

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук,

профессор Кружалов Александр Васильевич

Екатеринбург – 2014

2.5	Объекты исследования	53
	Выводы к главе	54
Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ НЕРЕЗЕРФОРДОВСКОГО РАССЕЯНИЯ.....		55
3.1	Методика определения сечений ЯОР.....	55
3.2	Определение сечений ЯОР	58
3.3	Исследование границы резерфордовского и ядерного рассеяния.....	67
	Выводы к главе	72
Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПУЧКОВЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.		73
4.1	Исследование радиационно-стимулированной атмосферной коррозии	73
4.2	Исследование иодной коррозии при облучении	86
4.3	Использование ядерного обратного рассеяния протонов для выбора оптимального режима нанесения износостойкого покрытия на основе ВК8.	97
4.4	Анализ приповерхностных борсодержащих слоев твердых тел с использованием ЯОР.....	105
	Выводы к главе	108
Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ИОННЫХ ПУЧКОВ		110
5.1	Радиационная деструкция полиэтилентерефталата.....	114
5.2	Радиационное окисление полиэтилена	122
	Выводы к главе	129
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....		130
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ		132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		133
Приложение 1 – Таблицы сечений ядерного обратного рассеяния протонов на элементах с природным изотопным составом (X_{nat}).		147

ВВЕДЕНИЕ

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 работы

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, термомодифицированным, электроискровым способами.

Задачи работы

1. Разработать методику определения энергетической границы резерфордского 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° 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 микрон 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° 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 резерфордского 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^- , γ), 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.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались 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); International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter RPC-15,16 (Томск, 2012, 2014).

Публикации

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

Объем и структура 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 и приложения.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллективу циклотрона во главе с Г.И. Сметаниным за возможность проведения экспериментов на циклотроне, научному руководителю А.В. Кружалову, научным консультантам О.В Рябухину и Ф.Г. Нешову за неусыпный контроль и поддержку, плодотворные обсуждения и неиссякаемые идеи, В.А. Семенкину и М.В. Кузнецову за помощь в проведении исследований. Настоящая работа не могла быть выполнена без творческой атмосферы кафедры экспериментальной физики.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Метод обратного рассеяния

Метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) основывается на классическом рассеянии заряженной частицы в поле кулоновских сил ядра. В экспериментах по рассеянию обычно используются ускоренные ионы, имеющие энергию от нескольких сотен кэВ до единиц МэВ. Ионы, рассеянные на угол $\theta > 90^\circ$ регистрируются, как правило, полупроводниковым поверхностно-барьерным детектором, амплитуда сигнала которого пропорциональна энергии иона. Сигналы детектора после усиления подаются на анализатор импульсов, в котором происходит формирование энергетического спектра рассеянных ионов, несущего информацию об исследуемой мишени [1].

Моноэнергетические ионы, упруго соударяясь с ядрами атомов вещества, передают им часть своей энергии (Рисунок 1). Из классической механики известно, что если частица с энергией E_0 и массой M_1 упруго взаимодействует с неподвижной частицей с массой M_2 , то энергия первой частицы после рассеяния на угол θ будет равна $E_1 = pE_0$. Вторая частица приобретает энергию $(1-p) \cdot E_0$, где p – так называемый кинематический фактор, который зависит только от масс взаимодействующих частиц и угла рассеяния (1).

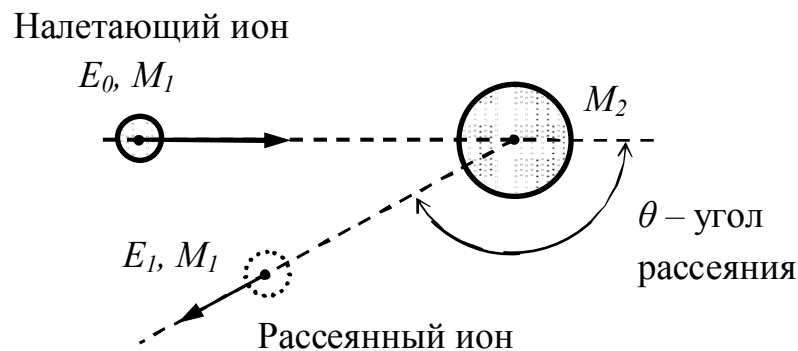


Рисунок 1 – Схема резерфордовского обратного рассеяния

$$p = \left\{ M_1 \cos \theta + \frac{\sqrt{M_1^2 - M_2^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right\}^2 \quad (1)$$

Таким образом, энергия рассеянной частицы однозначно связана с массой рассеивающего атома, что и лежит в основе элементного анализа методом РОР.

Сечения упругого рассеяния на кулоновском потенциале хорошо изучены и с высокой точностью описываются формулой Дарвина (при $M_1 \ll M_2$ переходит в формулу Резерфорда), которая в лабораторной системе координат имеет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta / 2} \frac{\left(\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \sin \theta \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2)$$

Выражение (2), именуемое дифференциальным эффективным сечением рассеяния, характеризует вероятность рассеяния частицы под данным углом на одном ядре.

1.2 Обработка спектров. Учет одно- двух- и многократного рассеяния. Тормозные способности

Проходя через вещество, тяжёлые заряженные частицы теряют энергию в результате взаимодействия с атомами среды, и, упруго рассеиваясь на разной глубине, будут иметь различную энергию. Таким образом, энергетический спектр зарегистрированных обратнорассеянных ионов будет иметь непрерывный характер для любых сред, толщина которых превышает пробег используемых частиц.

1.2.1 Описание формы энергетических спектров обратнорассеянных частиц

Схему формирования спектра РОР можно представить следующим образом (Рисунок 2). Использование энергетических спектров обратного рассеяния как для изучения взаимодействия ионов с твердыми телом, так и для решения различных прикладных задач, невозможно без достаточно точного количественного их описания.

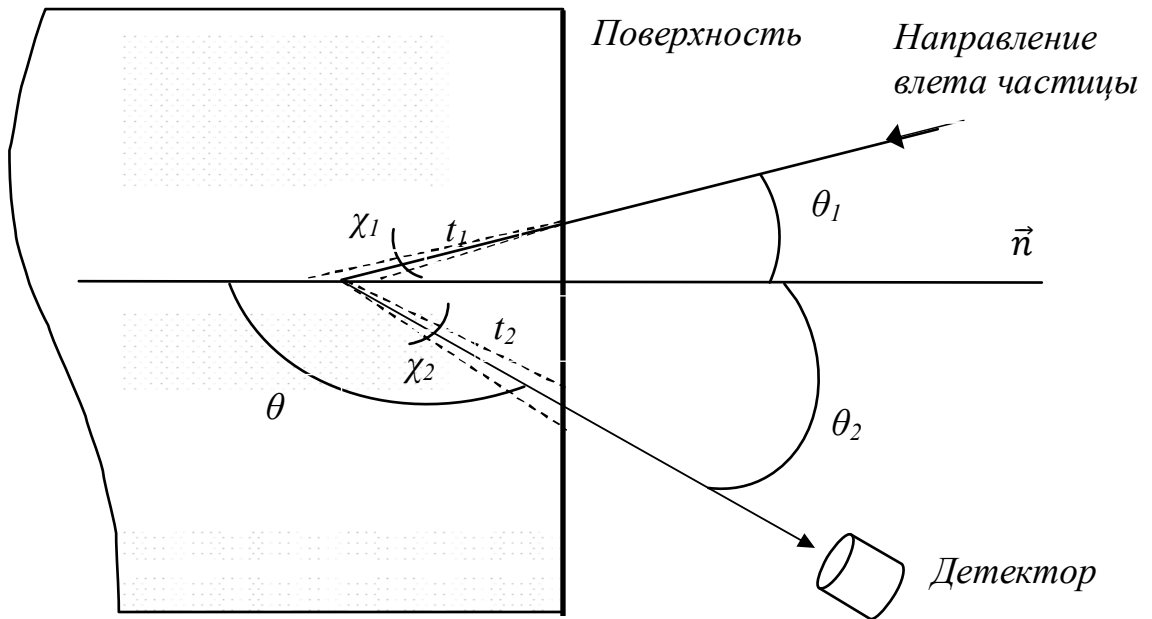


Рисунок 2 – Схема формирования спектра обратного рассеяния

Выражение, описывающее форму спектра POP, получено в [2] и имеет вид:

$$F(E_2) = N_0 d\Omega n \sigma(E_1, \theta) \frac{1}{S(E_2)} \frac{S(pE_1)}{pS(E_1) + kS(pE_1)}, \quad (3)$$

где

N_0 – число ионов, падающих на мишень,

$d\Omega$ – телесный угол детектора,

n – концентрация рассеивающих ядер,

$\sigma(E_1, \theta)$ – дифференциальное сечение рассеяния,

$S(E)$ – удельные потери энергии ионов в мишени,

E_1 – энергия иона непосредственно перед рассеянием,

E_2 – энергия иона после вылета из мишени,

p – кинематический фактор,

k – геометрический фактор, $k = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}$

θ – угол рассеяния,

θ_1 - угол между направлением падающего пучка и нормалью к поверхности мишени,

θ_2 - угол между нормалью и направлением на детектор.

Величины E_1 и E_2 связаны между собой соотношением

$$\int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{S(E)} = k \int_{pE_1}^{E_2} \left[\frac{k}{S(E)} + \frac{p}{S(pE_1)} \right] dE, \quad (4)$$

где E_0 – начальная энергия иона.

В действительности, частицы при движении на пути t_1 в результате многократных малоугловых рассеяний отклоняются от первоначального направления в конус с угловым раствором χ_1 . После рассеяния на большой угол, частицы, двигаясь в новом направлении по пути t_2 , также испытывают многократное рассеяние на угол χ_2 и попадают в детектор. Таким образом, частицы, регистрируемые детектором, установленным на угле θ , рассеяны из некоторых интервалов углов, определенных углами многократного рассеяния на первом и втором участках пути. Исследование вклада многократного рассеяния в форму энергетического спектра обратного рассеяния выполнено в МГУ [2] и в УПИ [3].

Меньший вклад в формирование спектра ОР, в основном в низкоэнергетическую часть спектра, вносит двукратное рассеяние (Рисунок 3) на большие углы. Этот эффект оценен в работе [4].

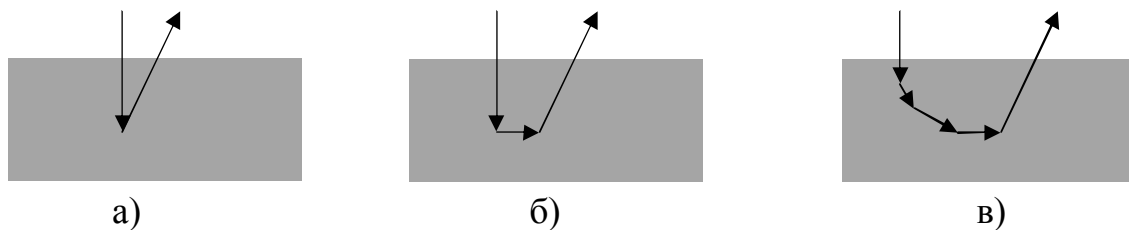


Рисунок 3 – Примеры траекторий ионов при однократном (а), двукратном (б) и многократном (в) рассеянии

Теоретические наработки в описании энергетических спектров обратнорассеянных частиц использованы при создании компьютерных программ,

позволяющих описывать процессы обратного рассеяния ускоренных ионов, в частности, программы SIMNRA (п.3.4).

На рисунке 4 приведен пример моделирования экспериментального спектра ОР ионов гелия от образца железа с использованием различных приближений при рассмотрении процессов рассеяния. Видно, что использование приближения многократного рассеяния позволяет построить модельный спектр, более близкий к экспериментальному.

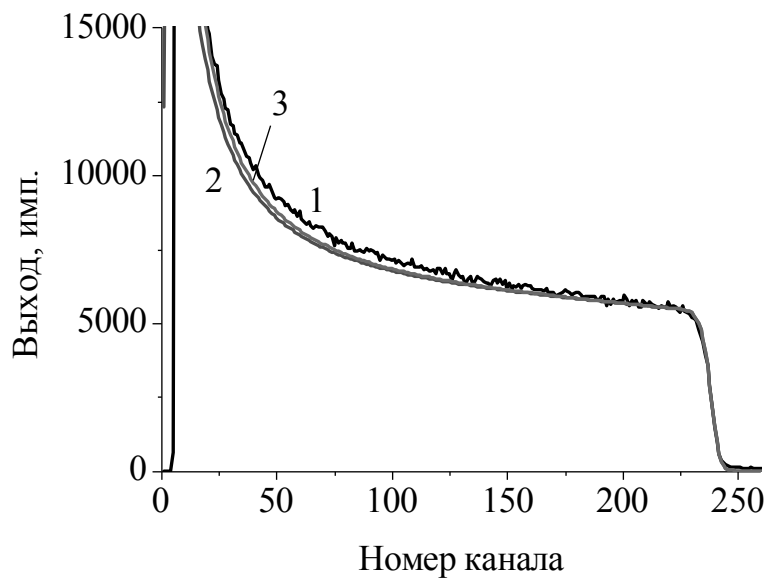


Рисунок 4 – Использование различных приближений при моделировании спектров ОР в программе SIMNRA: 1 – экспериментальный спектр, 2 – приближение однократного рассеяния, 3 – приближение многократного рассеяния

1.2.2 Энергетические потери ионов при движении в твердом теле

Движение заряженной частицы в веществе сопровождается потерями энергии в результате передачи ее атомам мишени. При столкновении с частицей атом может либо получить кинетическую энергию, либо изменить свое внутреннее состояние. Для обозначения первого процесса используют термин «ядерное торможение», второй называют «ионизационным торможением» или «электронными потерями энергии».

При описании ионизационных потерь Бор рассматривал атом как набор гармонических осцилляторов, в котором электроны связаны упругими силами, с

собственными частотами на разных оболочках. Электроны можно считать свободными при малых прицельных параметрах удара с налетающей частицей (близкие соударения), где время удара $t \cong \frac{p}{v}$. При $t \gg \frac{p}{v}$ (дальние соударения) электрон для налетающей частицы не является свободным. Энергия передаваемому связанному электрону значительно меньше нежели свободному. В таких предположениях Бором получено

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z^2 e^4}{m_e v^2} n_e \ln \frac{2m_e v^2}{I}, \quad (5)$$

где I – средний ионизационный потенциал атома.

Ионизационные потери энергии для протонов и α -частиц по данной формуле значительно превосходят экспериментальные данные.

Для вычисления среднего ионизационного потенциала Блох [5] рассмотрел поведение электронов атома под действием поля пролетающей частицы, описывая его с помощью статистической модели. Одним из результатов его работы явилось установление связи между классическим подходом Бора и квантовым подходом Бете. Оказалось, что классический подход применим при значениях параметра $\varepsilon = \frac{z_1 e^2}{hv} \gg 1$. Для значения среднего ионизационного потенциал Блох получил выражение $I \approx Z_2 I_0$, где I_0 – постоянная, равная примерно 14 эВ. Расчеты, выполненные по формуле Бете-Блоха, зачастую существенно отличаются от экспериментальных данных.

В последующем, и вплоть до настоящего времени [6, 7] теоретические исследования касались разработки различных подходов (модель однородного электронного газа [8], модель бинарных столкновений [9]), способствовавших пониманию физики торможения заряженных частиц. Накопленный экспериментальный материал по тормозным способностям позволил провести необходимые сопоставления с теоретическими расчетами и проводить

корректировку теории торможения заряженных частиц путем введения соответствующих поправок.

Наиболее полно исследовано торможение ускоренных ионов H^+ и He^+ . Для элементов и областей энергии, где экспериментальные данные отсутствуют, проведена интерполяция. В 90-е годы Зиглер с сотрудниками дополнил и модифицировал эти данные, и теперь они используются в программах обработки спектров TRIM и SIMNRA [10].

Если тормозная среда состоит из атомов различного сорта, то в этом случае используется правило Брэгга. Тормозная способность среды сложного элементного состава складывается из тормозных способностей каждого элемента, входящего в состав данной среды с соответствующими весами:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{A_m B_n} = m \left(-\frac{dE}{dx}\right)_A + n \left(-\frac{dE}{dx}\right)_B \quad (6)$$

При этом предполагается, что связь между атомами в молекуле не влияет на взаимодействие пролетающей частицы с атомными электронами.

1.3 Резерфордовское обратное рассеяние как неразрушающий метод анализа поверхности

Применяя метод РОР для анализа поверхности чаще всего сталкиваются со следующими случаями:

1. Толстые образцы (толщина больше пробега частиц), в состав которых входят атомы одного или нескольких химических элементов, равномерно распределенные по глубине. Спектр ОР от таких образцов сплошной и содержит одну или несколько ступенек по числу компонентов

2. Тонкие пленки (пробег частиц превышает толщину). В этом случае спектры содержат одиночный пик или несколько пиков, принадлежащих различным химическим элементам.

3. Образцы, состоящие из толстой подложки, на поверхности которой находятся пленки различного состава с равномерным распределением атомов по толщине. Спектр для таких мишеней включает сплошной спектр от атомов подложки и пики, принадлежащие атомам пленки. При этом в зависимости от соотношения масс атомов подложки и пленки пики либо отстоят от сплошного спектра, либо накладываются на него.

4. Образцы, состав которых меняется с глубиной – толстые образцы, содержащие примеси разного профиля, тонкопленочные структуры, подвергнутые различным видам воздействия: отжигу, радиационному облучению и так далее.

Возможности и преимущества метода:

- определение элементного состава и профилей распределения элементов по глубине;
- определение массового состава, без эталонного образца;
- глубина анализа до 20-40 мкм (при использовании ускоренных протонов);
- высокая чувствительность к тяжелым элементам в легкой матрице – единицы ppm;
- неразрушающий.

Для повышения чувствительности анализа методом POP следует использовать более тяжелые ионы, регистрировать рассеянные ионы на углах, близких к 180° , применять скользящую геометрию для падающего пучка, применять спектрометры с высоким энергетическим разрешением. Для повышения точности определения концентрации примеси необходимо увеличивать статистику набора спектра POP.

Разрешение по глубине определяется энергетическим разрешением измерительного комплекса, зависящим от разброса энергий в падающем пучке, разрешения детектора, страгглинга, влияния многократного рассеяния, телесного угла детектирования и выбранной геометрии эксперимента [1]. При

благоприятных условиях удаётся достичь разрешения по глубине до десятков ангстрем и определять концентрации примесных атомов на уровне 10^{12} - 10^{17} ат/см².

1.4 Граница резерфордского/нерезерфордского рассеяния. Кулоновский барьер

Известно, что чувствительность метода РОР существенно зависит от соотношения масс атомов примеси и матрицы. В наиболее благоприятных условиях – тяжелая примесь/легкая матрица, возможно определение примеси на уровне 10^{12} - 10^{13} атомов/см². При обратной ситуации – легкая примесь/тяжелая матрица, чувствительность находится лишь на уровне 10^{16} - 10^{17} атомов/см². Этот недостаток метода, обусловлен Z_2^2 зависимостью резерфордского сечения рассеяния и не позволяет эффективно регистрировать легкие элементы (например, С, N, O) в многокомпонентных мишенях. С целью преодоления указанных трудностей целесообразно использовать упругое ядерное рассеяние.

