуатации реакторов. Их размеры предполагают значительную неоднородность свойств (толщина стенки 140 мм).

Исследования, проведенные в рамках проекта, показали, что химический состав образцов достаточно постоянен. Наибольшим изменениям подвергается концентрация фосфора и меди. Концентрация фосфора изменяется по глубине от 0.027% до 0.038%. Образцы размером 10 x 10 x 18 мм³ с различным содержанием фосфора подвергались облучению в каналах наблюдателей Ровенской АЭС в 2002-2003 годах с интенсивностью $2 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ при температуре 270 °С. Часть образцов после трехлетнего облучения отжигалась в режиме, аналогичном отжигу корпуса АЭС, – 470 °С в течение 100 часов. Для проведения исследования методом ПАС были вырезаны образцы 10 x 10 x 1 мм³. Состав сталей приведен в Таблице 6, параметры облучения – в Таблице 7.

Таблица 6.

Состав сталей

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	V
LP	0.04	0.04	1.12	0.027	0.013	1.42	0.13	0.49	0.16	0.19
MP	0.04	0.39	1.15	0.031	0.013	1.42	0.13	0.50	0.16	0.18
HP	0.05	0.36	1.09	0.038	0.014	1.54	0.13	0.51	0.16	0.19

Таблица 7.

Маркировка образцов

Маркировка образцов	Содержание Р [% весовые]	Флюенс $\times 10^{18}$ н/см ² (E>0.5 МэВ)
LP1	0.027	0
MP1	0.031	0
HP1	0.038	0
LP2	0.027	11.3
MP2	0.031	12.4
HP2	0.038	12.7
LP3	0.027	53.1
MP3	0.031	63.9
HP3	0.038	57.3
LP4	0.027	56.6
MP4	0.031	59.4
HP4	0.038	57.3

Образцы облученных сталей исследовались методами ПАС. Изменения в облученных образцах происходят ожидаемым образом – при облучении возрастает концентрация и размер дефектов, что приводит к повышению вероятности аннигиляции на валентных электронах.

Спектры отоженных образцов сходны со спектрами меди. При захвате позитрона в вакансии вероятность аннигиляции на валентных электронах увеличивается, а на *d* и коровых – уменьшается. Это должно проявляться в увеличении счета в области малых углов и увеличении счета на “хвостах”. Увеличение вероятности аннигиляции на атомах меди приводит к обратному эффекту из-за более широкого спектра меди. Вид спектров облученных образцов определяется этими двумя конкурирующими эффектами.

Спектры УРАФ обрабатывались при помощи программы Aсарfit. Таблица 8 демонстрирует, что при увеличении доли позитронов, захватываемых дефектами типа вакансий, уменьшается вероятность аннигиляции на *d*-электронах и электронах ионных остовов, что должно приводить к уменьшению счета в области высоких углов. Эта тенденция хорошо заметна. В образцах с высокой дозой облучения и отоженных происходит резкое уменьшение угла отсечки, меняется параметр “broadening” (уширение), коррелирующий с размером дефектов. Это может объясняться увеличением вероятности аннигиляции на выделениях меди, имеющим интенсивную узкую компоненту и широкий гауссиан, в то время как железо проявляется в среднем диапазоне углов.

Интенсивность широкого гауссиана падает при высокой дозе облучения для всех образцов. Интенсивность широкого гауссиана для образцов со средним и низким содержанием фосфора (Таблица 8) растет с отжигом – это соответствует уменьшению концентрации дефектов, однако интенсивность такого гауссиана для образца с высоким содержанием фосфора – падает. Причем величины этих изменений заметно превышают возможные эффекты в результате

изменения дефектной структуры. То же можно заключить из наблюдения за шириной узкого гауссиана. Это позволяет предположить, что при облучении происходит образование комплексов вакансия-медь, а при отжиге образуются выделения меди. Доля позитронов, захваченных такими дефектами, растет с концентрацией фосфора.

Таблица 8.

