

*На правах рукописи*



**ЗЫРЯНОВ Степан Сергеевич**

**АНАЛИЗ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПУЧКОВ УСКОРЕННЫХ  
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной физики

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Кружалов Александр Васильевич**

Официальные оппоненты: **Крючков Юрий Юрьевич,**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет»,  
профессор кафедры общей физики;

**Пушин Владимир Григорьевич,**  
доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН,  
заведующий лабораторией цветных сплавов

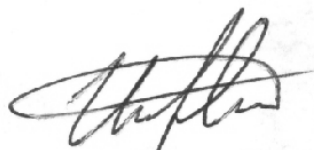
Ведущая организация: **НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета  
имени М.В. Ломоносова (НИИЯФ МГУ)**

Защита состоится 26 декабря 2014 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория И-420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Использование ускоренных заряженных частиц в радиационных технологиях является актуальным и перспективным как с точки зрения модификации свойств материалов, так и проведения анализа состава и структуры их поверхности. Суть явлений и современные физические представления о процессах взаимодействия заряженных частиц с веществом представлены в работах А.Ф. Тулинова, Е.А. Романовского, И.П. Чернова, московской и томской научных школ. Обнинский коллектив во главе с А.Ф. Гурбичем представляет нашу страну в координационных проектах МАГАТЭ по развитию методов ядерно-физического анализа. Большая часть работ данных авторов посвящена изучению и использованию в прикладных целях резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Основным достоинством РОР является высокая чувствительность к тяжелым элементам в силу квадратичной зависимости сечения рассеяния заряженных частиц от порядкового номера ядер мишени. Легкие же элементы, входящие в состав исследуемых материалов, могут оставаться практически неопределяемыми на фоне тяжелых. Переход от резерфордовского к ядерному обратному рассеянию (ЯОР), когда налетающая частица рассеивается в поле атомного ядра, а не атома, позволяет существенно повысить чувствительность к легким элементам в тяжелой матрице и применить ЯОР для анализа таких соединений как оксиды, нитриды, бориды, карбиды, гидриды, которые являются самыми распространенными упрочняющими покрытиями. В связи с этим, с научной и прикладной точек зрения является актуальным экспериментальное определение сечений ядерного обратного рассеяния заряженных частиц околобарьерных энергий для легких химических элементов в конкретных условиях эксперимента.

Неотъемлемой частью использования пучков заряженных частиц является радиационная модификация материалов, которая осуществляется как за счет создания радиационных дефектов (физическая стадия), так и за счет создания промежуточных активных частиц (свободных радикалов, ионов, ион-радикалов и

т.п.) вызывающих радиационно-химические превращения в облучаемой среде (физико-химическая стадия). Последнее наиболее актуально и характерно для гетерогенных систем и материалов (коррозия в различных средах) с низкой радиационной стойкостью (например, полимерные материалы). Поэтому изучение процессов, существенно изменяющих свое поведение под действием заряженных частиц, наиболее эффективно методами РОР, ЯОР и ядер отдачи (ЯО) в условиях *in situ* с постоянно заданным шагом по флюенсу. Для этого необходимы новые экспериментальные методики и способы интерпретации экспериментальных спектров обратно рассеянных частиц, когда состав поверхности материала и окружающей среды меняются в процессе облучения.

Экспериментальным исследованиям характеристик ядерного обратного рассеяния ионов с энергиями вблизи границы кулоновского барьера и их применению в практических целях, а также физико-химическим аспектам изменения свойств материалов с низкой радиационной стойкостью и свойств поверхности материалов, окруженных различной средой под действием заряженных частиц, посвящена данная диссертационная работа.

### **Цель и задачи исследования**

Целью работы является выявление аналитических возможностей упругого обратного рассеяния протонов и ионов гелия с энергиями вблизи кулоновского барьера, создание соответствующего аппаратного и методического обеспечения для получения фундаментальных данных о сечениях рассеяния ядрами некоторых химических элементов, а также их применение для исследования поверхностных слоев материалов, модифицированных радиационно-химическим, термодиффузионным, электроискровым способами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать методику определения энергетической границы резерфордовского обратного рассеяния с использованием «толстых» (пробег протонов не превышает толщину образца) мишеней и измерить сечения ядерного обратного рассеяния

протонов для ряда химических элементов естественного изотопного состава в энергетическом диапазоне 4,5-6,6 МэВ.

2. На базе классического циклотрона Р7-М Уральского федерального университета создать экспериментальную установку, обеспечивающую одновременное воздействие ионизирующего излучения, температуры, влажности и возможность создания газовой среды различного состава.

3. В специально созданной камере провести облучение образцов и исследовать радиационно-стимулированную атмосферную и иодную коррозию конструкционных сталей.

4. Методом ЯОР с использованием полученных сечений изучить состав и определить оптимальные условия нанесения упрочняющих покрытий на основе легких элементов (углерод, бор).

5. Реализовать метод *in situ* с применением пучка ускоренных заряженных частиц и исследовать радиационную модификацию и окисление полимерных материалов (полиэтилентерефталат, полиэтилен).

### **Научная новизна**

1. Измерены энергетические зависимости дифференциального сечения рассеяния протонов для угла  $160^\circ$  в диапазоне 4,5-6,6 МэВ для элементов В, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn. Полученные данные дополняют имеющиеся базы данных по сечениям рассеяния для протонов, необходимые при элементном анализе методом ЯОР.

2. Разработана методика и определены энергетические границы резерфордовского и ядерного обратного рассеяния протонов для элементов Zr, Ag, La, Nd.

3. Для конструкционных сталей, используемых в ядерных реакторах и контейнерах для хранения РАО промоделированы условия реакторного облучения и облучения радиоактивными отходами с одновременным воздействием нескольких факторов. Исследованы радиационно-химические процессы (атмосферная и иодная

коррозия), протекающие на поверхности материалов. Установлено, что ионизирующее излучение существенно ускоряет процессы коррозии и расширяет диапазон относительной влажности, в котором они эффективно протекают.

4. С применением полученных сечений ЯОР изучен состав покрытия и установлен оптимальный режим нанесения износостойкого покрытия на основе ВК8 и бора на стальную подложку. Показана эффективность метода (глубина зондирования, чувствительность) при анализе на легкие элементы.

5. Исследованы особенности анализа полимеров с учетом их деструкции и окисления, установлены существенные радиационно-химические отличия по сравнению с воздействием редкоионизирующего излучения.