С ростом энергии налетающих частиц они начинают преодолевать кулоновский барьер, и рассеяние происходит в поле ядерных сил атомов мишени. В отличие от резерфордского рассеяния сечение ядерного упругого рассеяния имеет немонотонный характер энергетической и угловой зависимости. Строгой теории и удобных аналитических выражений, описывающих рассеяние в поле ядерных сил, не существует [11]. Вероятность обратного рассеяния сильно увеличивается на углах, близких к 180° , и зачастую носит резонансный характер. Наиболее широко ядерное обратное рассеяние экспериментально исследовано на α -частицах. В энергетическом диапазоне 3-5 МэВ обнаружены очень сильные резонансы с полушириной 20-30 кэВ. Увеличение сечения рассеяния относительно резерфордского наблюдалось на боре при энергии α -частицы, равной 3,87 МэВ в 20 раз [12], углероде при $E_\alpha=4,26$ МэВ в 120 раз [13], азоте $E_\alpha=3,58$ МэВ в 18 раз, кислороде при $E_\alpha=3,045$ МэВ в 23 раза [14]. Еще более мощные резонансы в обратном ядерном рассеянии наблюдаются в энергетическом диапазоне 15-25 МэВ. При энергии 18,5 МэВ сечение ядерного

обратного рассеяния α -частицы на углероде превосходит резерфордовское в 600 раз, а при энергии 22,4 МэВ на кислороде в 1000 раз.

Для ядерного обратного рассеяния протонов характерны широкие перекрывающиеся резонансы функции рассеяния на ядрах углерода, азота и кислорода. С повышением энергии от 2 до 8 МэВ сечение возрастает и может превышать резерфордовское более чем в 100 раз.

Широкое использование ядерного обратного рассеяния сдерживается ограниченной базой данных по сечениям этого процесса. Имеющаяся база данных [15] является неполной, т.к. охватывают ограниченный набор углов установки детектора и узкие, неперекрывающиеся диапазоны энергий для многих химических элементов. Кроме того, сечения, полученные в 50-60х годах, зачастую определялись для моноизотопов, что осложняет их использование для элементного анализа материалов с природным соотношением изотопов. Таким образом задача определения нерезерфордовских сечений так или иначе возникает перед каждым коллективом исследователей, использующих ОР для анализа свойств приповерхностных слоев твердых тел.

В качестве примера на рисунке 5 приведен экспериментальный спектр ОР ионов гелия с энергией 2,95 МэВ от лавсана в сравнении с двумя модельными спектрами, построенными с использованием резерфордовских и нерезерфордовских сечений рассеяния. Из рисунков 5, 6 следует, что в области энергии 3 МэВ (область 115 канала для кислорода и 80 канала для углерода) в функции возбуждения, для кислорода наблюдается резкий подъем, а для углерода – небольшой спад относительно резерфордовского рассеяния, что и находит свое отражение в спектрах – модельный, построенный с использованием нерезерфордовских сечений лучше описывает экспериментальный спектр, чем модельный, построенный с использованием резерфордовских сечений.

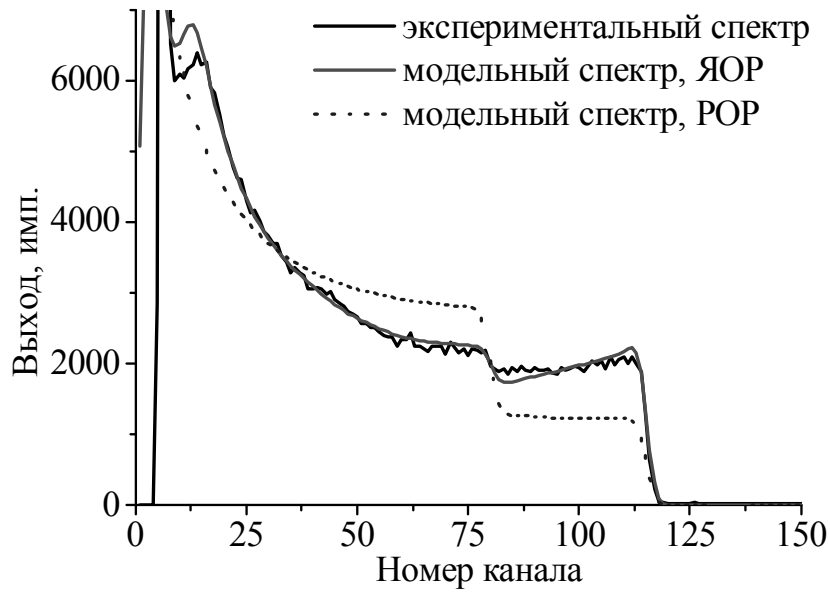
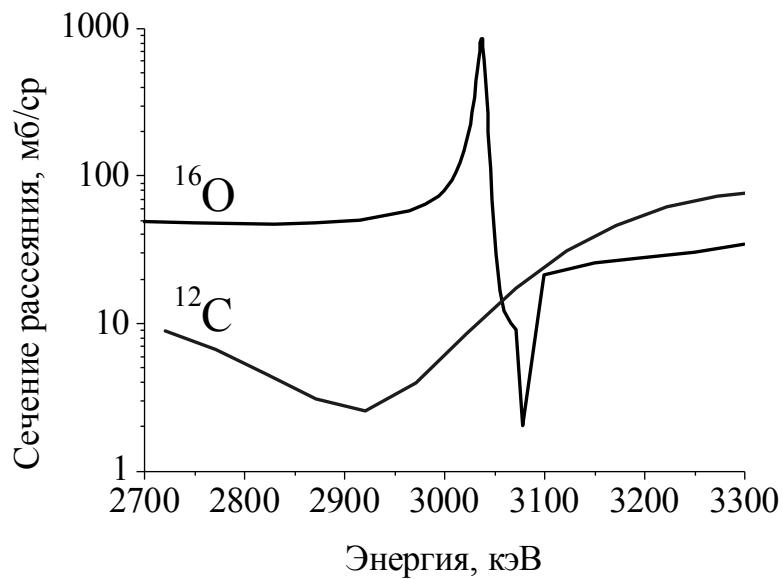


Рисунок 5 – Сравнение спектров ОР

Рисунок 6 – Зависимость сечения рассеяния ионов He^+ от энергии для углерода и кислорода

Задача определения сечений ядерного обратного рассеяния состоит в установлении зависимости сечения обратного рассеяния σ от энергии налетающей частицы E . Имея зависимость $\sigma(E)$ возможно теоретически описать экспериментальный спектр функцией $F(E)$ (3), что, как показано ранее,

необходимо для практического применения метода при анализе состава поверхности.

Существует несколько экспериментальных подходов к определению сечений рассеяния. Первый подход – использование тонких мишеней, при этом изменение энергии E обеспечивается настройками ускорителя частиц. Наиболее часто для этих целей используют ЭГ, который позволяет изменять энергию ускоряемых частиц в широком диапазоне. Имея в спектре обратного рассеяния пик, легко посчитать сечение взаимодействия через площадь пика, концентрацию атомов мишени и плотность тока пучка. К плюсам метода можно отнести высокую стабильность пучка по энергии, хорошую привязку по $N_0 d\Omega$ (где N_0 – число частиц, падающих на мишень, $d\Omega$ – телесный угол детектора). К минусам следует отнести то, что при уменьшении дискретности шага по энергии пропорционально увеличиваются трудозатраты и время, необходимое на эксперимент. Заметный вклад в базу данных по сечениям упругого рассеяния протонов данным методом внесли сотрудники Хельсинского университета [16].

В 1970х годах группой профессора Романовского Е.А. в Московском государственном университете был разработан метод определения сечения упругого рассеяния протонов из энергетических спектров обратного рассеяния протонов толстыми мишенями. Преимуществом метода является то, что из одного измерения может быть получена зависимость сечения рассеяния как непрерывная функция от энергии в достаточно широком энергетическом интервале. Широкому использованию данного метода способствовали разработка методов описания спектров обратного рассеяния, описанных в п.1.2, и создание базы данных по тормозным способностям одно- и многокомпонентных мишеней. В последующем этой группой были созданы оригинальные компьютерные программы, позволившие получать так называемые инструментальные сечения ядерного обратного рассеяния протонов, получены сечения ЯОР для широкого ряда элементов в диапазоне энергий 5-7,6 МэВ.

Одним из самых существенных недостатков РОР, как уже было отмечено, является его низкая чувствительность к легким элементам в многокомпонентных мишенях, обусловленная Z_2^2 -зависимостью резерфордского сечения рассеяния. С целью преодоления указанного недостатка часто используют упругое ядерное рассеяние. С достижением энергии налетающих частиц величины кулоновского барьера и дальнейшем его превышении сечение рассеяния начинает отклоняться от резерфордского, что обусловлено взаимодействием заряженной частицы уже не с самим кулоновским полем, а с полем ядерных сил. Таким образом, энергия, начиная с которой сечение рассеяния отличается от резерфордского более чем на некоторую величину (обычно 4-5%) принимается за величину кулоновского барьера. Функция сечения ядерного рассеяния имеет резонансный характер, поэтому выход частиц при определенных энергиях или в определенных энергетических диапазонах может возрастать на 2-3 порядка. При дальнейшем увеличении энергии налетающих частиц немонотонный характер энергетической и угловой зависимости сечения рассеяния начинает проявляться и для элементов середины периодической таблицы Менделеева, что часто приводит к появлению сложной резонансной структуры в спектрах ОР многокомпонентных материалов. Это значительно усложняет извлечение достоверной информации из энергетических спектров обратнорассеянных частиц. Поэтому знание границы перехода от резерфордского к нерезерфордскому рассеянию как для легких ядер, так и для ядер середины периодической таблицы, помимо решения фундаментальных ядерно-физических задач, прежде всего, необходимо для выбора оптимальных условий эксперимента при решении аналитических задач.

Наиболее простым аналитическим выражением, по которому можно оценить границу РОР/ЯОР, является выражение для оценки величины кулоновского барьера [17]:

$$B_k = Z_1 Z_2 A^{-\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

где Z_1 – заряд налетающего атома,

Z_2 – заряд атома-мишени,

A – атомная масса атома-мишени.

В 1970-80гг. были проведены экспериментальные исследования по определению величины кулоновского барьера для протонов на изотопах элементов середины таблицы Менделеева: никель-60, железо-54, хром-54, серебро-107, серебро-109, индий-115, цирконий-92, молибден-100 [16]. Было показано, что экспериментальные значения кулоновского барьера значительно ниже, чем аналогичные значения, полученные по (7).

Теоретическое описание зависимости сечения упругого рассеяния ускоренной частицы на атоме-мишени возможно с использованием оптической модели ядра. Использование данной модели позволяет получить аналитическое выражение для функции сечения, обрабатывая экспериментально полученные зависимости, имеющие дискретный характер. Резкое увеличение числа работ, использующих оптическую модель ядра, наблюдается с 1960-х годов [18], в период развития метода обратного рассеяния ионов. Подобные исследования продолжаются и до настоящего времени. В целом, использование оптической модели дает достаточно надежные результаты при энергиях налетающих частиц в диапазоне 10-100 МэВ [19], хотя и требует большого количества экспериментальных данных для процедуры оптимизации. Для энергии ниже 10 МэВ требуется процедура оптимизации параметров модели для конкретных углов и диапазонов энергий. Предпринята попытка обсчета экспериментальных спектров обратного рассеяния с использованием байесовского анализа [20]. В результате обработки большого числа спектров ОР на выходе можно получить зависимость сечения рассеяния от энергии. Метод применим как к толстым так и к тонким образцам.

В 1990-е годы проблемой кулоновского барьера занималась группа теоретиков, включающая Настаси и Бозояна [21-23]. При исследовании использовались классические аналитические методы, основанные как на модифицированном потенциале Юкавы, так и на оптической модели ядра.

Критерием преодоления кулоновского барьера считалось отклонение сечения резерфордовского обратного рассеяния на величину более 4%. В результате были получены простые аналитические выражения (8,9), позволяющие

$$B_k = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_2}{10} \quad (8)$$

для $Z=1$,

$$B_k = \frac{M_1 + M_2}{M_2} \frac{Z_1 Z_2}{8} \quad (9)$$

для $Z>1$.

вычислить величину кулоновского барьера для элементов с 7 до 29 при взаимодействии с протонами и гелием. Значения кулоновского барьера, рассчитанные по (8,9) также были ниже, чем определенные по (7). Однако, как показано А.Ф. Гурбичем [11, 19], параметры, полученные при расчетах Бозояна, ошибочны в силу неверно выбранного подхода для учета взаимодействия частиц – добавления притягивающего ядерного потенциала к отталкивающему кулоновскому для описания резонансных явлений в процессе рассеяния. Этим объясняется отклонение расчетных данных по (8,9) от экспериментальных [11, 16, 24]. Как и Бозоян, Гурбич использует оптическую модель, учет резонансов проводится с помощью s-матриц [25], и получает хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными [11].

Хорошим примером экспериментальных исследований в этой области являются исследования, проведенные хельсинской группой в 1998 году [16]. Работа выполнена на тандем-генераторе, с использованием тонких мишеней естественного изотопного состава (медь, молибден, серебро и олово) в энергетическом диапазоне 2,3-6,5 МэВ. Углы установки детектора - 135° и 165°. В работе приведено сравнение с расчетами Бозояна по оптической модели и

известными литературными данными. Показано, что расчетные значения величины барьера для $Z_2=50$ на 30% ниже экспериментальных.

Несмотря на большой экспериментальный материал по определению величины кулоновского барьера, в большинстве работ до 80-90х годов его значение найдено для моноизотопов, тогда как в прикладных задачах с использованием обратного рассеяния исследуются материалы, состоящие из химических элементов естественного изотопного состава. Зная величину кулоновского барьера можно точнее спрогнозировать переход от РОР к ЯОР, и учесть это при обработке спектров ОР, выбрав соответствующие сечения.

1.5 Практическое использование метода обратного рассеяния ионное и воздействие пучков заряженных частиц на поверхность

Известно, что пучки ускоренных заряженных частиц оказывают воздействие как на поверхность облучаемого образца, так и вызывают определенные эффекты в приповерхностных слоях среды, окружающей образец. Поэтому применение пучков ускоренных заряженных частиц позволяет моделировать коррозионные повреждения, ускоряя и упрощая исследования по коррозионной стойкости материалов. Актуальные материаловедческие проблемы атомной энергетики привели к пониманию важности модельных экспериментов при создании новых и исследовании существующих материалов.

Кроме того, радиационные воздействия на исследуемую поверхность делают актуальным использование методов *in situ* при изучении полимерных материалов, высокая скорость деградации которых в процессе ионной имплантации существенно усложняет анализ их состава. Производство и расширение областей применения полимеров с имплантированными тяжелыми ионами требуют учета и понимания тонкостей технологических радиационно-химических процессов.

Помимо отмеченных выше проблем, дальнейшего развития требует и сам метод обратного рассеяния. Так, в области перехода к ядерному обратному

рассеянию возможно увеличение чувствительности и глубины анализа методом обратного рассеяния, особенно в области легких элементов, составляющих основу упрочняющих покрытий. Именно в области легких элементов методы обратного рассеяния могут конкурировать по глубине и чувствительности с другими экспрессными методами анализа.

1.5.1 Моделирование коррозионных процессов

Исследования поведения коррозионных процессов в полях ионизирующих излучений ведутся давно. Такие работы проводились начиная с периода реализации ядерных оружейных программ и масштабного реакторостроения в 1950-60е годы прошлого века [26] по следующим направлениям:

- создание новых и изучение поведения имеющихся конструкционных материалов реакторов – оболочек ТВЭЛов, ТВС, корпусов реакторов, механизмов и узлов СУЗ [27, 28];

- хранение РАО – создание стойких корпусов контейнеров для хранения, в том числе долгосрочного хранения в подземных хранилищах внутри стабильных геологических пластов [29, 30];

- экспериментальное моделирование процессов, протекающих в реакторах и контейнерах для хранения РАО и ОЯТ с целью создания стойких материалов [26, 29, 31-33].

Натурные исследования протекания коррозионных процессов, определение лимитирующих эксплуатационных стадий конструкционных материалов требуют длительного времени – десятки лет. Трудоемкость исследования разупрочнения материалов связана с необходимостью длительных процедур выдержки исследуемых образцов в реакторных условиях для накопления значительного количества дефектов от 10 до 80 смещений на атом (сна) [34] и после облучения – выдержки для уменьшения наведенной активности. Поэтому разработка и реализация краткосрочных модельных экспериментов вместо натуральных испытаний позволяет упростить исследование конструкционных материалов в

экстремальных условиях и рекомендовать способы их совершенствования. Следует подчеркнуть, что большая часть работ такого типа связана с исследованием реакторных материалов, в то время как исследования материалов, используемых для хранения РАО и ОЯТ, ограничены.

Радиационное материаловедение в области хранения РАО имеет свои особенности. В данном случае нет воздействия высоких температур и давления, однако всегда радиационно-стимулированные процессы протекают в условиях повышенной влажности и смешанных полях ионизирующего излучения высокой интенсивности в течение длительного времени. Так, вопросам коррозионной стойкости материалов для хранения ОЯТ посвящены работы [29, 30, 35, 36].

В работе [35] исследовались образцы магнетита, геотита, стали AISI316 (03X17H14M2 по ГОСТ РФ), окисленного железа и окисленной стали, помещенные в растворы, содержащие ^{152}Eu , ^{226}Ra , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{22}Na . Были определены коэффициенты диффузии радионуклидов для различной кислотности раствора, отмечена возможность контроля питтинговой коррозии по активности радионуклидов, так как некоторые радионуклиды концентрируются в районе язв (ямки) на поверхности металла. В [30] образцы стали облучались гамма-излучением в диапазоне доз до 120 кГр в пробирках с водой. Обычная и деаэрированная вода с растворенными солями имитировала грунтовые воды, контактирующие с наружной стенкой контейнера для хранения ОЯТ. Степень коррозионного повреждения оценивалась по содержанию ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в воде. Отмечено, что ионы Fe^{3+} наблюдаются, в основном, в твердой фазе, тогда как Fe^{2+} преимущественно в жидкой. Выводы о влиянии радиации на интенсивность коррозии сделаны авторами исходя из сравнения продуктов коррозии в воде с облученными и необлученными образцами. Авторы отмечают существенное влияние продуктов радиолиза воды на процессы окисления на поверхности материалов. Работы [29, 36] посвящены влиянию относительной влажности воздуха на протекание коррозионных процессов, происходящих на поверхности образцов железа при облучении протонами с энергией 1-10 МэВ, хорошо

имитирующими [29, 33] повреждения, возникающие при нейтронном и гамма-излучении, и вызывающими схожие эффекты, протекающие в исследуемых материалах [28].

Не менее важной задачей, кроме обеспечения целостности контейнеров ОЯТ и РАО, является контроль и прогноз поведения поверхности материалов, используемых непосредственно в условиях реакторных полей излучения. Процессы коррозии в данном случае могут ускоряться за счет воздействия продуктов деления. Одним из продуктов деления ЯТ, существенно влияющим на протекание процессов коррозии, является иод. Появляясь в результате распада ядерного топлива, иод обычно находится в связанном состоянии в виде CsI. При штатной эксплуатации реактора CsI, как и другие соединения продуктов деления, остается внутри ТВЭЛов. Однако действие ионизирующего излучения вызывает распад CsI и образование свободного иода, высокая химическая активность которого приводит к образованию различных соединений иода с материалами ТВЭЛа и ускорение коррозионных процессов.

Работы [37, 38], выполненные канадскими учеными, посвящены изучению взаимодействия воздушной среды с содержащимися в ней парами иода и стали марок AISI304L и AISI316L (03X18H11 и 03X17H14M3 по ГОСТ РФ соответственно). Исследования [37] показали, что при комнатной температуре на поверхности стали формируются несколько слоев с различным составом: FeI_xO_y на поверхности, FeI_2 в глубине. Растрескивание, вызванное изменением объема вещества при формировании этих соединений, позволяет иоду проникать вглубь образца, вызывая дальнейшее окисление металла. Железо, как отмечается в [37], обнаруживается в виде Fe^{2+} . В [38] отмечено влияние относительной влажности на тип взаимодействия паров иода со сталью – сорбция иода поверхностью или химическое взаимодействие, приведены коэффициенты диффузии иода для температур 23°, 40°, 60°, 90°C. Исходя из результатов работы сделан вывод, что для концентрации иода $<10^{-9}$ моль, по оценке аварийного выброса иода при утечке теплоносителя, наиболее устойчивой к воздействию иода является сталь

AISI316L, имеющая меньший коэффициент диффузии иода. При концентрациях от 10^{-9} до $5 \cdot 10^{-7}$ моль – сталь AISI304L. Кроме того, отмечается, что повреждение оксидного слоя на поверхности образцов приводит к ускорению процессов взаимодействия с иодом. В [39] подчеркивают разницу механизмов взаимодействия иода с аустенитной сталью AISI 312 (X18H10T6 по ГОСТ РФ) в газовой среде и в жидкости. Соединение FeI_2 обнаружено на поверхности стали AISI 316 (03X17H14M2 по ГОСТ РФ) [40, 41].