Результаты обработки спектров УРАФ сталей

Образец	χ^2	ПШПВ ₁ [мрад]	инт. [%]	ПШПВ ₂ [мрад]	инт. [%]	угол отсечки [мрад]	ушире- ние [мрад]	инт. [%]	ПШПВ ₃ [мрад]	инт. [%]
LP1	1.51	9.1±0.3	24±2	13.4±0.7	60±3	5.9±0.2	2.9±0.1	8±0.9	27.3±0.8	8±0.9
MP1	1.30	9.0±0.7	27±4	13.7±0.5	56±4	6.1±0.5	2.9±0.4	10±1.5	23.4±0.4	7±2
HP1	1.65	9.1±0.5	31±3	14.1±0.3	59±6	6.0±0.4	3.6±0.3	6±0.	22.7±0.6	4±2
LP2	0.43	8.8±0.9	29±5	14.4±0.4	55±4	5.1±0.5	2.8±0.5	10±2	27.2±0.5	6±0.8
MP2	1.43	9.3±0.4	11±2	13.2±0.3	64±1	5.8±0.3	2.6±0.3	13±1	26.9±0.9	12±0.9
HP2	1.20	9.2±0.2	23±1	14.0±0.6	53±4	5.9±0.4	2.9±0.6	15±1	23.3±0.5	9±0.9
LP3	1.45	8.1±0.7	20±3	13.5±0.5	62±5	5.73±1	3.2±0.5	11±2	26.5±0.6	7±3
MP3	0.38	8.2±0.5	42±4	15.3±0.7	46±3	5.73±0.4	3.7±0.5	7±1	22.6±0.2	4±1
HP3	1.22	8.3±0.4	38±3	14.1±0.2	55±4	5.65±0.5	4 ±1	2±1.5	24.8±0.5	5±0.5
LP4	0.73	8.1±0.3	21±4	12.3±0.6	48±4	5.35±0.6	2.5±1	17±1	22.8±0.9	14±1.5
MP4	1.16	7.6±0.3	23±5	15.4±0.5	54±3	5.37±0.5	2.4±0.5	14±1	22.0±0.7	9±2
HP4	1.26	7.7±0.2	28±2	15.7±0.3	47±4	5.61±0.5	2.7±0.5	11±0.5	22.6±0.8	14±1

Измерялось время жизни позитрона в сталях. Результаты обработки этих спектров приведены в Таблице 9.

Таблица 9.

Результаты измерений времени жизни в сталях

Обра- зец	χ^2	Аннигиляционные компоненты образцов						инт. КОМП. ⁶⁰ Со
		τ_1 [пс]	инт. 1 [%]	τ_2 [пс]	инт. 2 [%]	τ_3 [нс]	инт. 3 [%]	
LP1	1.12	82±10	7 ± 8	170	61±6	222±50	0.9±12	0
LP2	1.03	74±30	10 ± 9	170	54±6	-	0.00	2.2 %
LP3	1.06	55±30	7 ± 5	170	47±3	235±40	9 ±7	3.9 %
LP4	0.99	75±15	18±3	170	38±10	237±50	3±5	9 %
MP1	1.02	58±30	4 ± 5	170	64±5	230±20	1±5	0
MP2	1.04	77±30	6 ± 1	170	54±5	226±40	5±4	0
MP3	1.02	46±20	3 ± 2	170	55±15	235±60	4±4	9.37%
MP4	1.04	82±15	13±7	170	44±3	234±50	2±1	8.4 %
HP1	1.03	69±15	9 ± 4	170	58±10	263±70	0.6±3	0
HP2	1.02	51±15	3 ± 2	170	57±1	270±15	4±5	1.3 %
HP3	1.03	31±30	5 ± 1	170	51±8	278±40	6±3	6.6 %
HP4	1.02	67±50	15±2	170	47±2	298±40	0.6±3	7.4 %

На Рис. 8 и 9 приведены скорости захвата позитрона дефектами.