### **Научная и практическая значимость работы**

Результаты исследований имеют научное и прикладное значение в плане развития ионно-пучковых методов анализа и их использования в современных технологиях модификации поверхностных слоев материалов с целью повышения их потребительских свойств. Развиваемые методы РОР и ЯОР с их чувствительностью до десятков микрометров по глубине могут быть использованы в качестве эффективных методов анализа процессов коррозии, химико-термических процессов модификации поверхностных слоев материалов (борирование, цементация), электроискровых и газоплазменных методов восстановления изношенных деталей машин.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Полученные в экспериментах с «толстыми» мишенями зависимости сечения рассеяния протонов околобарьерных энергий ядрами элементов В, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn дополняют имеющиеся базы данных по сечениям рассеяния и делают возможным осуществление элементного анализа при угле  $160^\circ$  и энергии протонов 4,5-6,6 МэВ.

2. Предложенная методика исследования спектров обратного рассеяния при облучении высокоэнергетичными протонами позволяет определить границу резерфордского и ядерного обратного рассеяния.

3. Облучение протонами для моделирования коррозионных повреждений ускоряет коррозию стали за счет радиационно-химических процессов на 3 порядка и создает специфические соединения как в случае атмосферной, так и иодной коррозии.

4. Метод ядерного обратного рассеяния протонов околобарьерных энергий показывает свою эффективность (в сравнении с частицами резерфордовского диапазона энергий) при определении концентрации и распределения по глубине легких элементов в упрочняющих покрытиях.

5. Облучение тяжелыми заряженными частицами, в сравнении с редкоионизирующим излучением ( $e^-$ ,  $\gamma$ ), приводит к качественному изменению продуктов радиолиза и процессов окисления полимеров.

### **Личный вклад автора**

Формулирование цели и задач диссертационной работы, а также защищаемых положений проведена совместно с научным руководителем. Диссертантом спроектированы и отлажены экспериментальные установки, подготовлены образцы и проведены эксперименты на циклотроне УрФУ. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовка научных публикаций принадлежат лично автору.

Работы на РФЭС-спектрометре выполнены под руководством М.В. Кузнецова. Исследования на мессбауэровском спектрометре проведены совместно с В.А. Семенкиным.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность обеспечивается применением современного оборудования, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с литературными данными и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждены на следующих конференциях: международные Тулиновские конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами ФВЗЧК-2009, -2010, -2012, -2013, -2014 Москва); научно-практическая конференция ФтФ-60 (Екатеринбург, 2009); XVIII международное совещание «Радиационная физика твёрдого тела» (Севастополь, 2009); международные конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом» (ВИТТ-2011, -2013, Минск); 15th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter RPC-15,16 (Томск, 2012, 2014).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работах, в том числе 3 статьи в реферируемых российских периодических научных изданиях.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка цитируемой литературы; изложена на 146 страницах машинописного текста и содержит 3 таблицы, 68-рисунков и библиографический список из 116 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В **первой главе** приведены этапы развития метода резерфордовского обратного рассеяния, дан анализ физических основ метода. Показано развитие возможностей моделирования спектров обратного рассеяния ионов с применением приближения однократного, двукратного и многократного рассеяния. Рассмотрены принципы формирования спектра обратнорассеянных частиц. Проанализированы возможности метода обратного рассеяния ионов (ОР) для исследования состава вещества. Показаны возможности метода ОР в энергетическом диапазоне вблизи кулоновского барьера [1].

Часть главы посвящена возможностям практического применения пучковых методов для анализа и модификации поверхности. В частности, представлен обзор



работ, посвященных коррозионным повреждениям конструкционных материалов под действием ионизирующего излучения. Отмечены три направления исследований: исследование конструкционных материалов реакторов (оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), тепловыделяющих сборок (ТВС), корпусов реакторов, механизмов и узлов систем управления и защиты (СУЗ)), конструкционных материалов для долговременного хранения радиоактивных отходов (РАО) (создание стойких корпусов контейнеров для хранения, в том числе долгосрочного хранения в подземных хранилищах внутри стабильных геологических пластов) и моделирование процессов, протекающих под действием ионизирующего излучения (ИИ). Моделирование позволяет избежать длительного облучения образцов для накопления высоких флюенсов и их выдержки после облучения для уменьшения наведенной активности. Разработка и реализация краткосрочных модельных экспериментов вместо натуральных испытаний позволяет упростить исследование конструкционных материалов в экстремальных условиях и рекомендовать способы их совершенствования. Подчеркнута актуальность использования ускорительной техники для моделирования воздействия нейтронного и гамма-излучения.

Одним из применений рассмотренных в данной работе методов РОР/ЯОР является экспрессный метод определения состава упрочняющих покрытий. Проблемой технологий упрочнения материалов методами азотирования, борирования, нанесения на поверхность карбида вольфрама и др. является сложность определения состава модифицированного слоя с приемлимым уровнем точности, что затрудняет оптимизацию технологического процесса. Использование для упрочнения легких химических элементов затрудняет анализ их содержания другими экспрессными методами (например рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)), тогда как ЯОР позволяет существенно повысить чувствительность к данным элементам, а, следовательно, решить задачу оперативного контроля режимов формирования упрочняющих покрытий и соотнесения данных такого контроля с результатами механических тестов. Для получения профиля распределения химических элементов удобно использовать протоны околосбарьерных энергий.

Во **второй** главе приведено описание экспериментальных установок и программного обеспечения, использованных в настоящей диссертации. Большая часть работы проведена на ускорителе Р7-М (модификация поверхности образцов стали и полимерных пленок, исследование состава модифицированных образцов и образцов с нанесенным покрытием, определение сечений ЯОР). Для ускорителя Р7-М подробно рассмотрены ключевые системы установки, отвечающие за получение, вывод, транспортировку и фокусировку пучка. Описана вновь созданная и имеющиеся экспериментальные камеры, спектрометрическое оборудование. Помимо методов РОР/ЯОР и ЯО были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и мессбауэровской спектрометрии, которые позволили исследовать химическое состояние элементов, находящихся на поверхности модифицированных образцов стали. Для обработки спектров ОР, в том числе ЯОР, широко использована программа SIMNRA.