В целом, исследования по имитационному взаимодействию конструкционных материалов с иодом можно разделить на несколько групп. Прежде всего, по характеру иодной среды – в первую группу можно выделить работы, в которых рассматривается взаимодействие паров иода с исследуемыми образцами [37, 38, 40, 42, 43]. Вторая группа работ посвящена исследованию взаимодействия спиртового раствора иода с образцами, причем кроме этилового спирта использовались метиловый, пропиловый и другие спирты, что влияло на скорость диффузии иода в приповерхностном слое [34, 44-46]. Третья группа работ включает в себя, например, рассмотрение теоретических аспектов формирования иодных соединений на поверхности металлов [47] или изучение влияния ионизирующего излучения на химическое поведение иода в растворах [48]. По результатам исследований установлены следующие соединения иода, образующиеся на поверхности образцов: иодиды металлов вида MeI_x , оксиидиды вида MeI_xO_y , HI_{1-3} , IO_{3-4}^- [37, 39-31]. Однако, не обнаружено сведений об одновременном воздействии ионного облучения и иодной среды на образцы конструкционных материалов, и проведение таких исследований является актуальным.

Для решения таких задач требуются методики исследования, позволяющие имитировать одновременное воздействие двух и более факторов, характерных для ядерных энергетических установок, в более короткие сроки, чем при натуральных испытаниях, и спрогнозировать развитие негативных процессов разрушения конструкционных материалов. Наиболее подходящий для этих целей является

ускорительная техника, позволяющая в широких пределах варьировать энергию и тип заряженных частиц, а сам смысл имитации заключается в создании заряженными частицами повреждений, аналогичных реакторному облучению нейтронами и гамма-квантами.

По данным [37-39, 42, 43, 47, 48], протоны формируют в материале дефектную структуру, аналогичную нейтронному облучению. Предварительное протонное облучение использовано в работе [40], посвященной воздействию иодной среды на циркониевый сплав с накопленными радиационными дефектами порядка 2 сна. В [49] приведены результаты исследования коррозии нержавеющей стали, используемой в конструкциях водо-водяных реакторов, также предварительно облученной флюенсами протонов, формирующими 0,1, 0,5 и 1 сна.

Таким образом, обширные исследования многофакторного воздействия на конструкционные материалы показывают значимость проблем, возникающих при их эксплуатации [50]. Проведение исследований одновременного воздействия ионизирующего излучения и агрессивных сред требует создания сложных технических комплексов, реализующих как модификацию поверхности, так и анализ химического состава данной поверхности *in situ*. Наличие ускорительной техники на кафедре экспериментальной физики, реализующей получение протонов в диапазоне энергий от 1 до 10 МэВ, позволило нам поставить задачу и провести исследования по изучению коррозионных процессов, протекающих на поверхности конструкционных материалов при одновременном воздействии протонного излучения с заданной энергией и естественной атмосферы, а так же протонного излучения и иодной среды. В первом случае нами имитируется воздействие гамма-излучения и атмосферы на оболочку контейнера в котором содержится РАО, во втором – воздействие комбинированного нейтронного и гамма излучения совместно с иодом, как продуктом деления ядерного топлива, на оболочку ТВЭЛа.

1.5.2 Исследование упрочняющих покрытий методом ОР

Основной проблемой технологий упрочнения материалов методами азотирования, борирования, нанесения на поверхность карбида вольфрама и др. является сложность определения состава модифицированного слоя, что затрудняет оптимизацию технологического процесса. Использование для упрочнения легких химических элементов затрудняет анализ их содержания экспрессными методами (например 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 высоких энергий.

Одним из методов упрочнения поверхности является электроискровое легирование. В основе метода электроискрового легирования лежит принцип разрушения материала анода при искровом разряде, что сопровождается переносом вещества с электрода на обрабатываемую подложку [51]. Процесс электроискрового легирования сопровождается перемешиванием материала подложки и наносимого материала, что обеспечивает необходимую адгезию. Эксплуатационные характеристики получаемых покрытий зависят от множества факторов – характеристик источника питания установки, рабочего тока, сечения и формы электрода, числа проходов при легировании и т.д.

Еще одним широко применимым способом нанесения упрочняющих покрытий является борирование. Борирование представляет собой процесс химико-термического диффузионного насыщения поверхности металлов и сплавов бором с целью повышения их твердости, износо- и коррозионной стойкости. Проводится при нагреве до 800-1000°C [52], промышленное применение получили борирование из порошковых сред, борирование в жидких средах и пастах, газовое борирование [52] в борсодержащей среде. Существенное влияние на процессы борирования оказывает температура, при увеличении

которой возрастает скорость диффузии бора, однако уменьшается скорость адсорбции [53]. Толщины получаемых покрытий – от единиц до сотен мкм [53-56]. Технология борирования интенсивно разрабатывалась в 1960-70 гг. наряду с нанесением упрочняющих металлических покрытий. В связи с подорожанием легирующих металлов в последнее десятилетие интерес к борированию вновь возрос. Современных технологов не устраивают традиционные способы борирования (жидкостное, газовое, электролитическое) из-за их длительности (4-6 часов), трудоемкости, сложностью с автоматизацией процесса, что привело к разработке новых способы борирования.

Сотрудники Аргонной национальной лаборатории США в результате использования активатора получили борированные слои толщиной ~100 мкм на стали за 15 мин. В Алтайском аграрном университете осуществившими скоростное борирование (1-2 мин.) стали 65Г путем нагрева образцов токами высокой частоты. Борирование проводили составом на основе боратного флюса и различных активаторов [57]. Наряду с абразивной износостойкостью борированные слои обладают высокой коррозионной стойкостью. Показано, что борированные трубы из СТ20 в 6-8 раз более стойки к кавитационной эрозии [58].

Постоянно совершенствуемые методы нанесения покрытий и широкое их применение в промышленности требует удобного и быстрого метода анализа состава. Задачей настоящего исследования являлось развитие метода ядерного обратного рассеяния с использованием полученных сечений как экспрессного неразрушающего метода изучения состава покрытий на основе легких элементов.

1.6 Постановка задачи

Анализ литературных данных показывает, что в области использования пучков заряженных частиц до сих пор остаются вопросы, требующие дальнейшего развития. Это использование частиц околорезонансных энергий для анализа состава твердых тел, связанная с этим проблема определения границы резерфордского/ядерного обратного рассеяния и необходимость определения

сечений ЯОР. Имея обширную базу данных по сечениям рассеяния возможно реализовать элементный анализ на легкие элементы, такие как В, С, N, О, что расширяет область применения метода РОР/ЯОР, с его глубиной анализа и чувствительностью, на широкий класс объектов, включающий в себя износостойкие и упрочняющие покрытия.

В области применения пучков для модификации поверхности, в частности, для проведения имитационных исследований, необходимо развитие экспериментальных методов многофакторного воздействия. В отличие от экспериментов с поочередным воздействием таких факторов как облучение ионизирующим излучением и, например, воздействие химически активной среды, многофакторное воздействие позволяет приблизить модельные эксперименты к реальным условиям. Одним из способов модификации поверхности является имплантация тяжелых ионов и облучение редкоионизирующим излучением. Однако до сих пор нет полного понимания процессов, происходящих как при облучении, так и при имплантации тяжелых заряженных частиц (ТЗЧ). Реализованный нами подход *in situ* обнаруживает значимость начальных этапов облучения полимеров, показывает необходимость учета модификации облучаемых образцов в процессе набора флюенса из-за окисления и деструкции.

Таким образом, в работе необходимо сделать следующее:

1. Разработать методику определения энергетической границы резерфордского обратного рассеяния с использованием толстых мишеней и измерить сечения ядерного обратного рассеяния протонов для ряда химических элементов естественного изотопного состава в энергетическом диапазоне 4,5-6,6 МэВ. С применением полученных сечений методами РОР и ЯОР изучить состав и определить оптимальные условия нанесения упрочняющих покрытий на основе легких элементов (углерод, бор).
2. На базе классического циклотрона Р7-М Уральского федерального университета создать экспериментальную установку, обеспечивающую

одновременное многофакторное воздействие (ионизирующее излучение, температура, влажность, газовая среда различного состава) и исследовать радиационно-стимулированную атмосферную и иодную коррозию конструкционных сталей.

3. С использованием пучковых методов исследовать *in situ* радиационную модификацию и окисление полимерных материалов (полиэтилентерефталат, полиэтилен).

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном разделе приведено описание экспериментальных установок, использованных в работе, представлены методы анализа и аналитическое оборудование, рассмотрены исследуемые образцы.

2.1 Ускоритель Р7-М

Основная часть экспериментальных результатов, представленных в настоящей работе, получена на классическом циклотроне Р-7М кафедры экспериментальной физики Уральского федерального университета. Ускорение частиц в классическом циклотроне с двумя дуантами, угловая протяженность которых равна 360° , возможно при определенном соотношении между частотой ускоряющего электрического поля f и частотой обращения заряженных частиц в магнитном поле f_r .

$f = \gamma f_r$, где γ – любое нечетное целое число.

Работа машины при $\gamma=1$ соответствует основному режиму ускорения, в отличие от ускорения на «гармониках» при $\gamma \neq 1$. Наиболее освоенными являются режимы при $\gamma=1$ и $\gamma=3$. Циклотрон Р-7, разработанный в начале 50-х годов – это классический дейтонный циклотрон, ускоряющий частицы с соотношением заряд/масса равным 0,5. Ускорялись молекулярные ионы водорода ($^1\text{H}_2^+$), дейтерия ($^2\text{D}^+$), гелия ($^4\text{He}^{2+}$) до фиксированной энергии 6,7 МэВ/нуклон, при индукции магнитного поля 1,38 Тл. В 80-е годы была проведена реконструкция магнитной системы ускорителя. Появилась возможность изменять индукцию магнитного поля с сохранением спада 1,8% на конечном радиусе (для обеспечения вертикальной фокусировки) в диапазоне 0,2-1,5 Тл, что позволило существенно расширить энергетический диапазон ускоряемых частиц (Таблица 1) [59].

Изменение энергии ускоряемых частиц на первой гармонике обычно производится с шагом 500 кэВ. Это требует перемещения закорачивающих

Таблица 1. Параметры ускоряемых частиц

Ускоряемые ионы	$\gamma=1$ энергия частиц, МэВ	$\gamma=3$ энергия частиц, МэВ	Средний ток, мкА
p^+	4,5-15	0,6-1,6	60
d^+	9,5-13,5	1,0-3,3	30
${}^4\text{He}^{2+}$	18,4-27	–	15
${}^4\text{He}^+$	–	2,1-6,6	30

пластин резонансных баков дуантной системы и выполняется в зале ускорителя. Плавная настройка резонансной частоты производится с помощью триммерной системы с пульта управления циклотроном. Данная система позволяет изменять энергию ускоряемых частиц в пределах 60 кэВ и используется, например, для плавного регулирования энергии ионов гелия вблизи резонанса 3,045 МэВ при рассеянии на кислороде.

При использовании пучка ионов для целей элементного анализа требуется уменьшить энергетический разброс ускоряемых ионов. Для этого на вытягивающем электроде источника ионов устанавливаются две щелевые диафрагмы разработки коллектива циклотрона Томского Политехнического Института. Через первую диафрагму проходят ионы с отношением заряда к массе $Z/A = 0,5-1$, ускоряемые на первой гармонике. Через вторую – ионы с соотношением $Z/A = 0,2-0,25$, ускоряемые на 3 гармонике основной частоты. Применение щелевых диафрагм снизило область стартовых фаз ускоряемых ионов, что позволило сократить потери интенсивности ускоряемых ионов частиц и снизить разброс ионов по энергии до 0,9%.

2.1.1 Транспортировка и формирование пучка

Выведенный из ускорительной камеры пучок ионов транспортируется по ионопроводу либо к камере облучения (~4 м), либо к исследовательской камере (~10 м). Ионопровод представляет собой набор соединенных секций и труб из нержавеющей стали с внутренним диаметром 108 мм. На различных участках ионопровода установлены системы контроля прохождения ионов и измерения

тока пучка. Вакуум обеспечивается безмасляными магниторазрядными насосами НОРД-250, установленными через каждые 3 метра.

Изначально канал №2 создавался для исследования взаимодействия многозарядных ионов с веществом, поэтому его конструкция не предусматривала защиты от наведенной активности. В ходе работы с высокоэнергетичными протонами были внесены изменения для радиационной защиты персонала и системы детектирования рассеянных заряженных частиц.

При диаметре режущих диафрагм №1 и №2 (Рисунок 7), соответственно, 4 и 1,8 мм, расходимость пучка не превышает $0,05^\circ$. Для исключения попадания на мишень частиц, рассеянных диафрагмой №2, на входе в камере рассеяния установлена корректирующая диафрагма №3, диаметр которой больше диаметра диафрагмы №2. Корпус диафрагмы №1 для исключения наведенной активности защищен пластиной из реакторночистого графита. Для визуализации положения пучка ионов на поворотный штوك установлена кварцевая пластина с отверстием для пропускания пучка, которая использовалась при юстировочных работах на проводке пучка. Диафрагма №1 электрически изолирована относительно ионопровода, что дает возможность оператору измерять ток пучка. Диафрагма №2 помещается в мониторинг камере и конструктивно выполнена аналогично диафрагме №1, и имеет возможность перемещаться как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости без нарушения вакуума. Для этого на выходное окно камеры рассеяния (4) установлен флуоресцентный экран с перекрестием, указывающим геометрический центр окна. Юстировкой камеры достигается такое положение, при котором пучок, прошедший диафрагмы №1 и №3, попадает в центр патрубка. После этого вводится диафрагма (2) и устанавливается так, чтобы пучок ионов проходил диафрагму 3 не задевая за ее края. Для направления в этот канал пучка заряженных частиц используется поворотный магнит. Диафрагма №3 является корректирующей и предназначена для отсечения ионов, рассеянных краями коллимирующей диафрагмы №2. Диаметр диафрагмы №3 больше на 0,4 мм.

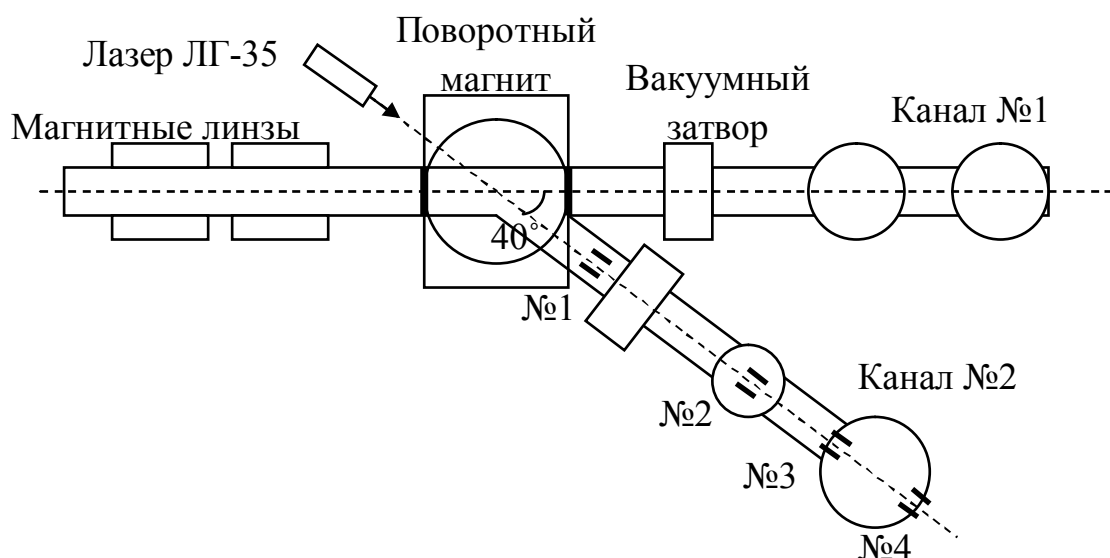


Рисунок 7 – Схема расположения экспериментальных каналов

Узел диафрагмы №2 располагается в специальной мониторинговой камере, в которой размещен электромагнитный прерыватель пучка и мониторинговый детектор.

2.1.2 Система мониторинга

В экспериментах на пучках тяжелых заряженных частиц широкое распространение получил способ мониторинга, основанный на периодическом отборе частиц пучка для измерения количественной характеристики потока. Способ реализуется на основе автономной механической системы прерывания пучка и обеспечивает высокую точность мониторинга в случае непрерывного пучка ускоренных частиц. Использование подобных систем на циклических ускорителях, работающих в импульсном режиме, приводит к ошибкам в результате стробоскопического эффекта. Однако, при условии синхронизации такого устройства с генератором импульсов, задающим временные циклы ускорения, использование системы прерывания может быть эффективно. В данной работе применено разработанное в лаборатории устройство отбора частиц пучка, синхронизированное с циклом ускорения [60]. Применяемый прерыватель осуществляет полное перемещение мониторинговой мишени за 3 мс. Такое быстродействие позволяет перекрывать пучок в

промежутках между импульсами тока ускоренных частиц (длительность импульса ускоренных частиц 6 мс, период их следования – 20 мс).

Как указывалось ранее, исследовательский канал создавался для работы с многозарядными ионами – частицами, для которых вероятность протекания ядерных реакций мала. Исследования с использованием высокоэнергетичных протонов, наоборот, осложняются за счет высокой вероятности протекания ядерных реакций с образованием нейтронов и γ -квантов. Кроме этого, на многозарядных ионах значительно выше разделение по массам в упругом обратном рассеянии в сравнении с протонами и ионами гелия. В связи с этим приходится использовать в качестве мишени материал с меньшим Z . Вместо алюминиевой мишени с напыленной пленкой висмута использовался реакторный графит, покрытый фольгой из сусального золота. Частицы, рассеянные мониторной мишенью, регистрировались поверхностно-барьерным детектором на угле 145° . Сигналы с детектора мониторной камеры поступали на зарядочувствительный усилитель, далее на спектрометрический усилитель БУС2-95, блок дискриминаторов БСА2-95 и на конечное устройство мониторингового тракта – счетное устройство Ф-5007. В качестве иллюстрации на рисунке 8 а приведен энергетический спектр ионов гелия с энергией 3 МэВ, рассеянных мониторной мишенью. Отдельно расположен пик, соответствующий частицам, рассеянными золотом. Площадь пика, выраженная в импульсах, использовалась для мониторинга пучка ионов He^+ . На рисунке 8 б энергетический спектр протонов с начальной энергией 6,6 МэВ, рассеянных на той же самой мишени. Увеличение выхода в высокоэнергетичной части спектра является следствием высокого сечения ядерного обратного рассеяния на углероде (~ 140 мбарн) при используемой энергии протонов.