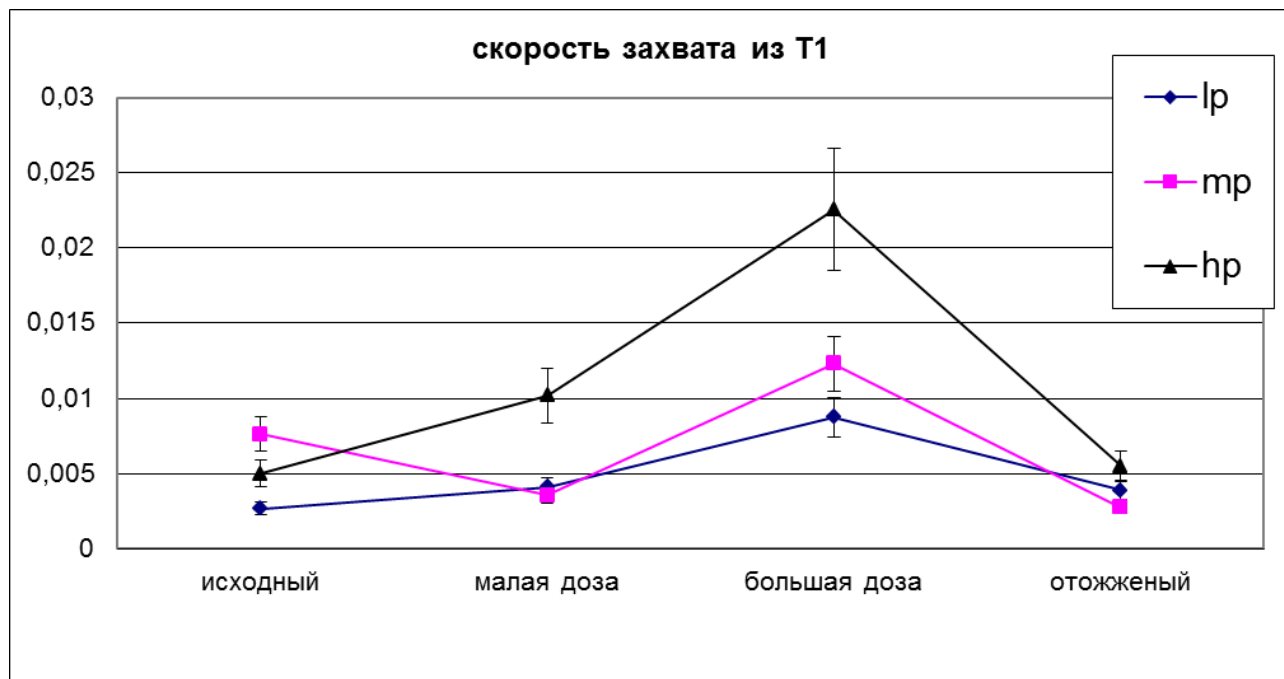


Рис.8. Скорость захвата позитронов дефектами рассчитанная из параметра T_1

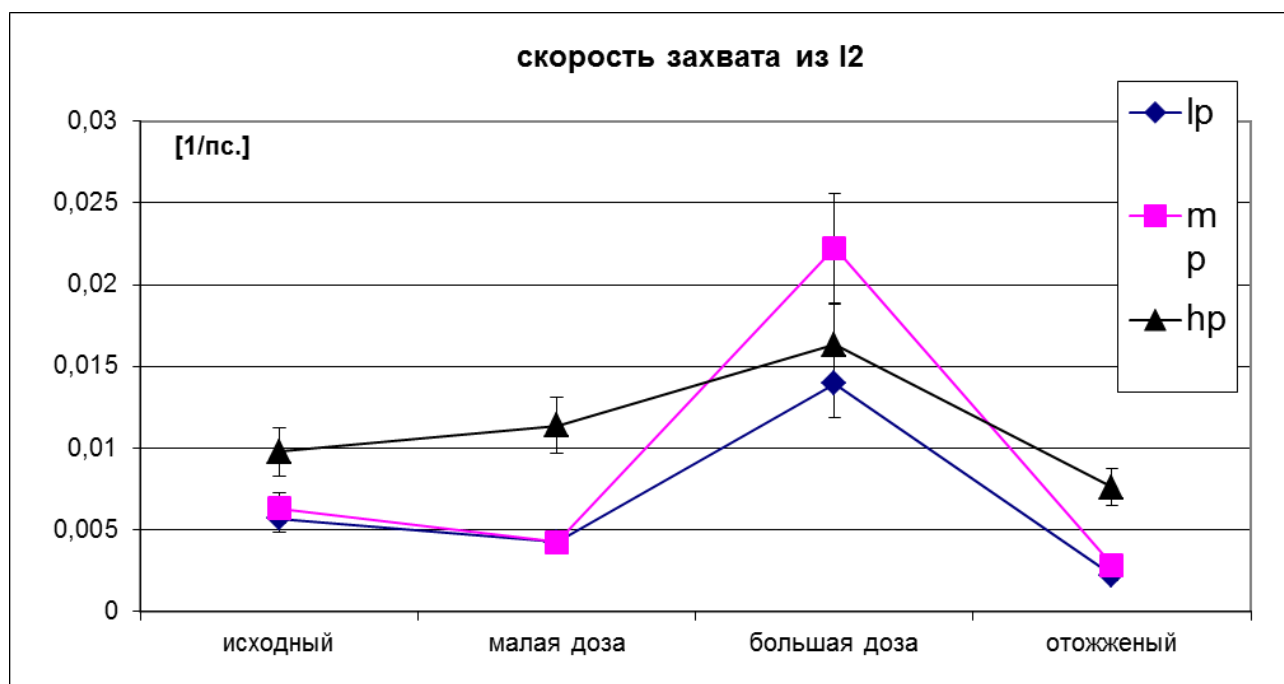


Рис.9. Скорость захвата позитрона дефектами рассчитанная из параметра I_2

Спектр раскладывался на 3 компоненты после учета вклада источника. Для получения сравнимых результатов при подгонке время жизни 170 пс фиксировалось. Предполагается, что такое усредненное время отвечает аннигиляции в дефектах малого размера – моно и дивакансиях, дислокациях.