В **третьей** главе обоснована методика определения сечений ЯОР, позволяющая устанавливать сечения рассеяния по спектрам ОР от толстых мишеней. Для определения сечений использованы возможности моделирования спектров ОР программы SIMNRA. Отличительной особенностью предложенной методики является то, что при моделировании спектров варьируется не состав исследуемого образца (соотношение элементов в котором обычно неизвестно и устанавливается при совпадении модельного и экспериментального спектра), а функция  $\sigma_{яор}(E)$  при принятом известном составе. С помощью разработанной методики были определены сечения рассеяния протонов на В, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn и получены функции  $\sigma_{яор}(E)$  в энергетическом диапазоне 4,5-6,6 МэВ для угла  $160^\circ$ . Показана применимость методики для определения сечений рассеяния как по спектрам ОР от однокомпонентных, так и от многокомпонентных образцов. Для некоторых элементов на Рисунке 1 приведено сравнение полученных данных с имеющимися. Также приведены результаты обработки экспериментальных спектров для случая, когда  $\sigma_{яор}(E)$  было неизвестным, искомым параметром. Кроме определения сечений ЯОР в

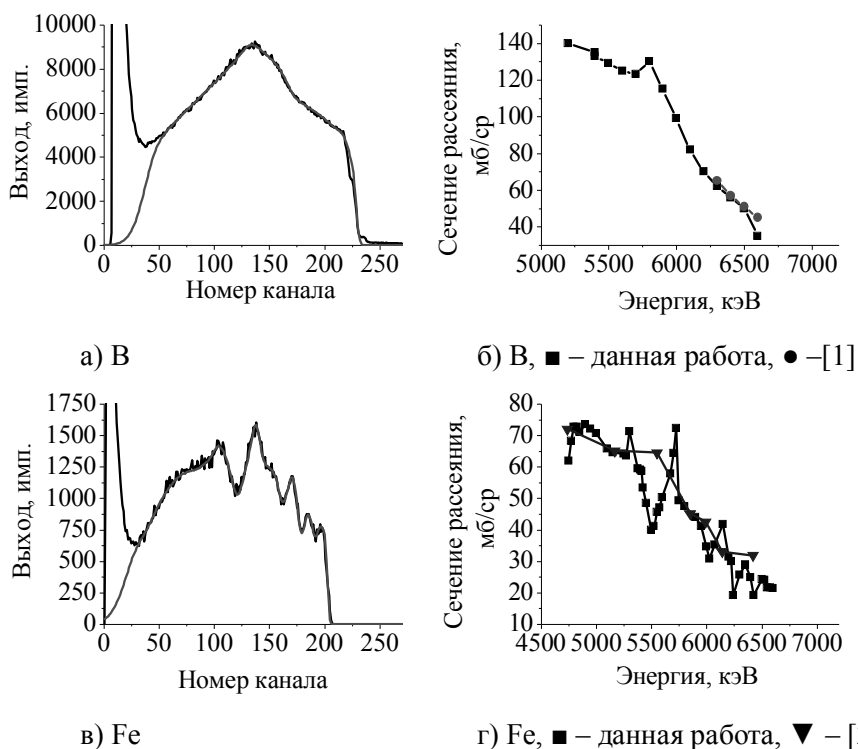


Рисунок 1 – Экспериментальные и модельные спектры ОР для бора и железа (а, в), и сравнение полученных сечений с известными данными (б, г)

главе приведены результаты исследований энергетической границы резерфордовского/нерезерфордовского (ядерного) обратного рассеяния.

Граница резерфордовского и ядерного рассеяния при анализе спектров ОР от толстых образцов естественного изотопного состава определялась по форме спектра, в частности, по границе, разделяющей области резерфордовского и ядерного рассеяния. Первая область (Рисунок 2) соответствует рассеянию частиц от приповерхностных слоев и имеет резонансную структуру. Это обусловлено тем, что

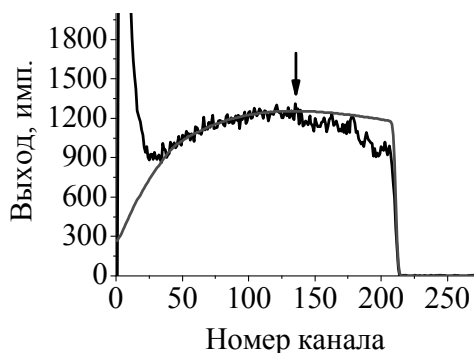


Рисунок 2 – Экспериментальный и модельный спектры ОР протонов от серебра, отмечена граница перехода РОР/ЯОР

энергия заряженной частицы, двигающейся в мишени, остается большей либо близкой к значению энергии кулоновского барьера  $V_k$  и взаимодействие определяется нерезерфордовским сечением. Вторая область спектра соответствует рассеянию заряженной частицы на ядрах, находящихся в глубине мишени, когда энергия частицы снижается за счет потерь и становится меньшей по значению, чем  $V_k$  и

взаимодействие определяется резерфордовским сечением.

Спектры ОР от редкоземельных элементов сняты в НИИЯФ МГУ при  $E_p=7,5$  МэВ. На Рисунке 3 показаны спектры ОР протонов с  $E_p=7,5$  МэВ и  $E_p=6,6$  МэВ от La.

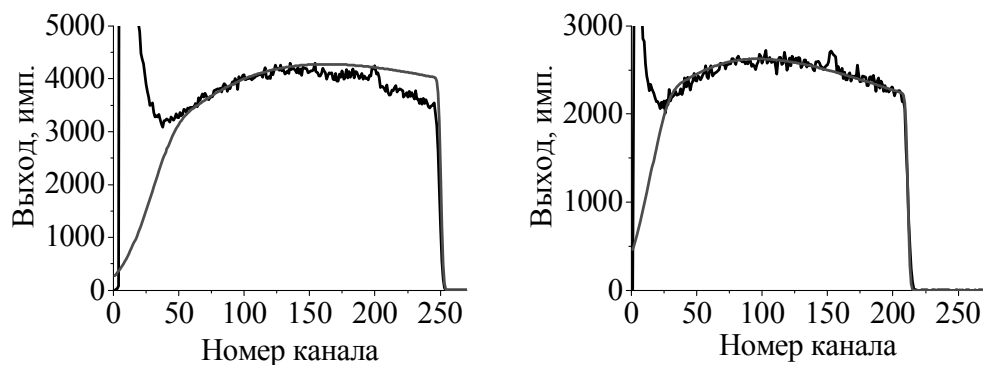


Рисунок 3 – Спектры ОР протонов от La при  $E_p=7,5$  МэВ и  $E_p=6,6$  МэВ

Виден переход от РОР к ЯОР на спектре, снятом при более высокой энергии, кроме того, заметен пик от поверхностного кислорода в области 200 и 160 каналов (для энергии 7,5 и 6,6 МэВ соответственно).