Градуировка мониторингового тракта по абсолютному количеству падающих на мишень частиц проводилась путем измерения тока частиц с использованием цилиндра Фарадея (ток в 1 нА соответствовал 170 имп/с с мониторингового детектора)

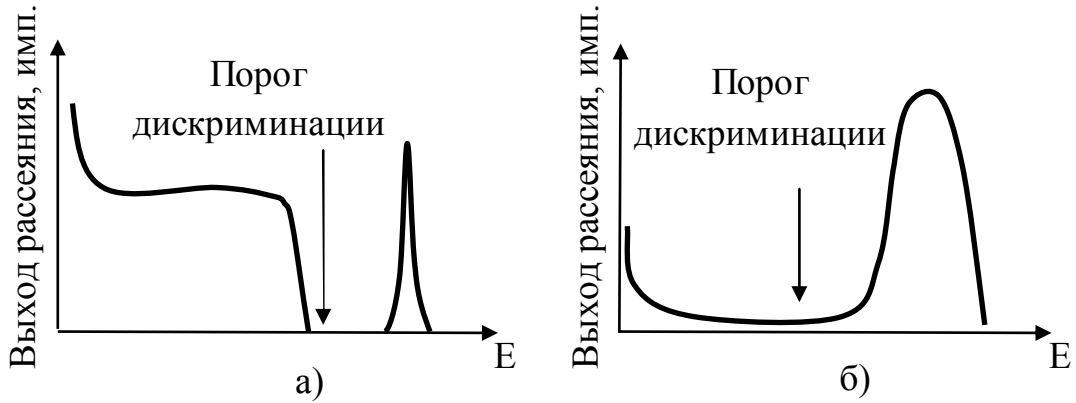


Рисунок 8 – Спектр ОР с мониторной мишени: а) ионов гелия $E=3$ МэВ,
б) протонов $E=6,6$ МэВ

по стандартной методике. В результате многократных измерений было установлено, что ошибка мониторингирования при регистрации ионов гелия составила $\sim 2\%$, при регистрации протонов $\sim 3\%$.

В гл. 4 рассмотрено как по спектру ОР от эталонных образцов определялся такой параметр как $N_0 d\Omega$ (N_0 – число частиц, падающих на мишень, $d\Omega$ – телесный угол детектора) (3) (Рисунок 9). Для этого снимался спектр ОР от элемента с известной зависимостью сечения рассеяния от энергии,

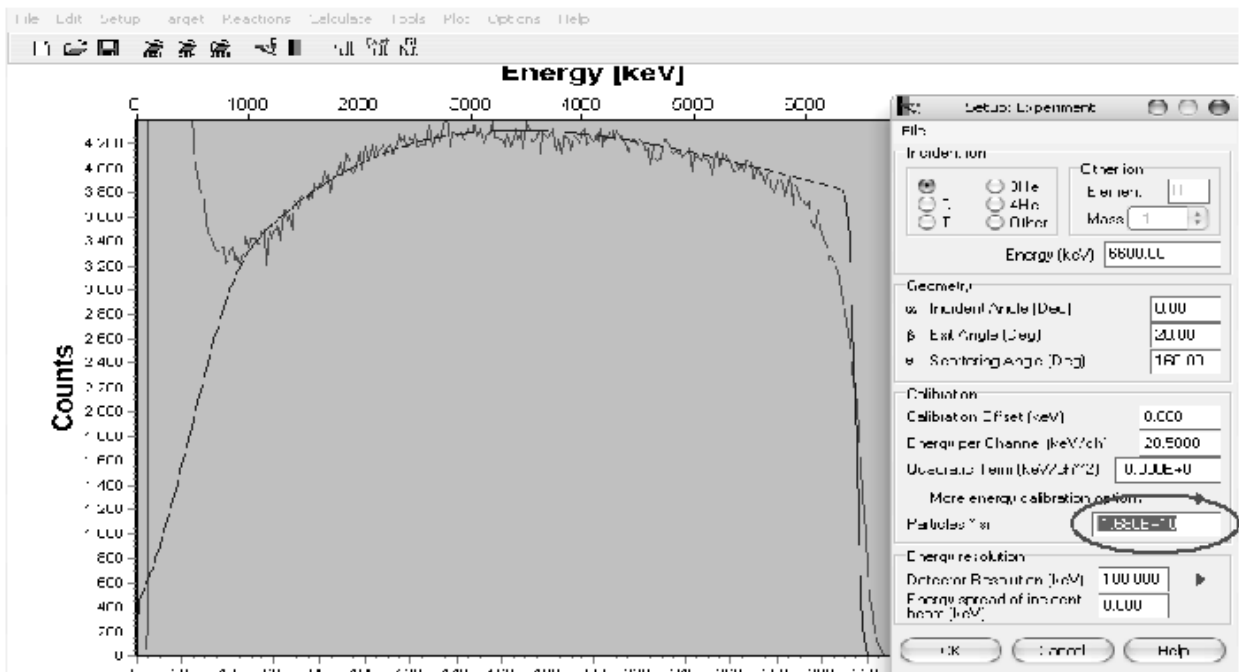


Рисунок 9 – Определение $N_0 d\Omega$ из спектра ОР от эталонного образца

например, от углерода (в виде стеклоуглерода) или вольфрама, и обрабатывался с помощью ПО SIMNRA, что в итоге давало искомое значение $N_0 d\Omega$. Выбор эталонных образцов обусловлен тем, что для углерода зависимость сечения ядерного рассеяния протонов хорошо изучена в широком диапазоне энергий, а для вольфрама в выбранном диапазоне энергий наблюдается резерфордовское обратное рассеяние, что позволяет рассчитать модельный спектр. Различие значений $N_0 d\Omega$, определенных по спектру ОР от стеклоуглерода и вольфрама, составляет не более 3%, что не превышает погрешность мониторинга пучка.

2.1.3 Исследовательская камера

Исследовательская камера представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 400 мм и высотой 300 мм. Нижняя крышка которой также изготовлена из нержавеющей стали, а верхняя из оргстекла. Камера укреплена на подвижном столе с помощью трех домкратов. С изменением высоты домкратов изменяется наклон камеры и высота ее расположения относительно пучка ионов. Для удобства юстировки предусмотрена возможность вращения камеры вокруг вертикальной оси и ее перемещение в горизонтальной плоскости перпендикулярно оси пучка. Через отверстие в центре нижней крышки вводится шток мишенедержателя, который позволяет перемещать и вращать мишень относительно пучка частиц без нарушения вакуума. Камера имеет 7 боковых окон. Часть из них используется для откачки, ввода пучка ионов, визуального контроля его прохождения. На фланцах остальных окон располагаются вакуумноплотные разъемы, через которые осуществляется питание электродвигателей, снятие сигналов с детекторов, измерение температуры мишеней, измерение параметров вакуума. Непосредственно к исследовательской камере пристыкована мониторная камера, в которой размещена вторая коллимирующая диафрагма и элементы системы мониторинга.

В центре шибера вакуумного затвора 10 (Рисунок 10) вакуумноплотно смонтировано кварцевое стекло для ввода в исследовательскую камеру лазерного

луча. Это дает возможность при вскрытой камере с высокой точностью ($0,1^\circ$) определять нормаль к поверхности образца, угол установки детектора, выбрать на образце место для измерения.

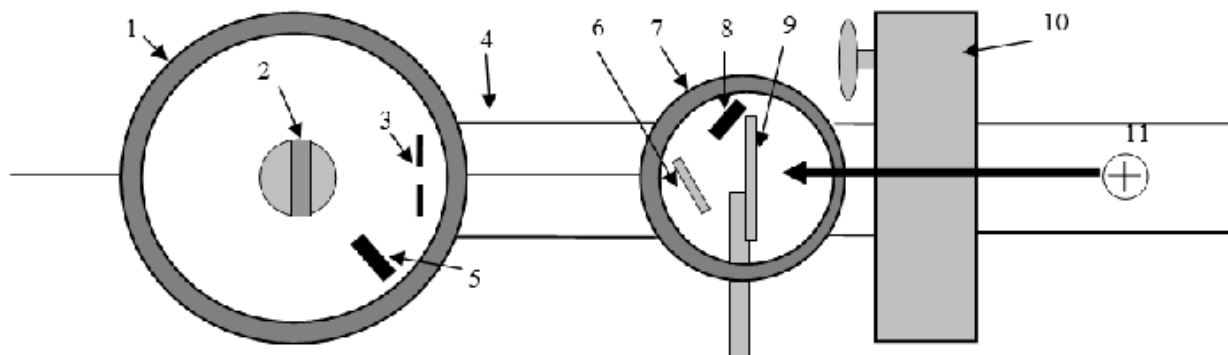


Рисунок 10 – Исследовательская камера второго канала.

- 1 – исследовательская камера, 2 – держатель с образцом,
 3 – корректирующая диафрагма, 4 – ионопровод, 5 – детектор Д1,
 6 – устройство мониторинга пучка с мониторинной мишенью,
 7 – мониторинная камера, 8 – детектор мониторинной камеры,
 9 – формирующая диафрагма, 10 – вакуумный затвор, 11 – пучок ионов

Для защиты от гамма-излучения, образующегося при взаимодействии протонов с элементами конструкции и в сильной степени ухудшающего условия детектирования ионов рассеяния, исследовательская камера со стороны входа ионопровода защищена свинцовыми пластинами общей толщиной 40 мм. Юстировочные работы на канале №2 проводятся на выведенном пучке протонов интенсивностью $\sim 0,1$ мкА. При этом ток пучка на диафрагме №1 не превышает 0,05 мкА.

Во время эксперимента в исследовательской камере поддерживается вакуум на уровне $10^{-3} - 4 \cdot 10^{-4}$ Па.

2.1.4 Спектрометр заряженных частиц

Энергетические спектры рассеянных ионов регистрируются стандартным спектрометрическим трактом. Используются кремниевые поверхностно-барьерные детекторы, изготовленные в Радиовом институте, г. Санкт-Петербург.

Сигналы детектора усиливаются зарядочувствительным предусилителем, установленным на одном из фланцев исследовательской камеры. Предварительно усиленный сигнал по кабелю РК-50 (длиной около 30 м) поступает в измерительную лабораторию. После усиления стандартным блоком БУИ-3К сигнал подается в амплитудный многоканальный анализатор DIAMS, разработанный на кафедре экспериментальной физики УрФУ. Анализатор изготовлен в виде компьютерной платы и вмонтирован в системный блок ПК. Для обработки данных с анализатора использовалось программное обеспечение DXAnalizator, также разработанное на нашей кафедре.

Энергетическая калибровка и проверка линейности спектрометра осуществлялась с помощью образцового α -источника ^{226}Ra . Основные энергетические группы α -частиц $E_\alpha=4,78$ МэВ, $E_\alpha=5,49$ МэВ, $E_\alpha=6$ МэВ, $E_\alpha=7,7$ МэВ соответствуют распаду ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po . После измерения спектра строилась зависимость номера канала от энергии α -частиц. Энергия ускоренных ионов гелия определялась путем измерения спектров рассеянных частиц на угол 160° от кремниевой мишени с напыленным ультратонким слоем золота. По номеру канала, соответствующему частицам, рассеянным на золоте, энергетической цене канала и кинематическому фактору находилась энергия ускоренных частиц.

Пользоваться энергетической калибровкой спектрометра по α -частицам для определения энергии протонов некорректно. Ошибки возможны из-за так называемого «дефекта амплитуды» в детекторе при регистрации частиц с разными ионизационными потерями, а также с разными потерями энергии в нечувствительном слое детектора. Рекомбинация созданных зарядов зависит в том числе от их плотности, что и приводит к различной амплитуде импульсов с детектора (при одинаковой энергии частиц).

Энергетическая калибровка спектрометра по протонам проводилась с использованием упругого и неупругого рассеяния на тонкой мишени. На

рисунке 11 приведен энергетический спектр ОР протонов с начальной энергией 4,5 МэВ, рассеянных на угол 160° сусальным алюминием (толщина $0,5 \text{ мг/см}^2$). Пики в каналах 800 и 720 соответствуют частицам, упруго рассеянным на алюминии и кислороде соответственно. Пики в каналах 643, 601 и 362 соответствуют протонам, неупруго рассеянным с возбуждением ядра алюминия-27 на уровни $E_1^*=0,84 \text{ МэВ}$, $E_2^*=1,01 \text{ МэВ}$ и $E_3^*=2,21 \text{ МэВ}$.

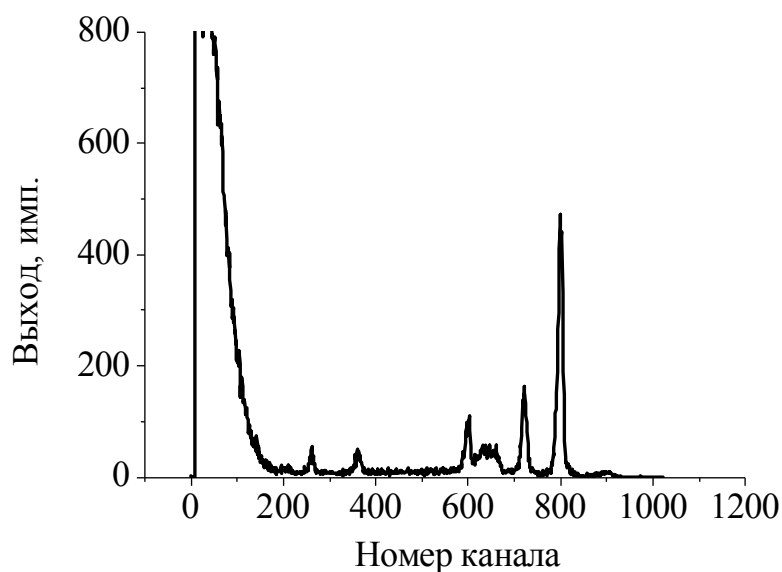


Рисунок 11 – Спектр ОР протонов от сусального алюминия

Для оперативного контроля энергии ускоряемых частиц перед каждым экспериментом измерялся спектр ОР от толстой танталовой мишени, поскольку рассеяние на тантале остается резерфордским как для ионов гелия, так и для протонов используемых энергий. По высокоэнергетичной части спектра корректировался процесс ускорения для получения необходимой энергии ускоренных частиц. Насколько это существенно, показано на примере спектров ЯОР от лавсана (Рисунок 12). Изменение энергии пучка всего на 30-50 кэВ приводит существенному изменению формы спектра.

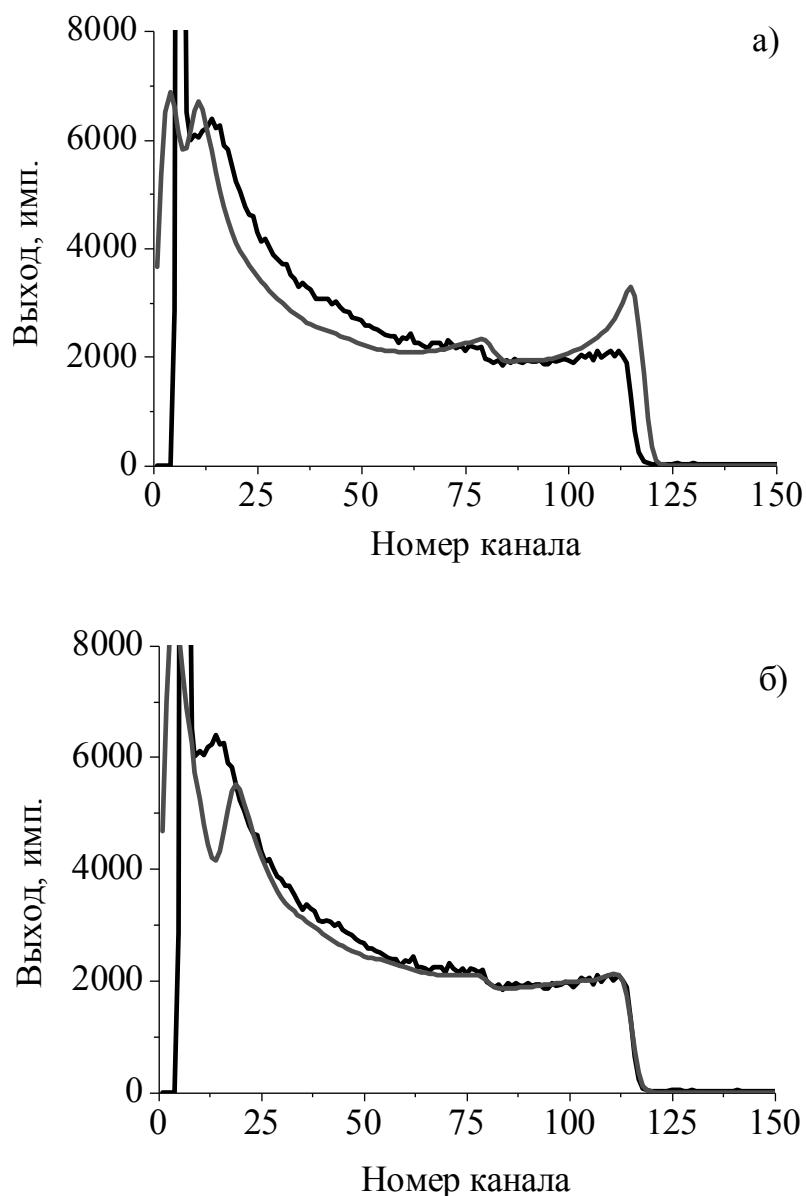


Рисунок 12 – Моделирование спектров ОР α -частиц от лавсана с использованием сечений ЯОР: а) $E_{He^+}=3$ МэВ; б) $E_{He^+}=2,94$ МэВ

2.1.5 Устройство для облучения исследуемых мишеней

Для выполнения данной работы была разработана, изготовлена и смонтирована камера для облучения образцов в различных газовых средах. Камера изготовлена из обычной углеродистой стали, имеет диаметр 300 мм и высоту 200 мм. Одним из фланцев она вакуумноплотно пристыкована к вакуумной камере первого канала и отделена титановой фольгой толщиной 50 мкм. Через фланец с противоположной стороны вводится шток-

мишенедержатель. Через два других фланца введены датчики измерителя влажности прибора ИВТМ-7, электрические вводы нагревателей, измерителей температуры, тока пучка.

Во избежание аварийной ситуации, связанной с возможным разрывом титановой фольги была разработана вакуумно-блокировочная система на базе вакуумметра 13ВТ-3-003 с преобразователем ПМТ-6-3. При резком изменении давления подается сигнал закрытия на вакуумный затвор, отсекающий вакуумный объем ускорителя от камеры облучения. Для большей эффективности затвор 3ВЭ-160 с временем закрытия (открытия) 20 с заменен на быстродействующий затвор 23ВЭ-160 с временем закрытия (открытия) 4 с.

В камере облучения предусмотрено водяное охлаждение лопатки-держателя образцов и реализована возможность вывода пучка в атмосферу через окно из титановой фольги толщиной 50 мкм. Контроль тока пучка при облучении осуществлялся по интегральному заряду, собираемому с мишени преобразователем «ток-частота». Один импульс в секунду преобразователя соответствовал току пучка в 1 нА. Схема камеры представлена на рисунке 13.

Необходимый уровень влажности создавался размещением в камере облучения воды в открытой емкости. Для достижения высоких значений влажности вода дополнительно подогревалась. Контроль температуры образца осуществлялся с помощью термопары «хромель-копель» (ТХК) и мультиметра. Термопара закреплялась с обратной стороны облучаемого образца в электроизолирующей оболочке для исключения наводок в преобразователь «ток-частота». Регулировка и контроль температуры осуществлялись дистанционно. Созданная система позволяла задавать температуру образца при облучении в диапазоне 30-500°С. Иодная атмосфера в камере облучения обеспечивалась размещением внутри нее фарфоровой чаши с кристалликом иода. Для достижения концентрации насыщенных паров камера выдерживалась в закрытом состоянии в течение часа. Полной возгонки иода за время облучения образца не происходило,

то есть в течение всего эксперимента концентрация газообразного иода в камере не снижалась относительно исходной.