Скорость захвата позитрона дефектами позволяет оценить их концентрацию. Среднее смещение позитрона равно

$$\langle x^2 \rangle = 6D\tau,$$

где $\tau = k^{-1}$, D = коэффициент диффузии, $(1 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ см²/с. В этих предположениях концентрация дефектов необлученных образцов порядка 10^{18} см⁻³ и $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³. В отожженных дефектах концентрация вакансий возвращается к значениям в исходных образцах.

В **заключении** приведены итоговые **выводы**, перечисляются результаты проведенных исследований:

1. Разработана методика идентификации концентрации d -электронов, основанная на применении методики измерения углового распределения аннигиляционных фотонов и сравнения экспериментальных результатов с расчетами скорости аннигиляции для различных оболочек и импульсного распределения методами, основанными на теории функционала плотности .

2. Показана возможность применения метода аннигиляции позитронов для анализа электронной структуры переходных металлов, основанная на различии углового распределения фотонов, возникающих в результате аннигиляции на электронах различных оболочек.

3. Обнаружено уменьшение заселенности d -оболочки аморфных сплавов при их кристаллизации в результате тепловой обработки.

4. Доказано образование медных преципитатов в облученных образцах аморфных сплавов.

5. Определена концентрация дефектов в материалах шва корпуса реакторов. Она составляет 10^{18} см⁻³ до облучения, увеличивается до $3 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при дозе облучения $6 \cdot 10^{19}$ н/см² и возвращается к уровню концентрации, бывшему до облучения, после отжига.

6. Установлено образование дефектов размером порядка 2 нм в облученных образцах шва реакторных сталей.

7. В облученных образцах шва реакторных сталей с высоким содержанием фосфора обнаружена аннигиляция позитронов на атомах меди, что означает образование комплекса вакансия-медь.

8. Обнаружено, что во всех облученных образцах шва реакторных сталей образуются преципитаты меди после пострадиационного отжига.

Публикации по теме диссертации. Основные результаты диссертации опубликованы в 8 статьях в журналах из списка ВАК РФ:

1. О возможности исследования некоторых дефектных и пористых систем методом позитронной аннигиляционной спектроскопии / В.И. Графутин, А.Г. Залужный, В.В. Калугин, О.В. Илюхина, Г.Г. Мякишева, Е.П. Прокопьев,

С.П. Тимошенко, Ю.В. Фунтиков, Н.О. Хмелевский // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, №6. С. 528–535. (0.5 п.л./0.05 п.л.).

2. Изменение электронных свойств в аморфных сплавах на основе железа при их кристаллизации / Ю.В. Фунтиков, О.В. Прокопьев, Н.О. Хмелевский, О.В. Илюхина, В.С. Хмелевская, К.А. Горчаков, В.И. Графутин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 7. С. 80–84. (0.3 п.л./0.125 п.л.).

3. Графутин, В.И., Фунтиков, Ю.В., Хмелевский, Н.О. Исследование электронных свойств в аморфных сплавах на основе железа при их кристаллизации // Вопросы атомной науки и техники. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2010. №1. С. 108-111. (0.25 п.л./0.16 п.л.).

4. Определение размеров дефектов вакансионного типа в ангстремных диапазонах методами позитронной аннигиляционной спектроскопии / В.И. Графутин, И.Н. Мешков, Е.П. Прокопьев, Н.О. Хмелевский, С.Л. Яковенко // Микроэлектроника. 2011. Т. 40, № 5. С. 68–75. (0.5 п.л./0.06 п.л.).

5. Определение размеров и концентрации нанообъектов в облученных металлах и сплавах методом позитронной аннигиляционной спектроскопии / В.И. Графутин, Е.П. Прокопьев, В. Крщак, Р. Бурцл, П. Хэнер, А. Земан, О.В. Илюхина, Г.Г. Мясищева, С.П. Тимошенко, Ю.В. Фунтиков, Н.О. Хмелевский // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 7. С. 30–41. (0.75 п.л./0.06 п.л.).

6. Графутин, В.И., Фунтиков, Ю.В., Хмелевский, Н.О. Позитронная спектроскопия металлов группы железа // Химия высоких энергий. 2012. Т 46, № 1. С. 1–2. (0.12 п.л./0.1 п.л.).

7. Графутин, В.И., Фунтиков, Ю.В., Хмелевский, Н.О. Электронные свойства аморфного сплава FeCuNbSiB // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, № 1. С. 29–31. (0.18 п.л./0.13 п.л.).

8. Графутин, В.И., Прокопьев, Е.П., Фунтиков, Ю.В., Хмелевский, Н.О., Дубов, Л.Ю., Хтут, М.З., Штоцкий, Ю.В. Позитронная диагностика азотистых сталей // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 6. С. 76–79. (0.25 п.л./0.2 п.л.)