В Таблице 1 приведены полученные нами значения границы резерфордовского и нерезерфордовского обратного рассеяния для некоторых элементов при взаимодействии с протонами, и значения кулоновского барьера, рассчитанные по различным формулам. Стоит отметить, что мы определяем именно отклонение от закономерностей резерфордовского рассеяния, которое необходимо учитывать при планировании и обработке результатов пучкового анализа, а не истинное значение  $V_k$ . Сравнение с известными данными по величине кулоновского барьера представлено на Рисунке 4.

Таблица 1– Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР

Элемент	Z	Кулоновский барьер [3], МэВ	Кулоновский барьер [4], МэВ	Кулоновский барьер[5], МэВ	Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР (эксперимент), МэВ
Ho	67	12,2	6,7	8,9	Не определена
Dy	66	12,1	6,6	8,7	Не определена
Nd	60	11,5	6,0	7,7	7,0
La	57	11,0	5,7	7,1	6,9
Ag	47	9,9	4,7	5,5	5,6
Zr	40	8,9	4,0	4,5	4,8
Fe	26	6,8	2,6	2,6	Не определена

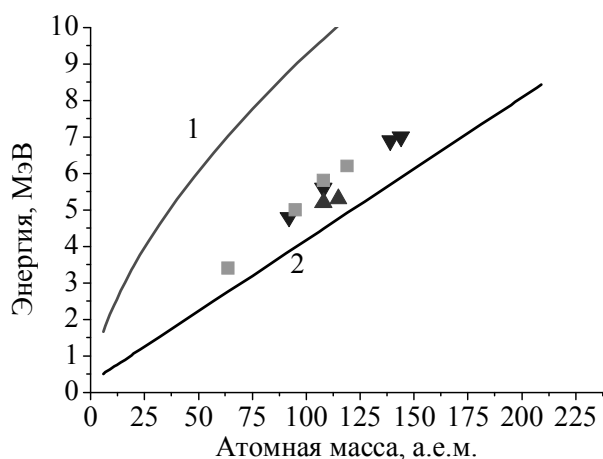


Рисунок 4 – Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР для протонов: 1 – [3], 2 – [4], ▼ – данная работа, ■ – [5], ▲ – [6]

В случае применения пучков заряженных частиц для анализа поверхности знание границы перехода позволяет выбрать энергию пучка таким образом, чтобы увеличить выход рассеяния от одних элементов и уменьшить – от других, увеличив таким образом чувствительность.

При анализе на легкие элементы, такие как В, С, О, в тяжелой матрице,

возможно увеличение чувствительности до  $10^3$  раз. Как и при определении сечений рассеяния, работа по определению границы перехода РОР/ЯОР проводилась на толстых образцах.

В четвертой главе представлены результаты исследований по применению пучков заряженных частиц для модификации и исследования поверхности твердых тел, в частности для моделирования коррозионных процессов и исследования приповерхностных легированных слоев. Изучены процессы радиационно-стимулированной коррозии (том числе иодной), исследован состав покрытий на основе легких элементов при различных режимах нанесения.

В первой части главы в специально созданной камере исследуется атмосферная коррозия стали под действием ИИ. Обнаружено, что максимальная скорость коррозии стали Ст3 при облучении пучком протонов с энергией 5,7 МэВ достигается при значении относительной влажности воздуха около 60% и зависит от тока пучка протонов. При этом наиболее эффективно коррозия протекает при токе пучка  $10 \text{ нА/см}^2$  (Рисунок 5). Методом мессбауэровской спектроскопии и методом ядеротдачи показано различие в образующихся на поверхности соединений – для атмосферной коррозии характерно образование гидрата окиси железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а при облучении протонами образуется оксигидроксид железа  $\text{FeOOH}$ . Кроме того отмечается существенное увеличение скорости коррозии по сравнению с атмосферной коррозией (до 100 раз).

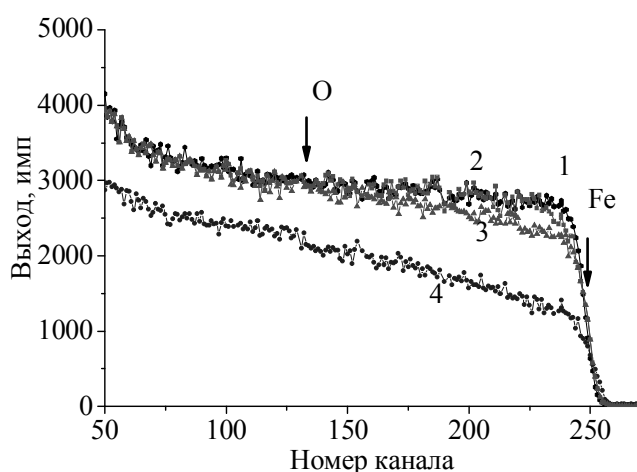


Рисунок 5 – Энергетические спектры РОР ионов гелия, рассеянных: 1 – от исходного образца; 2, 3, 4 – после облучения протонами 5,7 МэВ с плотностью тока 1000, 100, 10 нА/см<sup>2</sup> соответственно

РОР показал присутствие тонкого оксидного слоя, содержащего иод и кислород, на поверхности облученных образцов. Исследование с использованием РФЭС подтвердили присутствие оксидного слоя с содержанием иода и позволили установить соединения, формирующиеся на поверхности, в частности, присутствие аниона  $\text{IO}_3^-$ . С использованием аргонного травления был исследован состав образца на глубине 3 и 10 нм (Рисунок 6). Показано формирование соединений железа  $\text{FeI}_2$  и  $\text{FeI}_x\text{O}_y$  на поверхности образцов. Выдвинуто предположение о радиационном характере возникновения аниона  $\text{IO}_3^-$  при протекании коррозионных процессов под действием ИИ на поверхности стали. Кроме иода в состоянии  $\text{I}^{5+}$  наблюдается иод в молекулярном виде, ему соответствует энергия связи 619 эВ (Рисунок 6). Из спектра видно, что на поверхности большая часть иода находится в состоянии  $\text{I}^{5+}$ . Но на глубине 3 нм иод в данном состоянии отсутствует, а содержание молекулярного иода соответствует его содержанию на поверхности. На данной глубине элементы матрицы стали наблюдаются в виде оксидов. Затем, на глубине 10 нм с уменьшением доли оксидов наблюдается рост содержания неокисленных форм. Оксидный слой играет роль лимитирующего фактора для дальнейшего окисления образца, препятствуя как проникновению иода, так и продуктов радиолиза. На глубине свыше 10 нм следов иода не обнаруживается, содержание элементов близко к исходному для данной марки стали, металлы находятся в неокисленной форме.