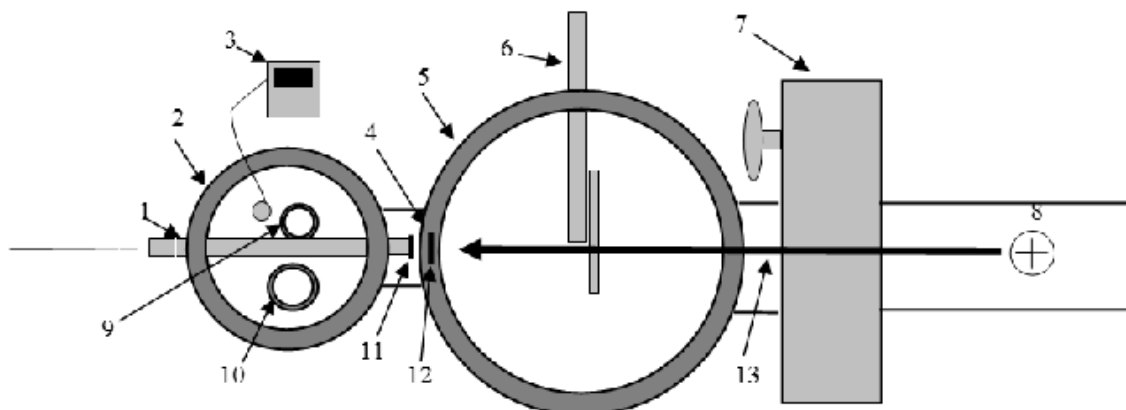


Рисунок 13 – Экспериментальная камера первого канала. 1 – шток - держатель образца в камере для облучения на воздухе, 2 – камера для облучения на воздухе с контролем влажности, 3 – измеритель влажности, 4 – фланец с титановой фольгой для вывода пучка, 5 – вакуумная экспериментальная камера, 6- лопатка – держатель для облучения образцов в вакууме, 7 – вакуумный затвор, 8 – пучок ионов, 9 – чаша с кристаллом иода, 10 – емкость с водой, 11 – облучаемый образец, 12 – титановая фольга, 13 – направление движения ионов в пучке

2.2 РФЭС спектрометр ESCALAB МК II

Для исследования химического состояния поверхности исследуемых образцов нержавеющей стали использована рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, так как моделируя условия реакторного облучения стали (температура, давление, влажность, агрессивная среда), нам необходимо было установить химический состав поверхности (различные соединения железа, кислорода, углерода, иода, и их радиационно-химические производные). Именно метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет успешно решать эти задачи. Исследования на РФЭС-спектрометре проводились в Институте химии твердого тела УрО РАН под руководством профессора, д.х.н. М.В. Кузнецова.

Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр VG Scientific ESCALAB MKII (Рисунок 14), с энергетическим разрешением менее 1,1 эВ и пространственным разрешением около 100 мкм, имеет следующие функциональные особенности: возможность выбора рентгеновского источника – линии Al K_α или Mg K_α, полусферический анализатор с пятью модулями детектирования Channeltrons™, аргоновую ионную пушку для очистки или травления поверхности, подогрев/охлаждение образцов и компьютерный интерфейс для сбора и обработки данных РФЭС-спектроскопии.

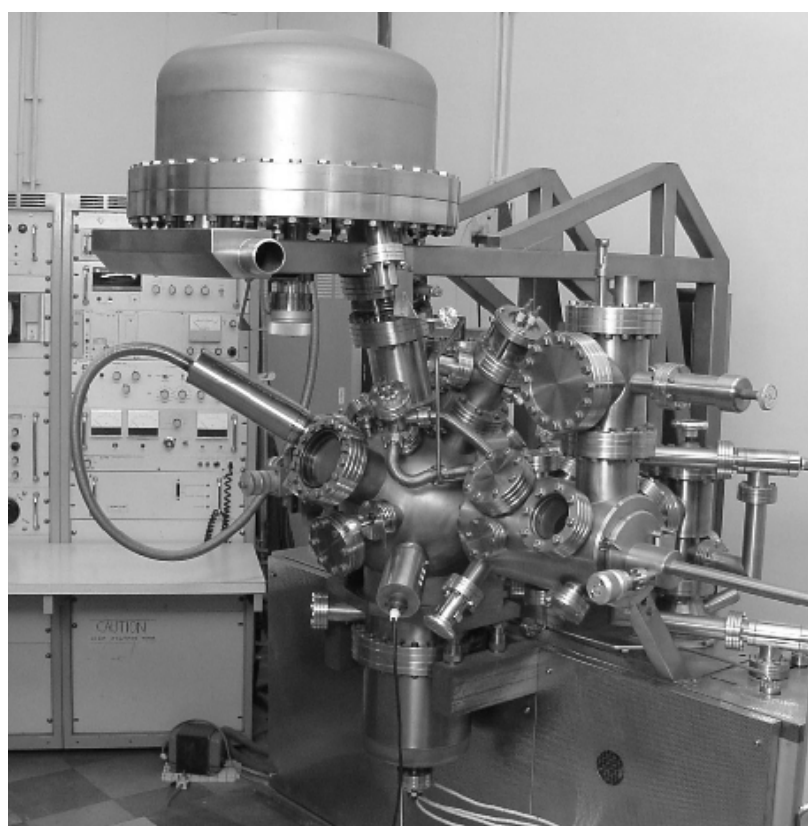


Рисунок 14 – Общий вид РФЭС-спектрометра

Исследуемые образцы крепились двухсторонним графитовым скотчем на Ni-держатель, который помещается в вакуумированную аналитическую камеру спектрометра с вакуумом $\sim 10^{-8}$ Па. В качестве возбуждающего излучения использовалась немонахроматизированная рентгеновская линия Mg K_α ($h\nu=1253,6$ эВ). Обзорные спектры записывались в диапазоне от 0 до 1000 эВ. Калибровка шкалы энергий связи спектров выполнялась по линии C1s от сорбированных на поверхности углеводородов (284,5 эВ). При обработке

спектров вычитался фон по методу Ширли [61]. При определении концентрации химических элементов учитывались табличные значения сечений фотоионизации для элементов, входящих в состав образца [62].

2.3 Мессбауэровский спектрометр

Мессбауэровская спектроскопия была использована для определения фазового состава образцов стали как метод, широко используемый для анализа коррозионных и радиационных повреждений железосодержащих образцов. Исследования проведены совместно с к.ф.-м.н. В.А. Семенкиным на кафедре экспериментальной физики УрФУ.

Многомерный параметрический мессбауэровский спектрометр SM2201 (разработка и изготовление УрФУ и Института приборостроения РАН), предназначен для решения задач прецизионного класса, и обладает следующими характеристиками:

- Интегральная нелинейность шкалы доплеровских сдвигов $<0,01 \Sigma_0$;
- Дрейф нуля скорости $<2,5$ мкм/с
- Скоростной шум $<1,5$ мкм/с
- Число каналов накопления спектра 4096.

Таким образом, в скоростном диапазоне ± 8 мм/с, который использовался в измерениях, на каждую линию зеемановского сверхтонкого расщепления приходилось не менее 80 точек спектра.

Метод анализа мессбауэровских спектров обеспечил обработку сложных спектров, характерных для гетерогенных и многофазных систем, и позволил определить фазовое состояние образцов.

2.4 Программное обеспечение для моделирования спектров ОР

Для обработки спектров обратного рассеяния использовалась программа SIMNRA [63]. Она реализована в привычном оконном интерфейсе и удобна в управлении. Окно программы SIMNRA представлено на рисунке 15.

Процедура обработки спектров происходит в два этапа. На первом этапе из указанного файла программа импортирует данные для построения экспериментального спектра, а пользователь задает параметры эксперимента: энергию и тип используемых в эксперименте частиц, углы установки образца и детектора, энергетическое разрешение детектора и цену деления канала спектрометра. На втором этапе пользователь послойно моделирует предполагаемый элементный состав. Процедура моделирования обычно касается вариации содержания примесного элемента в известной матрице до полного совпадения модельного спектра с экспериментальным в определенном энергетическом диапазоне. Подобранный таким образом элементный состав считается соответствующим реальному составу образца.

ПО SIMNRA имеет возможность для работы с нерезерфордовскими сечениями и сечениями ядерных реакций, учитывает страгглинг, двойное и многократное рассеяние [64]. Все это позволяет достаточно точно описывать форму экспериментального спектра. Также в SIMNRA присутствуют различные вспомогательные подпрограммы, позволяющие рассчитать тормозные способности, сечения упругого рассеяния и кинематику эксперимента.

Помимо спектров POP в SIMNRA возможна обработка спектров ядерного (резонансного, неупругого) обратного рассеяния, учет ядерных реакций, моделирование спектров ядер отдачи. Возможен выбор любых элементов как в составе анализирующего пучка, так и в составе мишени, а также любой геометрии, включая геометрию «на пролет». Имеется возможность учитывать при моделировании спектров наличие перед детектором многослойной фольги. В зависимости от типа частиц и состава образца, можно выбрать один из способов

расчета тормозных потерь, наилучшим образом соответствующий поставленной задаче.

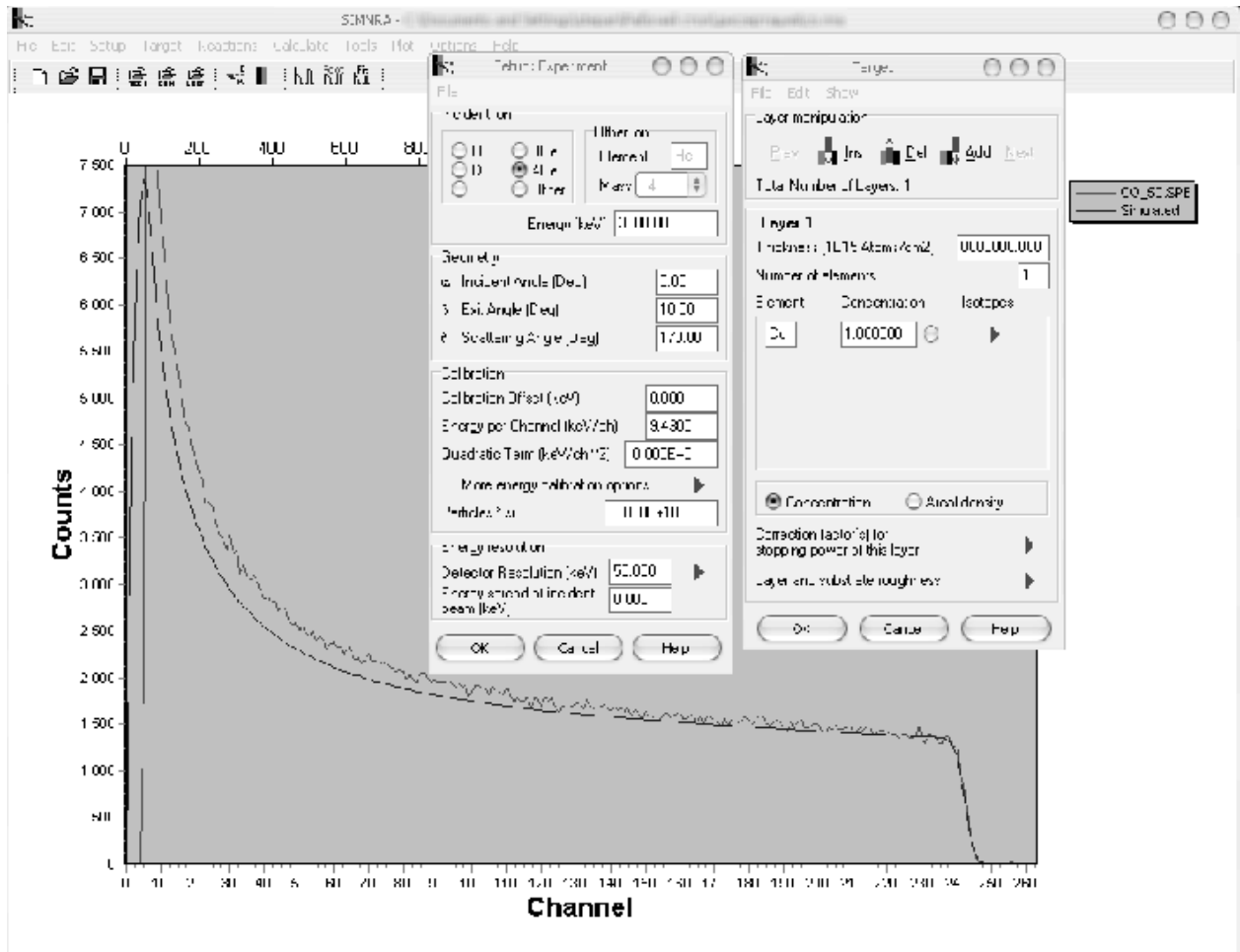


Рисунок 15 – Рабочее окно программы SIMNRA

В SIMNRA по умолчанию используется та же модель Зиглера-Берсака, что и в программе SRIM (специализированной программе для расчета тормозных потерь заряженной частицы при движении в веществе). Для расчета модельных спектров в SIMNRA также по умолчанию используется модель однократного рассеяния, однако в настройках программы можно выбрать использование двукратного и многократного приближений (следует отметить, что вместо двукратного приближения программа использует многократное приближений с числом столкновений равным 2 [64]). Различие в модельных спектрах при использовании различных приближений показано на рисунке 4 (глава 1).

2.5 Объекты исследования

Для определения сечения ЯОР, исследования околобарьерных эффектов рассеяния заряженных частиц, установления энергетической границы резерфордовского/нерезерфордовского рассеяния использовались образцы В, С, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, La, Nd, Dy, Ho, W, TaC, Ta₂O₅ с природным изотопным составом. Выбор элементов обосновывается тем, что легкие элементы, такие как В, С, входят в состав упрочняющих покрытий, а металлы являются подложкой, на которую наносится покрытие.

В работе исследовались радиационно-индуцированные процессы, протекающие на поверхности образцов стали марки Ст3, 1Х18Н10Т при облучении протонами. Выбор конструкционной углеродистой стали марки Ст3 обусловлен ее широким применением в качестве элементов сварных и несварных конструкций, в том числе и на объектах атомной промышленности. Свойства коррозионностойкой жаростойкой стали марки 1Х18Н10Т до сих пор активно изучаются, несмотря на то, что она применяется в трубопроводах первого контура ядерных реакторов и ТВЭЛах уже на протяжении полувека. В настоящей диссертации образцы данных марок стали подвергались облучению в условиях контролируемой температуры, влажности и заданной газовой среды.

Отработка методики использования ядерного обратного рассеяния для анализа поверхности на легкие элементы с применением полученных сечений ЯОР проводилась на образцах с упрочняющими покрытиями на основе бора и сплава ВК8. Вместе с этим, открывшиеся возможности метода ЯОР позволили совместно с кафедрой литейного производства и упрочняющих технологий Института материаловедения и металлургии УрФУ выявить и отработать наиболее эффективные режимы нанесения упрочняющих покрытий.

В качестве удобных материалов для изучения эффектов модификации и радиационной стойкости, протекающих радиационно-химических процессов *in situ* были выбраны полимерные пленки – лавсан (полиэтилентерефталат) и

полиэтилен. Специфические отличия радиационно-химических процессов обусловлены, в первую очередь, особенностями стадии инициирования реакции, т.е. с особенностями первичных химических активных состояний, возникающих при взаимодействии ионизирующих излучений с веществом. С развитием радиационных технологий актуальность данных материалов не утрачивается. Продолжаются исследования возможностей создания композиционных полимерных материалов путем радиационной модификации.

Выводы к главе

В главе приведено описание экспериментальных установок и программного обеспечения, использованного в данной работе. Большая часть работы проводилась на ускорителе Р7-М (модификация поверхности образцов стали и полимерных пленок, исследование состава модифицированных образцов и образцов с нанесенным покрытием, определение сечений ЯОР). Использование РФЭС и мессбауэровской спектроскопии позволило определить химическое состояние элементов, находящихся на поверхности модифицированных образцов стали. Для обработки спектров ОР, в том числе ЯОР, широко использована программа SIMNRA [10, 63].

Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СЕЧЕНИЙ ЯДЕРНОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ НЕРЕЗЕРФОРДОВСКОГО РАССЕЯНИЯ

3.1 Методика определения сечений ЯОР

Определение сечений обратного рассеяния протонов для ряда элементов таблицы Менделеева проводилось нами с использованием программы SIMNRA. Предлагаемый способ не является штатной функцией программы, но позволяет с использованием экспериментальных данных эффективно определять инструментальное сечение ЯОР, не привлекая громоздких математических моделей, описывающих процессы рассеяния ионов. Получение инструментальных сечений оправдано с точки зрения применения РОР и ЯОР как инструмента для анализа состава приповерхностных слоев различных материалов на конкретном ускорителе в определенных условиях. Полученные функции сечения используются в дальнейшем при моделировании спектров ОР для тех же энергий частиц и углов рассеяния при которых они определены.

Для проведения элементного анализа на циклотроне Р-7М нами обычно используются ионы гелия ($E \sim 3$ МэВ) и протоны ($E \sim 4,5$ и $6,6$ МэВ). Указанные значения энергии заряженных частиц приводят к необходимости работать на границе резерфордского и нерезерфордского рассеяния и существенная доля рассеянных частиц, зарегистрированных в спектре, взаимодействует с ядрами путем ЯОР. Для обработки таких спектров требуется определение функции сечения рассеяния, если таковая неизвестна для химического элемента, входящего в состав анализируемого соединения.

Следует заметить, что в результате взаимодействия высокоэнергетичных частиц с ядрами, рассеяние может происходить с одновременным возбуждением ядерных энергетических уровней [17]. Тогда частица, потерявшая дополнительную энергию на возбуждение ядра и рассеянная с поверхности может

давать вклад в энергетическую область спектра, соответствующую упругому рассеянию частиц, но из глубины толстой мишени [1]. В этом случае, если сечение неупругого рассеяния одного порядка с сечением упругого рассеяния, то определение последнего возможно только в энергетическом диапазоне от E_0 до $E_0 - E^*/2$. Если же сечение неупругого рассеяния много меньше сечения упругого рассеяния, то вклад неупруго рассеянных частиц в спектр ОР мал и им можно пренебречь при определении инструментального сечения в более широком энергетическом диапазоне. Для энергий протонов 6,6 МэВ сечения возбуждения ядерных уровней составляют не более 1% от сечений упругого рассеяния, поэтому при моделировании спектров ОР вклад неупругого рассеяния нами не учитывался.

Основой определения химического состава анализируемого слоя с использованием ПО SIMNRA являются рассчитываемые сечения POP, либо сечения ЯОР и ЯР, заложенные в программу из известных литературных источников. Зачастую эти зависимости сечений от энергии не позволяют полноценно описать экспериментальный спектр. Например, моделирование спектра для железа (Рисунок 16) с использованием $\sigma_{яор}(E)$, имеющейся в базе [15] и заложенной в программу, сопровождается существенными трудностями при описании сплошной резонансной структуры. В результате чего в модельном спектре наблюдаются значительные отличия от экспериментального.

Функции сечений ЯОР занесены в файлы двух типов: 1 – содержащие абсолютные значения $\sigma_{яор}$, 2 – содержащие относительные значения $\sigma_{яор}$ (в сравнении с σ_{pop}). При моделировании спектров ЯОР пользователь выбирает функцию сечения для данного энергетического диапазона и углов рассеяния и далее варьирует стехиометрический состав исследуемой мишени до полного совпадения экспериментального спектра с модельным.

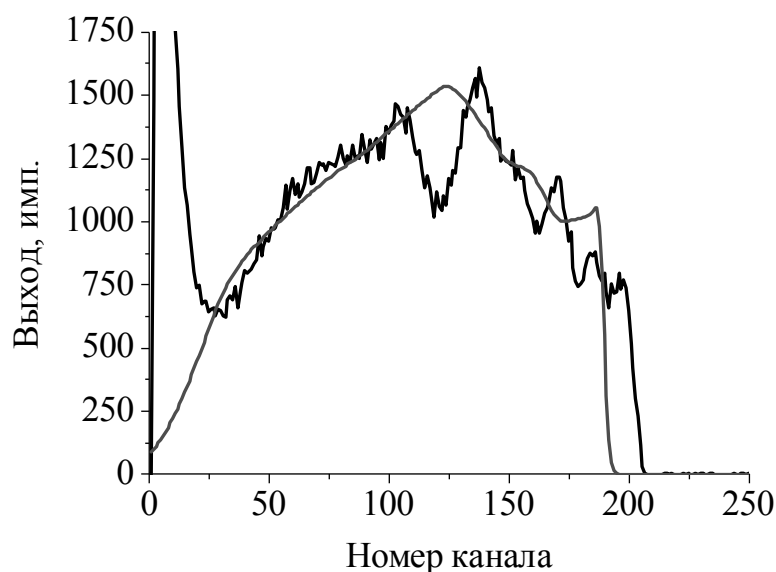


Рисунок 16 – Построение модельного спектра для образца железа с использованием имеющихся [15] сечений рассеяния

В нашем случае решалась обратная задача. Имея энергетический спектр ЯОР от материала с известным химическим составом, мы фиксируем в программе процентное содержание химических элементов, энергию частиц, угол их рассеяния и $N_0 d\Omega$, добиваемся совпадения модельного и экспериментального спектров варьированием значений сечения при различных энергиях. Тем самым получается зависимость $\sigma_{яор}$ для толстой мишени исследуемой в конкретных условиях. В используемом ПО возможность корректировки файлов, содержащих сечения ЯОР, разрешена посредством встроенной подпрограммы.

Для проверки методики нами была получена функция сечения ЯОР протонов от углерода. Такая зависимость хорошо известна из литературных данных и может служить индикатором правильности предложенной методики. Для извлечения сечения использован спектр ЯОР от двухкомпонентной мишени ТаС (Рисунок 17).

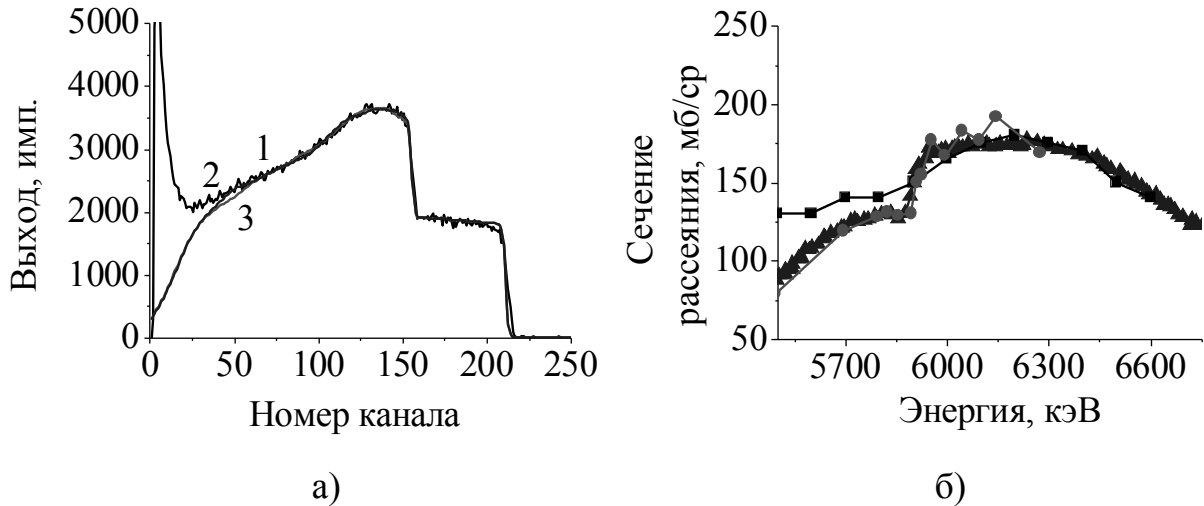


Рисунок 17 – а) Экспериментальный и модельный спектр ОР от карбида тантала:

- 1 – экспериментальный, 2 – модельный, с использованием сечений [15],
3 – модельный с использованием сечений, полученных в данной работе,

б) зависимость сечения ЯОР протонов на углероде:

■ – данная работа, ▲ – [65], ● – [66]

Полученная функция хорошо совпадает с известной [15] в диапазоне от 6 до 6,7 МэВ и несколько расходится в области от 5,5 до 5,9 МэВ, что вероятно вызвано недостаточным учетом вклада многократного и двухкратного рассеяния частиц при моделировании с использованием сечений ЯОР. В целом же сравнение результатов показывает, что методика определения функции сечения работает корректно.

3.2 Определение сечений ЯОР

Для определения функции сечения $\sigma_{яор}(E_p)$ нами снимался спектр ОР от образцов, содержащих химический элемент (Рисунок 18), для которого необходимо было получить зависимость сечения рассеяния от энергии. Толщина образцов была большей чем пробег протонов с $E_0=6,6$ МэВ в веществе.

Поясним на примере образца карбонильного железа. Измеренный спектр ОР загружался в программу SIMNRA, после этого значения θ , E_0 , $N_0 d\Omega$ и химический состав мишени фиксировались. Далее создавался файл в установленном формате,

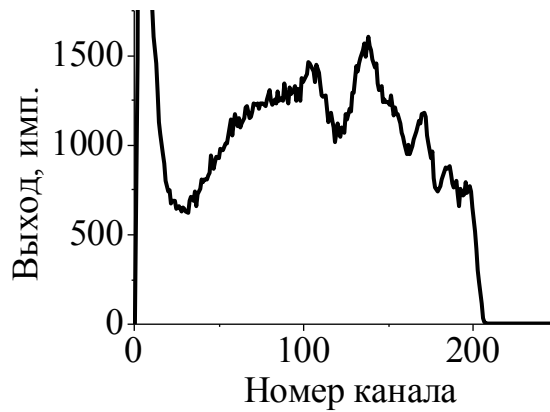


Рисунок 18 – Спектр ОР протонов от железа

в котором в пошаговом режиме вносились значения $\sigma_{\text{яор}}$ для различных значений энергии, начиная с E_0 . На каждом шаге моделировался расчетный спектр с использованием введенных данных, до тех пор, пока не происходило его полное совпадение с экспериментальным в заданном энергетическом интервале. При отсутствии совпадения менялся шаг изменения энергии и процедура повторялась заново. Изменение шага по энергии позволяло учесть интенсивную резонансную структуру спектра (Рисунок 19).

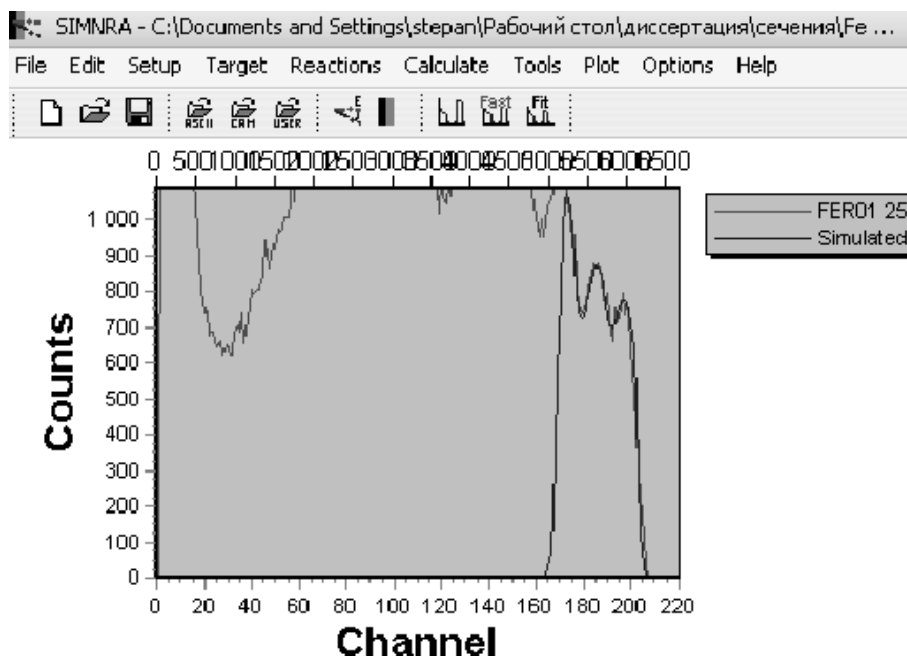


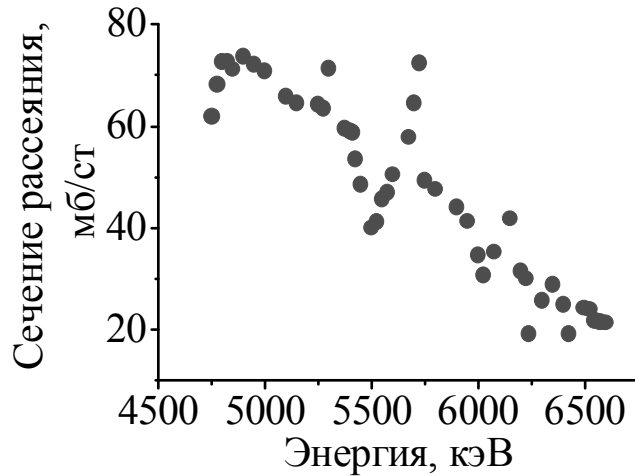
Рисунок 19 – Один из этапов определения $\sigma_{\text{яор}}$

Часть файла данных со значениями сечений рассеяния и полученная зависимость сечения ЯОР протонов на железе показана на рисунке 20. В первой

колонке содержится значение энергии, в третьей – соответствующее значение сечения рассеяния.

6200,	0,	31.4,	0
6225,	0,	30.0,	0
6238,	0,	19.1,	0
6300,	0,	25.7,	0
6350,	0,	28.8,	0
6400,	0,	24.9,	0
6425,	0,	19.1,	0
6500,	0,	24.2,	0
6525,	0,	24.0,	0
6550,	0,	21.6,	0
6575,	0,	21.5,	0
6600,	0,	21.3,	0
EndData:			

а)



б)

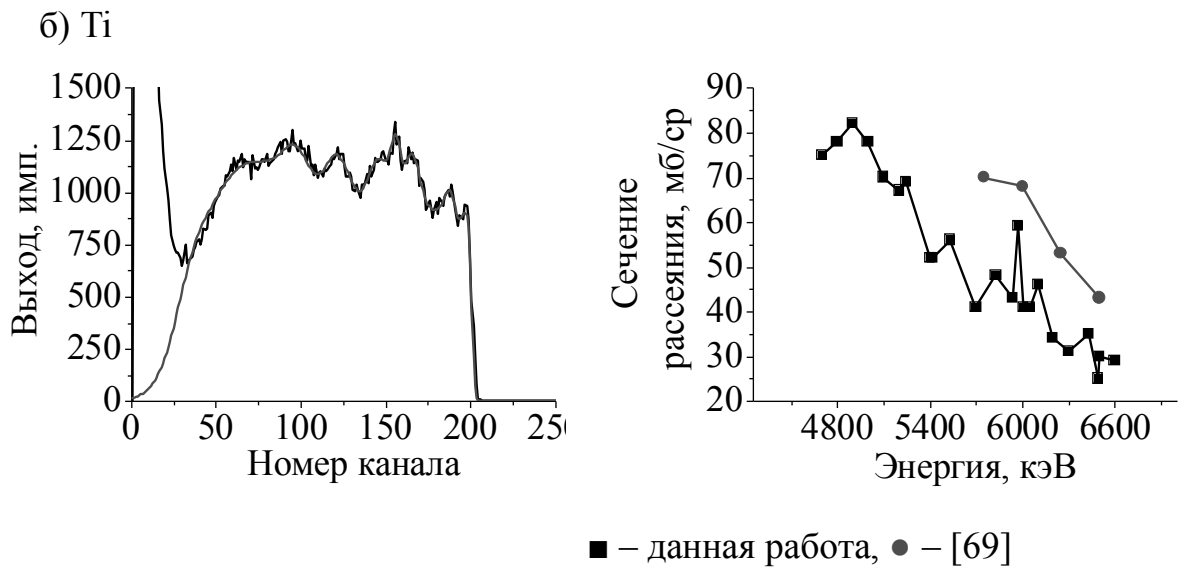
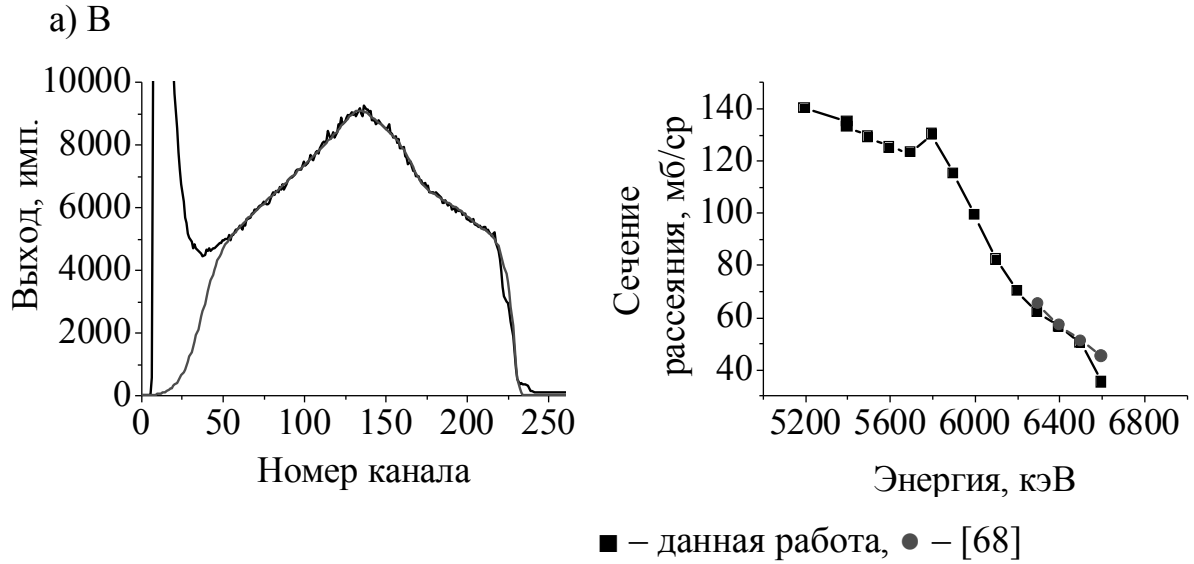
Рисунок 20 – а) таблица данных, содержащаяся в файле; б) $\sigma_{яор}(E_p)$ на основе полученных данных

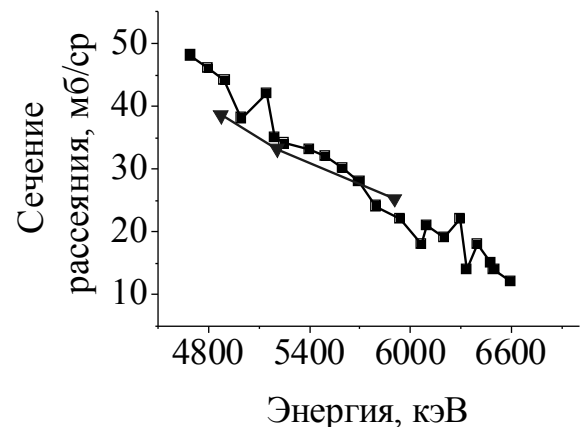
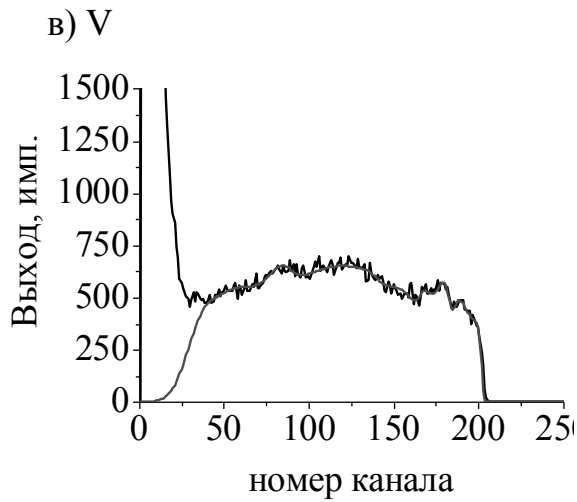
На рисунке 21 (д) показана энергетическая зависимость сечений рассеяния протонов, рассмотренная в примере выше, в сравнении с зависимостью, полученной ранее [67] для железа, снятой с шагом по энергии $\sim 400-600$ кэВ. Видно, что найденная функция сечений хорошо согласуется с известной зависимостью. Также сравнение двух зависимостей показывает, что уменьшение шага по энергии позволило описать дополнительную резонансную структуру в области 6 и 5,5-5,6 МэВ.

Таким образом, окончательно сформированная функция $\sigma_{яор}(E_p)$ для железа позволяет полностью описать экспериментальный спектр от железосодержащего образца произвольного состава.

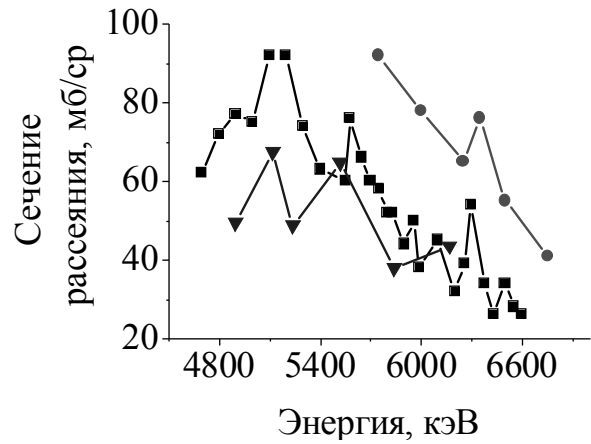
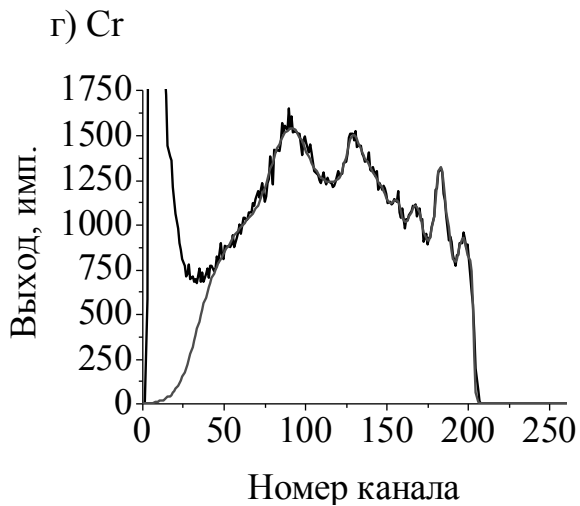
Для определения сечений рассеяния были сняты спектры ОР от образцов с природным изотопным составом. Определение $N_0 d\Omega$ проводили по спектрам ОР от углерода и вольфрама, как и в случае рассмотренного выше определения сечений рассеяния на железе.

На рисунке 21 представлены результаты моделирования спектров ЯОР для В, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn и полученные функции сечения ЯОР протонов с $E_0=6,6$ МэВ в сравнении с известными данными. В Приложении 1 результаты представлены в табличном виде.