Во второй части главы исследованы процессы иодной коррозии образца нержавеющей стали 1Х18Н10Т. Облучение проводилось пучком протонов с энергией 5,7 МэВ в воздушной среде с содержанием паров иода. Отличительной особенностью эксперимента стало одновременное воздействие ионизирующего излучения и иодной среды. Метод

Иод, присутствующий в среде, посредством химических реакций с продуктами радиолиза среды и поверхностью нержавеющей стали

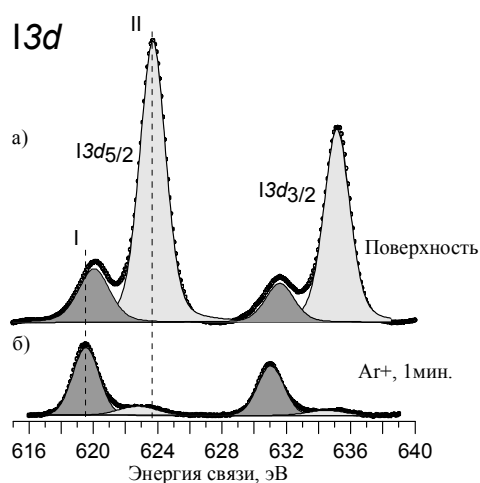


Рисунок 6 – РФЭ-спектры I3d-иода исходной поверхности стали 1x18n10t (а) и поверхности образца после 1 минуты травления пучком ионов аргона (б). I – энергия связи 619 эВ; II – энергия связи 623,5 эВ

зертфордовским, а использование для анализа пучка протонов с энергией 6,6 МэВ позволило увеличить глубину зондирования до десятков мкм.

Исследовалось легирование поверхностей стали сплавом ВК8 электроискровым способом, покрытие наносилось на подложку из стали Ст3 при токах 4, 9, 15, 20 А. Установлено, что максимальное содержание легирующих элементов наблюдается при токе нанесения 9 А (Рисунок 7). За один проход нанесения покрытия его толщина увеличивается примерно на 20-25 мкм. Для тока 9 А дополнительно исследованы режимы двукратного и трехкратного нанесения.

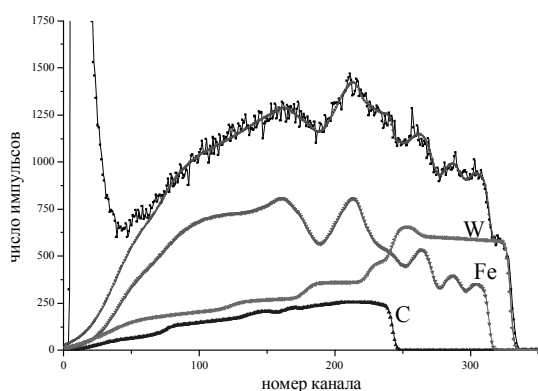


Рисунок 7 – Парциальные спектры элементов (I=9А, один проход)

существенно ускоряет переход железа  $Fe^0$  в  $Fe^{2+}$  и в  $Fe^{3+}$ . Присутствие пучка ускоренных заряженных частиц приводит к ускорению протекающих реакций посредством включения в цепочки реакций продуктов радиолиза среды.

Метод ЯОР с использованием полученных в главе 3 сечений позволил провести анализ структуры и состава упрочняющих покрытий и выбрать оптимальные режимы их нанесения. Применение метода ЯОР позволило увеличить чувствительность к легким элементам (бор, углерод) за счет увеличения сечения рассеяния по сравнению с ре-

В результате исследования установлено, что максимальная концентрация вольфрама на поверхности наблюдается для образца с трехкратным нанесением покрытия – 20 ат.%. Образец с двукратным нанесением покрытия показывает незначительное отличие в содержании вольфрама на поверхности по сравнению с однократным нанесением

(15 ат.% вместо 12 ат.%), однако покрытие имеет большую толщину – около 60 мкм вместо 24 мкм. Образец с трехкратным нанесением покрытия показывает максимальную толщину упрочняющего слоя – более 60 мкм, которая превышает глубину зондирования. На глубине 55 мкм состав покрытия близок к составу образца с однократным нанесением покрытия на поверхность.

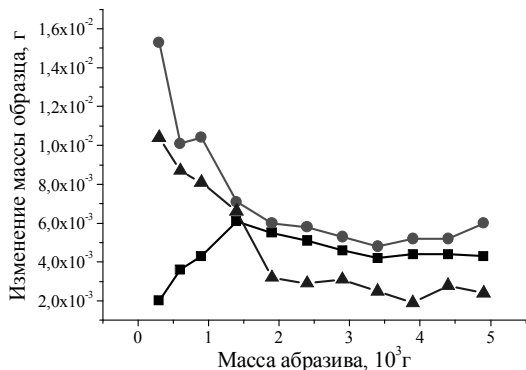


Рисунок 8 – Испытания покрытия ВК8 на газоабразивный износ: ■ – сталь без покрытия, ● – покрытие ВК8 (1 слой), ▲ – покрытие ВК8 (3 слоя)

Для исходного образца стали и образца с покрытием ВК8 были проведены испытания на газоабразивный износ, в качестве абразива использовался песок с зернистостью до 125 мкм (Рисунок 8). Образцы с покрытием вначале имеют больший износ из-за развитой шероховатости поверхности, так как данный вид износа происходит в результате выбивания (выкрашивания) поверхностного слоя.

Исходный образец, имея гладкую поверхность, показывает меньший износ. Постепенно скорость износа исходного образца и образца с однократным покрытием ВК8 почти выравниваются, что объясняется низкой прочностью и малой толщиной покрытия ВК8, нанесенного в один слой. При этом образец с трехкратным нанесением ВК8 выходит на уровень износа, который в 2-2,5 раза ниже по сравнению с образцом без покрытия.