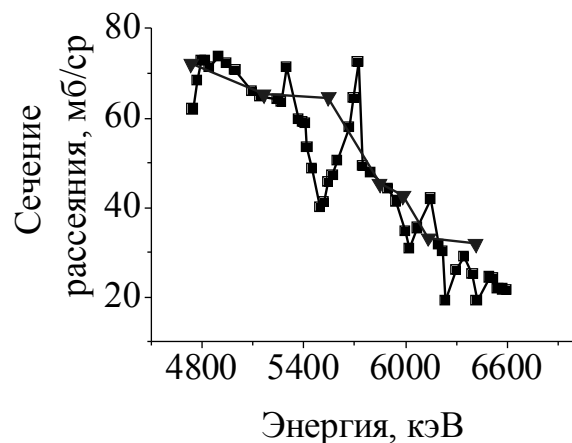
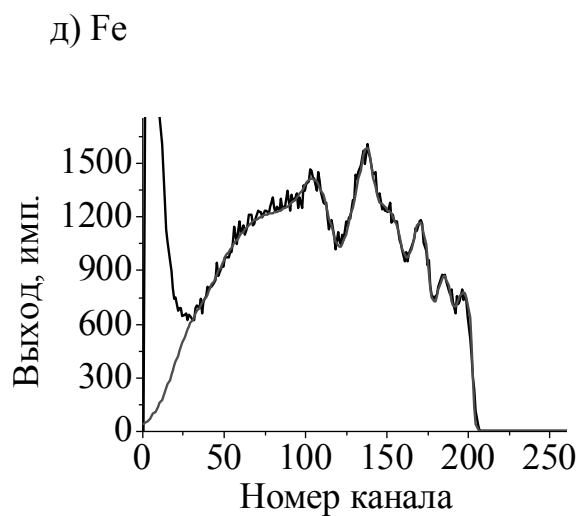




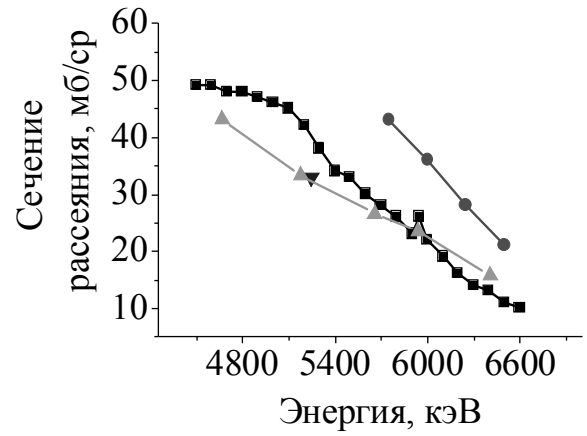
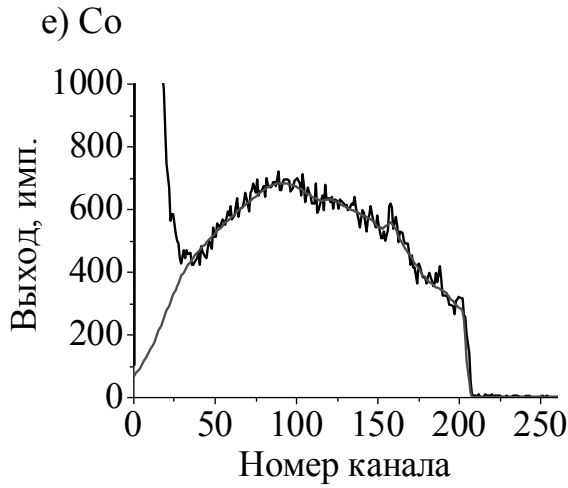
■ – данная работа, ▼ – [67]



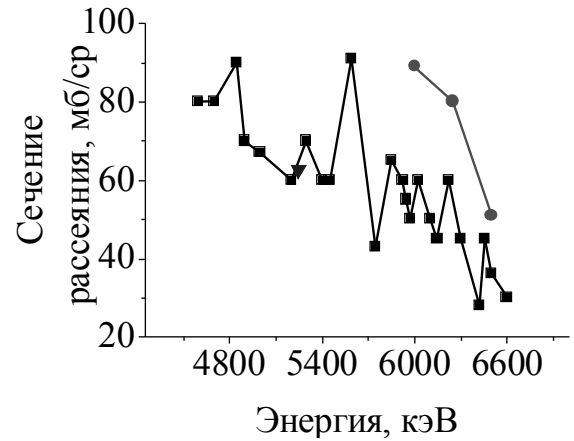
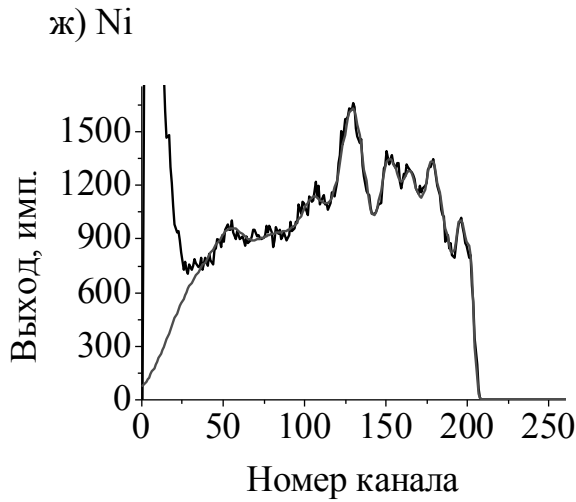
■ – данная работа, ▼ – [67], ● – [69]



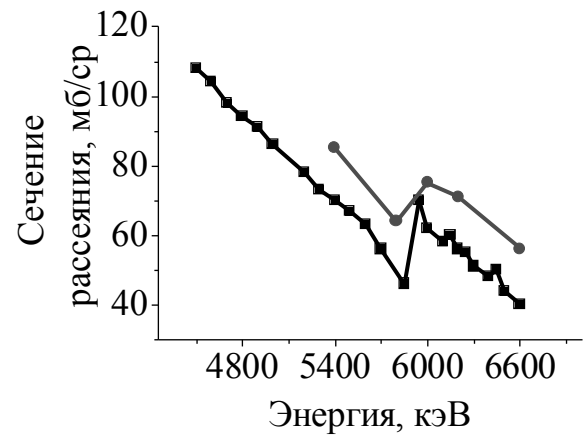
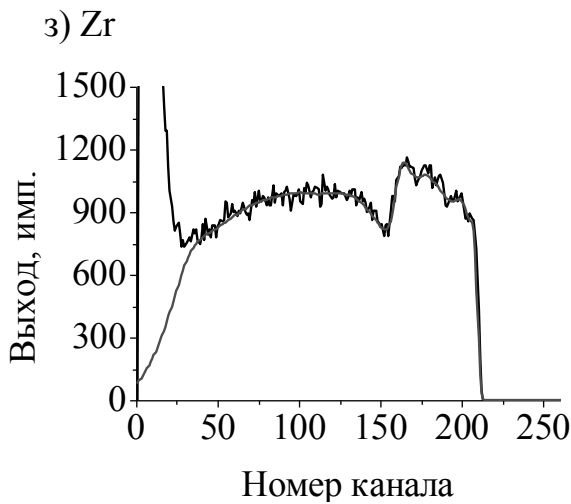
■ – данная работа, ▼ – [67]



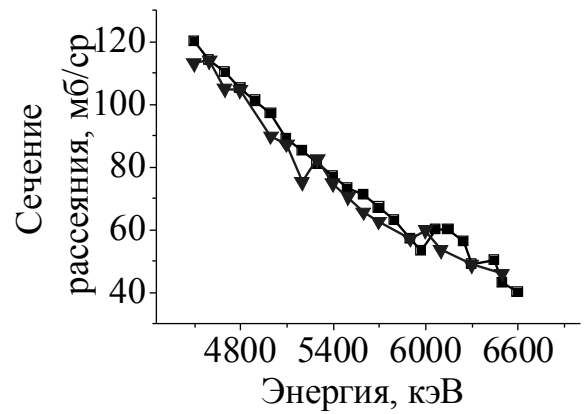
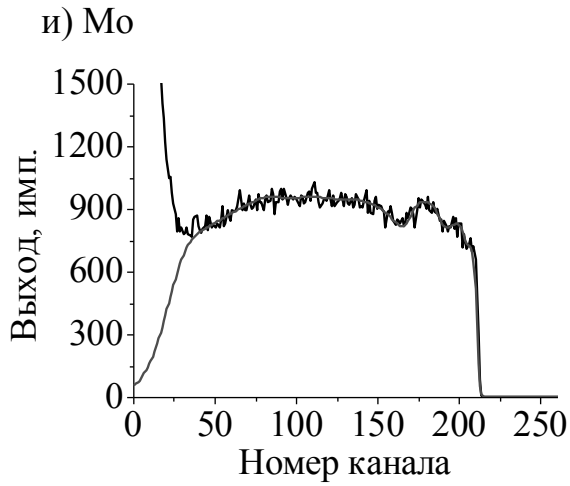
■ – данная работа, ● – [69], ▼ – [70], ▲ – [67]



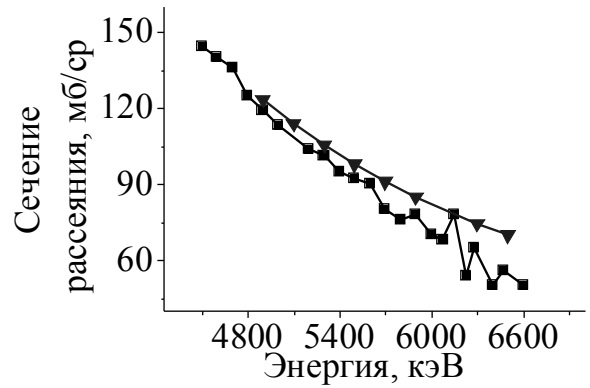
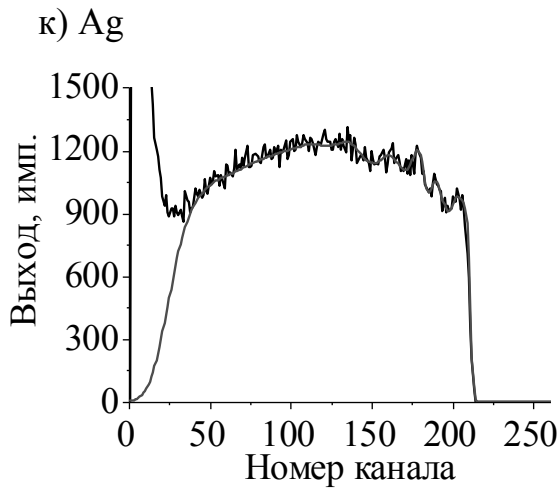
■ – данная работа, ▼ – [70], ● – [69]



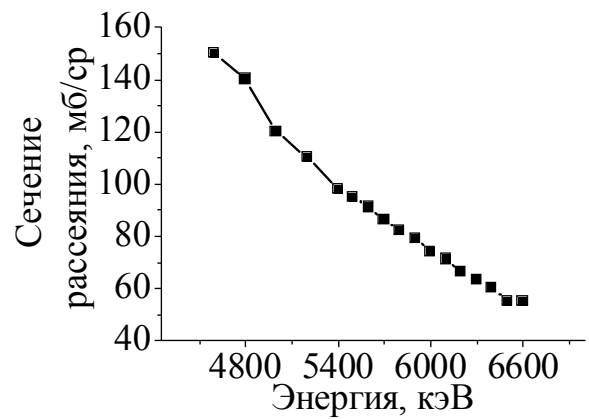
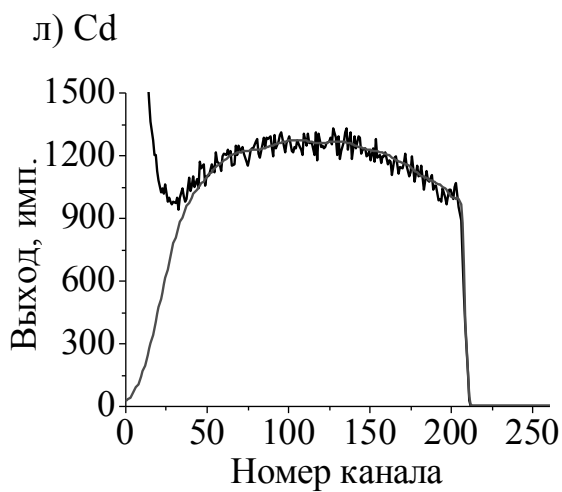
■ – данная работа, ● – [69]



■ – данная работа, ▼ – [16]

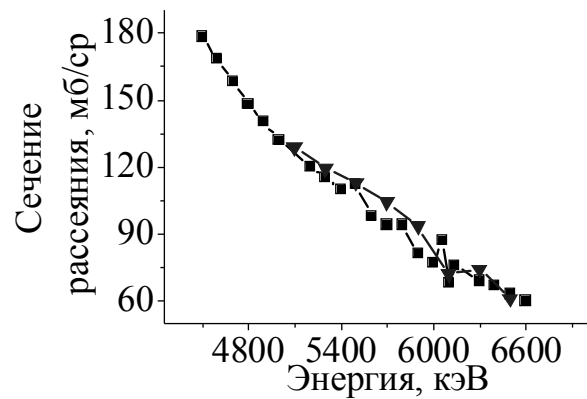
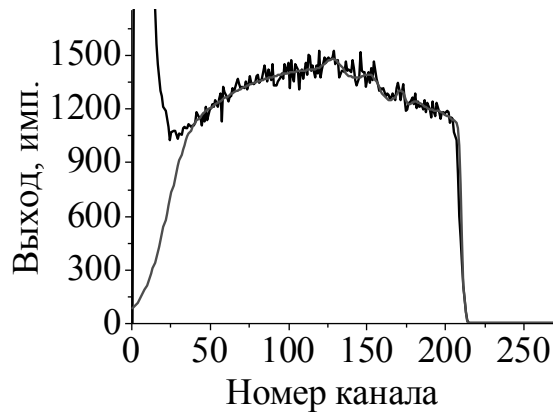


■ – данная работа, ▼ – [16]



■ – данная работа

м) Sn



■ – данная работа, ▼ – [16]

Рисунок 21 – Моделирование спектров ЯОР протонов ($E_p=6,6$ МэВ) для различных материалов и полученные функции сечения в сравнении с известными данными

Сечения ядерного обратного рассеяния протонов ($E_p=6,6$ МэВ) на кислороде определялись с использованием двухкомпонентной мишени – аттестованном образце Ta_2O_5 (Рисунок 22).

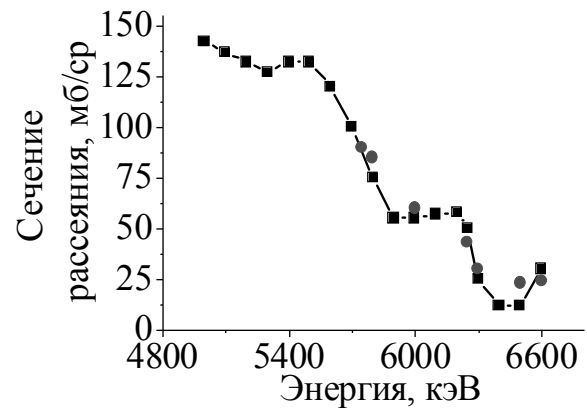
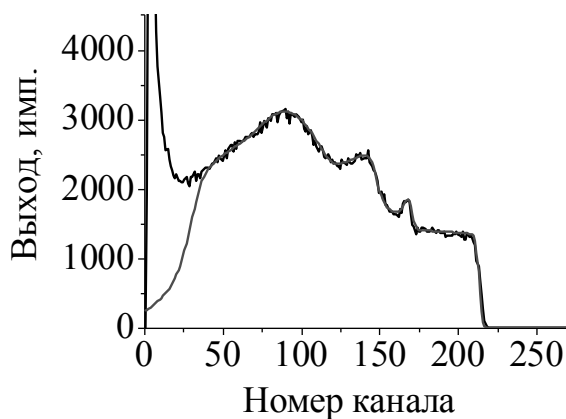


Рисунок 22 – Моделирование спектра ЯОР протонов ($E_p=6,6$ МэВ) от образца Ta_2O_5 и полученная функция сечения (■) в сравнении с [69] (●)

С целью последующего использования нами также были определены сечения рассеяния протонов $E_p=4,5$ МэВ на боре и железе. На рисунках 23, 24 приведены зависимости сечений рассеяния протонов от энергии на боре и железе.

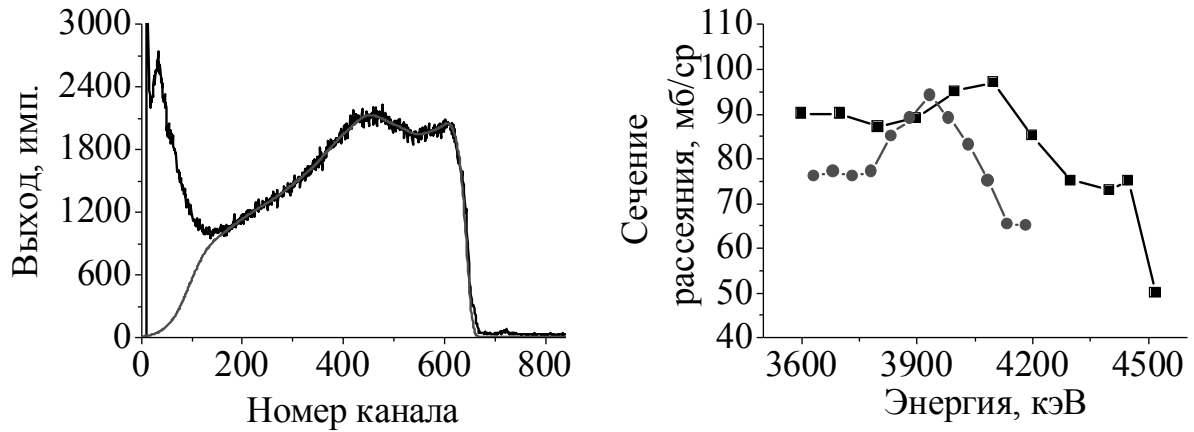


Рисунок 23 – Моделирование спектра ЯОР протонов ($E_p=4,5$ МэВ) и полученная функция сечения (■) в сравнении с известными данными [71] для бора-11 (●)

Как и для энергии $E_p=6,6$ МэВ, при $E_p=4,5$ МэВ в спектре ОР железа наблюдаются обширные резонансы. Таким образом, снижение энергии протонов до энергии 4,5 МэВ не позволяет перейти к РОР при исследовании железосодержащих образцов, и работать приходится с более сложными спектрами ядерного обратного рассеяния.