Во второй части исследовались борированные образцы стали Ст3, борирование проводилось в расплаве буры с карбидом кремния в качестве восстановителей ( $65\% \text{N}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 35\% \text{SiC}$ ) в течение 30, 60, 120 минут. Как и покрытия на основе карбида вольфрама, борирование применяется для улучшения эксплуатационных свойств металлических изделий. Отличительной особенностью данного способа борирования является однофазность полученного покрытия ( $\text{Fe}_2\text{B}$ ), высокобористая фаза ( $\text{FeB}$ ) присутствуют в количестве не более 2%. Исследование проводилось методом ЯОР, с применением полученные в данной работе сечений.

В результате моделирования (Рисунок 9) спектров в программе SIMNRA были получены концентрационные профили, показывающие изменение содержания бора



и железа по глубине образца (Рисунок 10). Следов карбида кремния в спектрах ОР не обнаружилось.

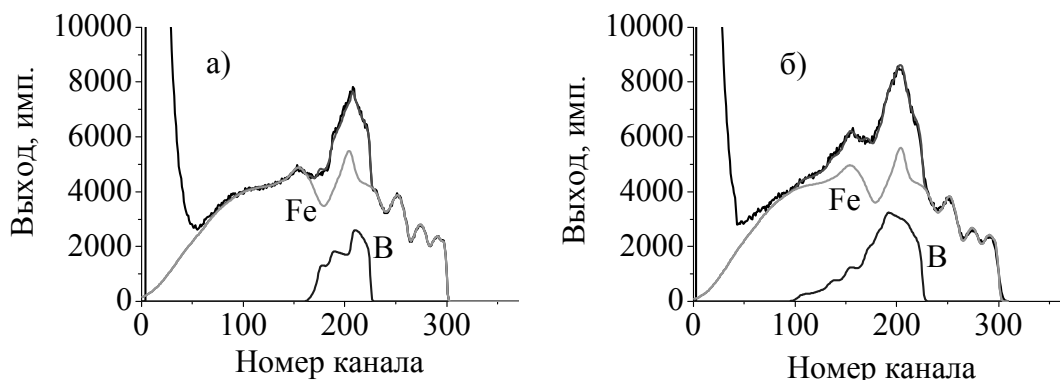


Рисунок 9 – Спектры ОР от образца со временем борирования 30 минут (а) и 120 минут (б), а также парциальные спектры бора и железа

Во всех образцах на поверхности наблюдается содержание элементов, близкое к соединению  $Fe_2B$ . В зависимости от времени выдержки меняется глубина, на которой сохраняется этот стехиометрический состав (Рисунок 10): оптимальная фаза  $Fe_2B$  присутствует в образцах со временем борирования 30, 60 и 120 минут на глубине до 12, 15 и 23 мкм соответственно. С ростом глубины содержание бора во всех образцах уменьшается. Вероятно присутствие фазы  $Fe_2B$  в смеси с железом, а

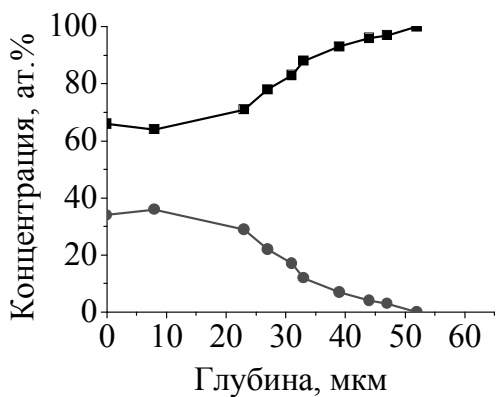


Рисунок 10 – Состав образца, борированного 120 минут, ■ – Fe, ● – B

не рост содержания фазы  $FeB$ , так как для процессов борирования отмечается наличие каналов диффузии бора с последующим формированием вокруг них «конусов» боридов, уходящих вглубь образца.

Однако увеличение времени выдержки образцов при борировании не приводит к пропорциональному росту глубины борирования.

Так, увеличение времени борирования в 2 и 4 раза увеличивает толщину однородного слоя  $Fe_2B$  в 1,2 и 1,9 раза. Вероятно, сказывается низкая скорость диффузии бора через образующийся на поверхности слой борида дижелеза. Можно предположить важность начальных этапов борирования, когда увеличив концентрацию бора в приповерхностных слоях удастся добиться нужного распределения бора по глубине. Таким образом, исследование выявило

возможности подбора оптимальных условия борирования с учетом необходимой толщины слоя.

В пятой главе отработанные методики были применены для нестандартной ситуации, а именно для исследования образцов, изменяющих в процессе облучения свой состав. Так, были рассмотрены особенности элементного анализа полимеров с помощью ионных пучков. Как известно, в результате исследований взаимодействия электронного и гамма-излучений с полимерами были разработаны технологии (радиационное отверждение, радиационная низкотемпературная полимеризация и др.) и материалы с уникальными свойствами (самоклеющиеся пленки, термоусаживаемые материалы с повышенной огнестойкостью и др.). Широкие перспективы модификации свойств полимеров открывает ионная имплантация высокоэнергетических ионов в полимерные материалы. При имплантации происходит изменение в тонких поверхностных слоях электропроводящих, механических, оптических, трибологических, гидрофобных свойств, что позволяет получить, например, трековые мембраны или полимерные полупроводниковые активные элементы – диоды, триоды. Одним из процессов, влияющим на формирование свойств полимеров при ионной имплантации, является радиационно-химическое окисление (РХО). Высокое содержание кислорода в облученном слое может влиять на способность принимать имплантируемые ионы, что необходимо учитывать при модификации поверхности с целью получения заданных свойств. Помимо процессов окисления, облучение может вызывать распад молекул полимеров. Состав приповерхностных слоев, подвергнутых облучению, изменяется с уходом летучих продуктов распада полимера, чаще всего в виде газов – водорода, кислорода, углекислого газа, угарного газа, этана. При увеличении флюенса имплантированных ионов меняется характер ионно-индуцированных процессов: вначале ионной бомбардировке подвергается исходный полимер, характеризующийся определенной тормозной способностью. После достижения некоторой дозы  $D_f$ , соответствующей однократному заполнению поверхности образца треками ионов, структура и химический состав полимера начинают существенно изменяться, поэтому изменяется и тормозная способность исследуемого материала. Такое сравнительно

быстрое изменение структуры и состава облучаемого полимера приводит к необходимости постоянного контроля состава полимера непосредственно при облучении, а также при протекании процесса РХО.

В работе изучены процессы модификации полимерных материалов, в частности радиационное радиационная деструкция лавсана и окисление полиэтилена. Для исследования радиационной деструкции лавсана были взяты образцы лавсана  $C_{10}H_8O_4$  толщиной 2,5 мкм, что меньше пробега ионов гелия с энергией 2,95 МэВ в данном веществе. Моделирование спектров ОР показало, что при флюенсе  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  содержание кислорода уменьшилось в 12 раз, содержание углерода – 1,2 раза, что близко к расчетным значениям – 10,4 и 1,4 раза. На начальных стадиях (до  $10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) значительная часть кислорода при деструкции лавсана выходит в виде  $O_2$ , затем начинает преобладать выход соединений вида CO, CH (при облучении  $e^-$  и  $\gamma$  преимущественно в виде CO и  $CO_2$ , для тяжелых частиц и энергии порядка сотен МэВ -  $H_2$ , CO,  $C_2H_4$ ). Неожиданным результатом стало обнаружение сурьмы, тяжелой примеси, используемой при производстве полимера в качестве катализатора. При флюенсе  $10^{14} \text{ см}^{-2}$  ее концентрация перестает меняться и остается постоянной, превышая в 2 раза содержание в исходном образце. Таким образом, в отличие от кислорода и углерода, сурьма не образует летучих соединений под действием ионизирующего излучения и наблюдается рост ее концентрации при общем уменьшении плотности облученного слоя. Методом ядер отдачи установлено, что облучение указанным флюенсом приводит к уменьшению толщины пленки почти в 2 раза.

В результате облучения даже относительно небольшими флюенсами ( $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) изначально прозрачные образцы начинают желтеть. По спектрам пропускания было установлено отличие ионного облучения от электронного: при облучении электронами изменения происходят преимущественно в ультрафиолетовой области (320-360 нм), а полоса пропускания после облучения ионами формируется в широкой области, вплоть до видимого диапазона спектра.

Радиационное окисление полиэтилена ( $-CH_2-$ ) проводили путем облучения образцов толщиной 6 мкм пучком ионов гелия с энергией 2,95 МэВ и последующей выдержкой на воздухе в течение 5 минут. Исследование состава осуществляли ме-

тодом ЯОР, что при выбранной энергии гелия позволило увеличить чувствительность по кислороду в 1,4 раза. Основным процессом, определяющим образование трека и последующую диффузию кислорода по нему является ионизация среды. Данное условие обеспечивалось трехкратным превышением длины свободного пробега ионов гелия в полиэтилене над толщиной образца.

Облучение ионами гелия приводит к формированию расширенной трековой структуры, способствующей диффузии кислорода вглубь образца. В некоторый

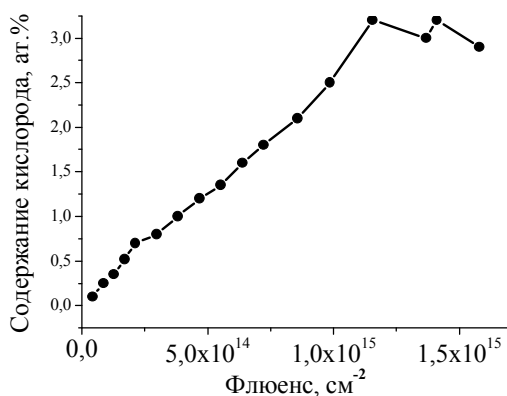


Рисунок 11 – Изменение содержания кислорода в полиэтилене в зависимости от флюенса ионов He<sup>+</sup>

момент треки, сформированные частицами, начинают перекрываться, закрывая каналы диффузии, и происходит снижение скорости окисления. Этот эффект наблюдается при флюенсе  $\sim 10^{15}$  см<sup>-2</sup>. Видно, что содержание кислорода растет с ростом флюенса частиц и стабилизируется на уровне 3 ат.% начиная с флюенса  $1,2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (Рисунок 11). Однако, дальнейшая выдержка образцов в воздушной атмосфере в течение 4, 8 и 16 часов приводит к

повышению содержания кислорода до 3,8, 4,4 и 5,2 ат.% соответственно. Данный факт говорит о том, что помимо стадии «быстрого» окисления непосредственно после облучения, присутствует также стадия «медленного» окисления, обусловленная, вероятно, диффузией кислорода через первоначально окисленный слой. Отличительной чертой исследования явилось изучение поведения полиэтилена *in situ* – набор дозы проводился совместно со снятием спектра обратного рассеяния, а процесс окисления осуществлялся прямо в экспериментальной камере, что уменьшило вероятность изменения дефектной структуры при длительной выдержке образца. Кроме того, использованный подход примечателен тем, что позволил рассмотреть начальные стадии облучения начиная с флюенса  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертации:

1. Разработана методика и определена энергетическая граница резерфордовского/ядерного обратного рассеяния с использованием «толстых» мишеней для элементов Zr, Ag, La, Nd. Разработана методика и измерены инструментальные сечения ядерного обратного рассеяния протонов для ряда химических элементов (B, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn) естественного изотопного состава в энергетическом диапазоне 4,5-6,6 МэВ для угла 160°. Полученные сечения дополняют имеющиеся базы данных по сечениям ядерного обратного рассеяния. Показана применимость определенных нами инструментальных сечений для элементного анализа на указанные химические элементы.
2. На базе классического циклотрона Р7-М Уральского федерального университета создана экспериментальная установка, обеспечивающая одновременное контролируемое воздействие ионизирующего излучения, температуры, влажности и газовой среды различного состава. Исследована радиационно-стимулированная атмосферная и иодная коррозия конструкционных сталей. Обнаружено увеличение скорости процессов коррозии на 3 порядка, по сравнению с коррозией без воздействия ионизирующего излучения, сделаны выводы о влиянии пучка ускоренных заряженных частиц на протекающие химические процессы, определены лимитирующие параметры коррозионных процессов при облучении.
3. С использованием полученных сечений рассеяния методами РОР и ЯОР изучен состав и определены оптимальные условия нанесения упрочняющих покрытий на основе легких элементов (карбиды, бориды). Установлена зависимость состава от режима нанесения покрытия.
4. Исследованы *in situ* радиационная модификация и окисление полимерных материалов. Выявлены особенности анализа и модификации полимерных материалов. Используемый подход позволил рассмотреть начальные стадии облучения начиная с флюенса  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в российских рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Зырянов С.С. Исследование поверхности стали, облученной протонами в иодной среде / С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, М.В. Кузнецов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 4. С. 29–35 (0,45 п.л./0,1 п.л.).

2. Зырянов С.С. Коррозия конструкционной стали при облучении протонами в воздухе / Зырянов С.С., Нешов Ф.Г., Оштрах М.И., Рябухин О.В., Семенкин В.А // Известия вузов. Физика. 2009. № 11/2. С. 212-216 (0,4 п.л./0,1 п.л.).

3. S.S. Zyryanov Investigation of Stainless Steel Surface Irradiated by Protons in Iodine Medium / S.S. Zyryanov, A.V. Kruzhalov, M.V.Kuznetsov, F.G. Neshov, O.V. Ryaboukhin // Izvestia Vuzov Fizika. 2012. V. 11/3. P.173-178 (0,4 п.л./0,1 п.л.).

### Другие публикации:

4. Зырянов С.С. Моделирование радиационно-стимулированной коррозии конструкционных сталей ионными пучками / С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин // Тезисы докладов XXXIX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Университетская книга, 2009. С. 155 (0,1 п.л./0,05 п.л.).

5. Зырянов С.С. Изучение взаимодействия протонов с поверхностью стали / С.С. Зырянов, Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Труды XVIII международного совещания «Радиационная физика твёрдого тела». М.: Изд-во НИИ ПМТ, 2009. С.214-219 (0,45 п.л./0,15 п.л.).

6. Зырянов С.С. Моделирование и исследование коррозии сплава Zr-Nb2,5% в йодной среде при облучении протонами / С.С. Зырянов, Кружалов А.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Тезисы докладов XXXX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Университетская книга, 2010. С.154 (0,1 п.л./0,05 п.л.).

7. Зырянов С.С. О некоторых проблемах радиационно-стимулированной коррозии материалов / С.С. Зырянов, Кружалов А.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Про-

блемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2010. Вып. 26. С.214-224 (0,5 п.л./0,1 п.л.).

8. Зырянов С.С. Исследование поверхности стали, облученной протонами в йодной среде / С.С. Зырянов, Кузнецов М.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: вузовско-академический сборник научных трудов. Екатеринбург: УрФУ, 2011. С.73-82 (0,5 п.л./0,1 п.л.).

9. Зырянов С.С. Моделирование радиационно-стимулированной йодной коррозии в металлах, облученных протонами. / С.С. Зырянов, Кружалов А.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Взаимодействие излучений с твердым телом: труды 9-й Международной конференции. Минск: Издательский центр БГУ, 2011. С.131-132 (0,15 п.л./0,05 п.л.).

10. Зырянов С.С. Радиационное окисление полиэтилена при ионном облучении / С.С. Зырянов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин // Материалы 10-й Международной Конференции. ВИТТ-2013, Минск: Изд. Центр БГУ, 2013. С.187-189 (0,15 п.л./0,05 п.л.).

11. Зырянов С.С. Изучение состава приповерхностных слоев упрочняющих покрытий на основе тяжелых металлов при различных режимах легирования / С.С. Зырянов, С.Г. Купцов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин // Сборник тезисов XLII международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Университетская книга, 2012. С.173. (0,5 п.л./0,1 п.л.).

12. Зырянов С.С. Особенности неразрушающего элементного анализа ПЭТФ с помощью ионных пучков / С.С. Зырянов, А.В. Кружалов, Ф.Г. Нешов, О.В. Рябухин // Тезисы докладов XLIV международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М.: Университетская книга, 2014. С.132 (0,1 п.л./0,05 п.л.).

13. S.S.Zyryanov Some aspects of polymer ion beam analysis / S.S.Zyryanov, O.V.Ryaboukhin, F.G.Neshov, A.V.Kruzhalov // Book of abstract International congress on energy fluxes and radiation effects. Tomsk: Publishing house of IAO SB RAS, 2014 (0,1 п.л./0,05 п.л.).

## Список цитируемой литературы

1. И.П. Чернов Основы ядерного анализа твердого тела / Чернов И.П., Крючков Ю.Ю.. — М. : Энергоатомиздат, 1999. — 349 с.
2. Борисов А.М., Востриков В.Г., Нешов Ф.Г., Романовский Е.А. и др. Применение спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 6-8 МэВ для исследования бора в материалах // Физика и химия обработки материалов. — 2007. №1. С.73-76.
3. Preskitt C.A., Alford W.P. Elastic scattering of protons by vanadium, chromium, iron, and cobalt // Phys. Rev. — 1959. V.115(2). P.389-397.
4. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика / Мухин К.Н.. — М.: Лань, 2009. — Т. 1 : 384 с.
5. Bozoian M. A useful formula for departures from Rutherford backscattering / Bozoian M. // Nucl. Instr. Meth. B. — 1993. — Т. 82. — С. 602-603.
6. Nurmela A. Elastic scattering cross sections of protons by copper, molybdenum, silver / Nurmela A., Zazubovich V., Räisänen J., Rauhala E., Lappalainen R // J. Appl. Phys. — 1998. V.84. P.1796..
7. Hershberger R. L. Systematics of proton absorption deduced from (p,p) and (p,n) cross sections for 2.0- to 6.7-MeV protons on Ag107,109 and In115 / Hershberger R. L., Flynn D. S., Gabbard F., Johnson C. H // Phys. Rev. C. — 1980. V.21. P.896-1002.

## Список сокращений

РОР	Резерфордовское обратное рассеяние
ЯОР	Ядерное обратное рассеяние
ЯО	Ядра отдачи
РАО	Радиоактивные отходы
РХО	Радиационно-химическое окисление
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РФА	Рентгенофлуоресцентный анализ
ТВЭЛ	Тепловыделяющий элемент
СУЗ	Система управления и защиты
ТВС	Тепловыделяющая сборка
РАО	Радиоактивные отходы
ИИ	Ионизирующее излучение

---

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

24 октября 2014

Офсетная печать

Тираж 100 экз.

Заказ №

---

Отпечатано в ризографии НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира 19