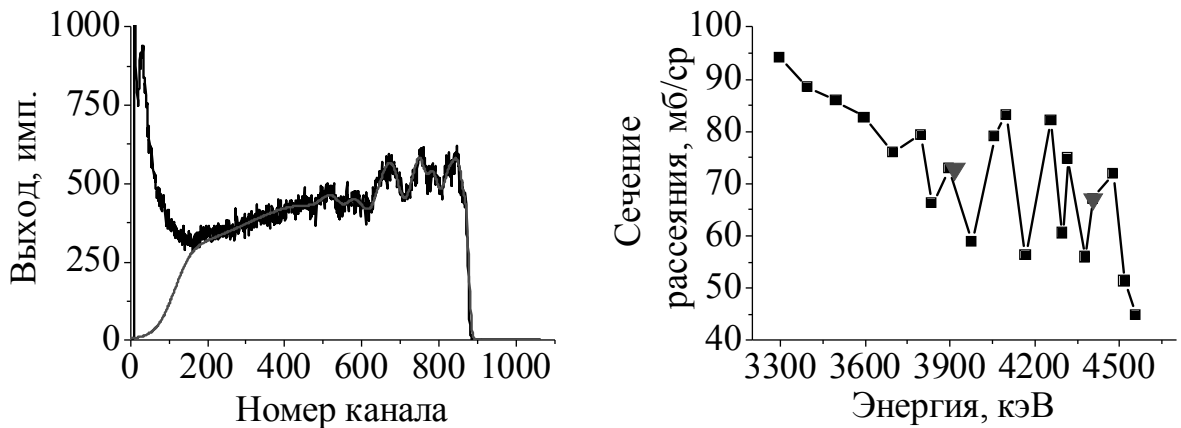


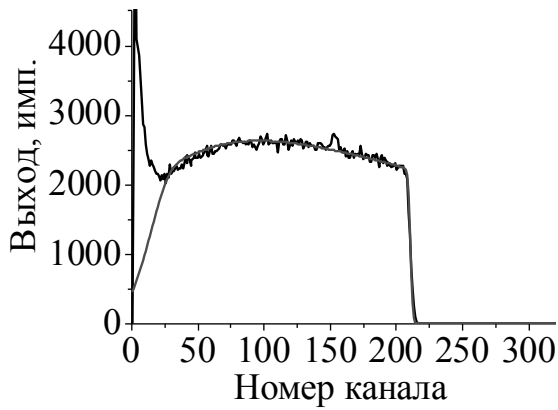
Рисунок 24 – Моделирование спектра ЯОР протонов ($E_p=4,5$ МэВ) для железа и функция сечения (■) в сравнении с [67] (▼)

3.3 Исследование границы резерфордского и ядерного рассеяния

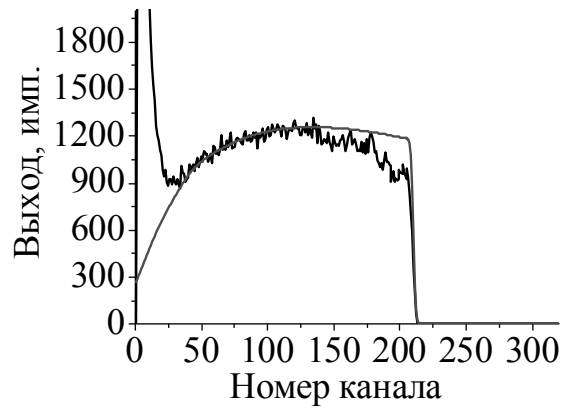
Анализ спектров ОР высокоэнергетичных протонов от толстых образцов естественного изотопного состава показывает, что в их структуре обычно имеется две характерные области. Первая – соответствует рассеянию частиц от приповерхностных слоев и имеет резонансную структуру. Это обусловлено тем, что энергия заряженной частицы, двигающейся в мишени, остается большей, либо близкой к значению энергии кулоновского барьера V_k , взаимодействие определяется нерезерфордским 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 резерфордским сечением (Рисунок 25).

Это обстоятельство позволило нам предложить достаточно простой метод определения энергетической границы резерфордского рассеяния из энергетических спектров обратного рассеяния тяжелых заряженных частиц от толстых мишеней.

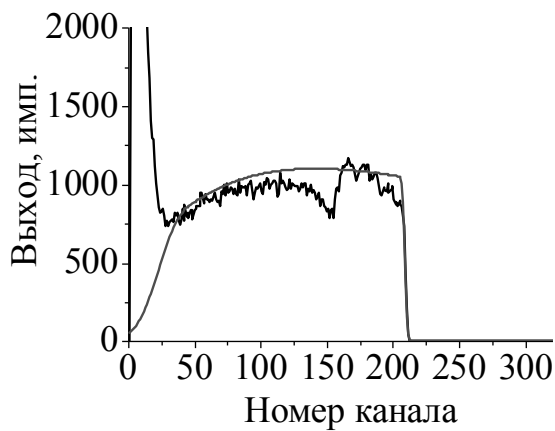
На рисунке 25 представлены экспериментальные и расчетные (в предположении резерфордского рассеяния) спектры обратного рассеяния протонов с начальной энергией 6,6 МэВ на железе, цирконии, серебре и лантане. Из тяжелых элементов, на которых при данной энергии протонов наблюдается резерфордское рассеяние, лантан обладает наименьшим Z . В спектрах обратного рассеяния на серебре и цирконии появляется резонансная структура, характерная для ЯОР, при этом сохраняется и область, формируемая при резерфордском обратном рассеянии. На железе ядерное обратное рассеяние реализуется в полном объеме.



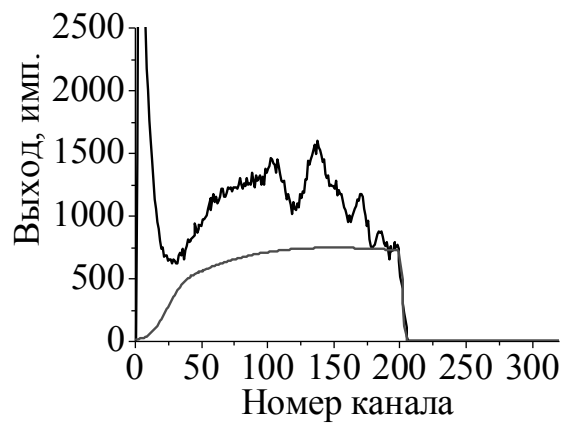
а) La



б) Ag



в) Zr



г) Fe

Рисунок 25 – Спектры ОР от различных элементов при $E_p=6,6$ МэВ. Показан экспериментальный и модельный спектр в предположении резерфордского рассеяния

Измерения, проведенные при энергии 6,6 МэВ, позволили определить границу перехода от РОР к ЯОР для серебра и циркония. Конструктивные особенности циклотрона Р-7М позволили без серьезных изменений в режиме работы ускорителя снизить энергию протонов до 4,5 МэВ. Измерения при этой энергии показали, что рассеяние на серебре и цирконии описываются резерфордской закономерностью (Рисунок 26), для железа такое снижение энергии оказалось недостаточным для определения границы резерфордского и нерезерфордского обратного рассеяния.

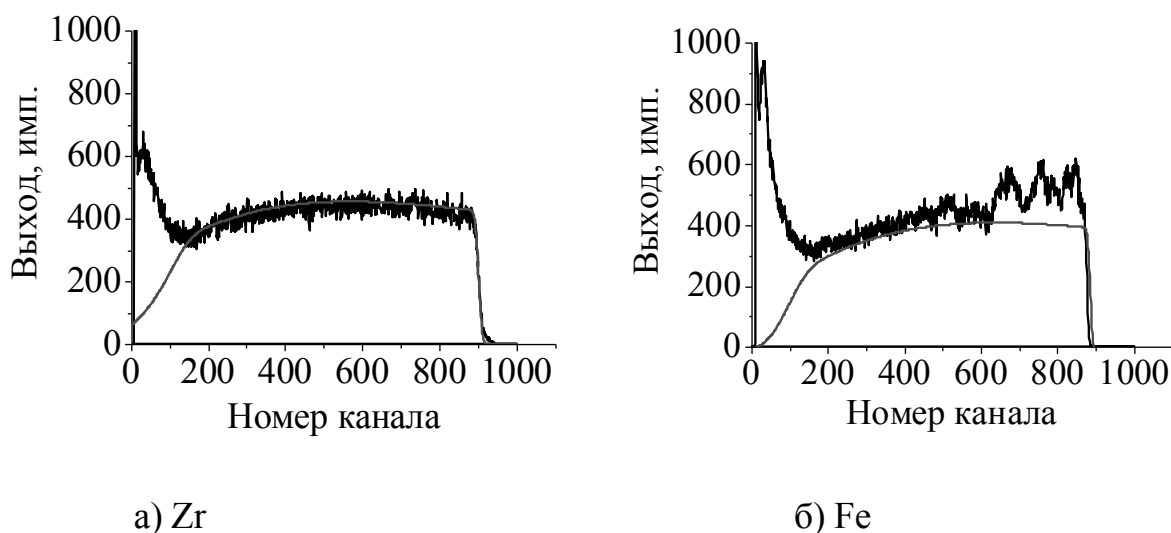
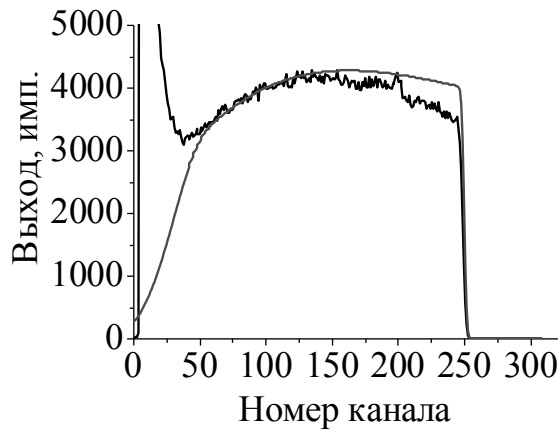
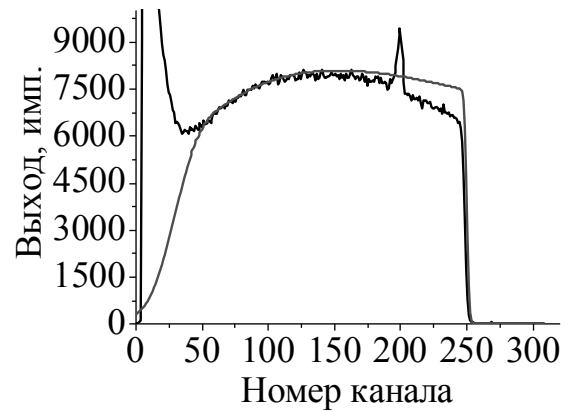


Рисунок 26 – Спектры ОР от различных элементов при $E_p=4,5$ МэВ. Показан экспериментальный и модельный в предположении резерфордского рассеяния.

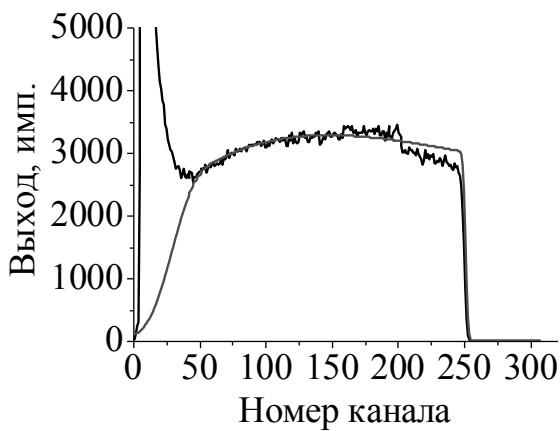
Аналогичные измерения при энергии протонов 7,5 МэВ были проведены Востриковым В.Г. в НИИ ядерной физики МГУ. Измерения проведены для группы редкоземельных элементов, кулоновский барьер у которых ожидался вблизи 7 МэВ. Поскольку эти элементы окисляются, полировка образцов проводилась непосредственно перед установкой в исследовательскую камеру. Тем не менее, пик в районе 200 канала в спектрах указывает на присутствие незначительного количества кислорода на поверхности ($\sim 10^{16}$ см⁻²). Высокая чувствительность к кислороду является следствием аномально высокого сечения рассеяния протонов на кислороде вблизи 7,5 МэВ (~ 200 мбарн). Этот факт не позволяет нам связывать увеличение выхода рассеяния после 160 канала и до кислородного пика на диспрозии и гольмии (Рисунок 27) с переходом к ядерному обратному рассеянию. Для того, чтобы исключить влияние фактора окисления на энергетические спектры рассеяния необходимо создать условия для очистки поверхности образцов непосредственно в вакуумном объеме исследовательской камеры. Дефицит машинного времени не позволили нам это сделать.



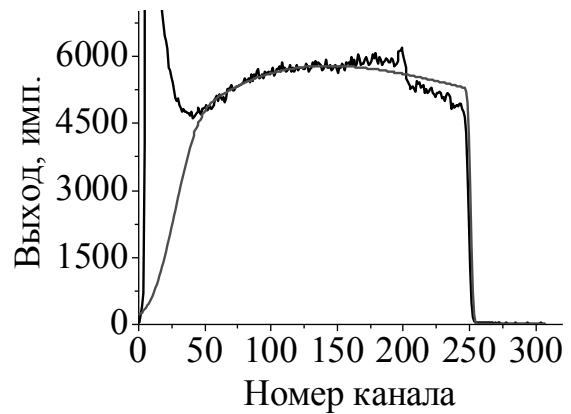
а) La



б) Nd



в) Dy



г) Ho

Рисунок 27 – Спектры ОР от различных элементов при $E_p=7,5$ МэВ. Показан экспериментальный и модельный спектр в предположении резерфордского рассеяния

Как отмечено выше, вопросам определения величины кулоновского барьера уделялось много внимания как теоретиками, так и экспериментаторами. Оценочная формула для величины кулоновского барьера (11) без особых комментариев присутствует во всех учебниках по ядерной физике, в том числе и в наиболее известном в России «Экспериментальной ядерной физике» [17], хотя получаемые значения отличаются от экспериментальных до 2х раз. В Таблице 2 приведены полученные нами значения границы резерфордского и нерезерфордского обратного рассеяния для некоторых элементов при взаимодействии с протонами, и значения кулоновского барьера, рассчитанные

Таблица 2 Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР

Элемент	Z	Кулоновский барьер, МэВ			Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР (эксперимент), МэВ
		Мухин, (7)	Бозоян (8,9)	Nurmela, [16]	
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

нами по оценочной формуле (11), по Бозояну (12) [21], а также по эмпирической формуле, полученной финнами [16]. Разумеется, мы не претендуем на установление значения кулоновского барьера, наши данные указывают прежде всего на отклонение от закономерностей Резерфордского рассеяния, которое необходимо учитывать при планировании и обработке результатов анализа с использованием пучка заряженных частиц.

Рисунок 28 наглядно демонстрирует возможности теоретических расчетов и

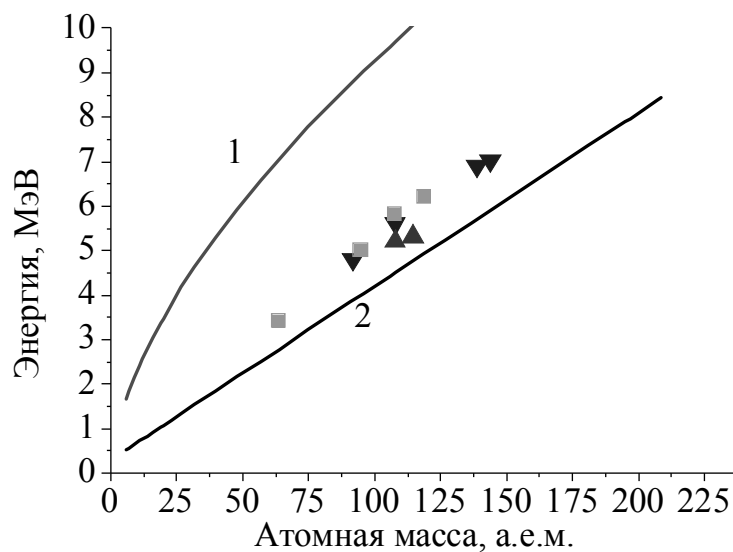


Рисунок 28 – Энергетическая граница перехода РОР/ЯОР для протонов: 1 – [17],

2 – [21], ▼ – данная работа, ■ – [16], ▲ – [72]

ограниченность доступных экспериментальных данных. Наши результаты имеют хорошее согласие с литературными. Видно, что экспериментально определенное значение границы РОР и ЯОР для некоторых элементов лежит чуть выше, чем расчетное значение по формуле (13) и значительно ниже кривой, рассчитанной по (12).

Таким образом нами продемонстрирована возможность определения энергетической границы перехода от резерфордовского к ядерному обратному рассеянию из энергетических спектров обратного рассеяния протонов от толстых мишеней.

Выводы к главе

1. Разработана методика и определены инструментальные сечения из спектров ОР с использованием специализированного ПО. Измерены спектры от толстых мишеней В, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn и получены функции сечений $\sigma_{яор}(E)$ в энергетическом диапазоне 4,5-6,6 МэВ для угла 160° .

2. Предложена методика и экспериментально определены энергетические границы резерфордовского и ядерного обратного рассеяния по спектрам от толстых мишеней для Zr, Ag, La, Nd при рассеянии протонов с $E_p=4,5-7,5$ МэВ.

3. Найденные сечения ЯОР позволили исследовать приповерхностные слои упрочняющих покрытий пучком заряженных частиц и установить оптимальные режимы нанесения покрытий.

Глава 4. ПРИМЕНЕНИЕ ПУЧКОВЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Динамика протекания коррозионных процессов в конструкционных материалах (сталь, нержавеющая сталь, циркониевые сплавы и др.) существенно зависит от присутствия потоков ионизирующих излучений. Модификация поверхности при этом происходит двумя путями: во-первых это радиационное дефектообразование, способствующее появлению и накоплению мелких и крупных дефектов; во-вторых, радиационно-химические процессы, приводящее к образованию химических соединений, мигрирующих по каналам дефектных структур вглубь материалов.

Исследование таких процессов в материалах, используемых в реакторостроении и хранении радиоактивных отходов (РАО) актуально и в настоящее время, а применение ускоренных заряженных частиц в сочетании с задаваемыми характеристиками окружающей среды (влажность, давление, температура, химически агрессивные компоненты и т.д.) позволяет имитировать интенсивные условия эксплуатации и получать сведения о химическом составе и динамике его изменения на поверхности и в глубине.

4.1 Исследование радиационно-стимулированной атмосферной коррозии

Для исследования нами была выбрана сталь Ст3 (С 0,15%, Si 0,1%, Mn 0,5%, Ni, Cu, Cr, S, P < 0,1%, Fe ~99%). Данный выбор обусловлен ее широким применением в качестве конструкционного материала, используемого в атомной промышленности, в частности, при изготовлении контейнеров для хранения РАО. Отшлифованные и отполированные образцы стали Ст3 размером 20x30x1 мм закреплялись на штоке внутри камеры облучения непосредственно около выходного окна. Для имитации воздействия гамма-излучения облучение проводили на циклотроне протонами с энергией 5,7 МэВ. Плотности тока

составили 10, 100, 1000 нА/см². Относительную влажность в камере контролировали вблизи образца прибором ИВТМ-7 с точностью $\pm 2\%$. Зависимость коррозионных процессов от тока пучка изучали при 30% влажности, а зависимость коррозии от уровня влажности исследовали при 20, 60 и 99%. Температура образцов в процессе облучения составляла $\sim 50^\circ\text{C}$.

Степень коррозионных повреждений на поверхности образца оценивалась по содержанию кислорода и водорода, измеренных методами РОР и ЯО соответственно. В качестве анализирующих частиц нами были использованы ионы гелия с энергией 3 МэВ. Углы установки детектора для измерения спектров РОР – 135° , ЯО – 30° , а угол между направлением пучка и нормали к поверхности образца составлял 70° . При снятии спектров ЯО перед детектором устанавливался поглотитель из лавсановой пленки ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$) толщиной 20 мкм для отсека рассеянных частиц анализирующего пучка. В качестве эталонной мишени для определения содержания водорода в исследуемом материале также использовалась лавсановая пленка.

Нами установлено [73], что в результате облучения образцов в атмосфере на их поверхности формируются две визуально различимые области – в месте контакта пучка заряженных частиц с поверхностью образца и в верхней области образца в виде «факела» с углом раскрытия $\sim 15^\circ$. При этом в «факеле» коррозионные явления выражены ярче (Рисунок 29). Этот факт указывает на то, что основную роль в интенсификации процессов коррозии на данном этапе играет не модификация поверхности пучком протонов, а взаимодействие продуктов радиолиза атмосферы камеры с поверхностью стали. Продукты радиолиза, нагреваясь в месте контакта пучка заряженных частиц с поверхностью, поднимаются вверх, формируя «факел».

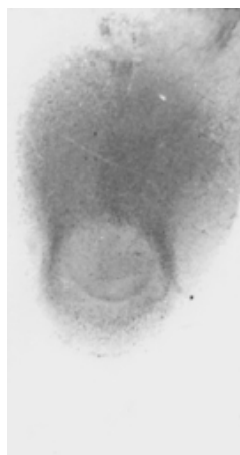


Рисунок 29 – Облученный образец

На Рисунке 30 представлены спектры РОР ионов He^+ , рассеянных от поверхности образцов. Установлено, что при плотностях тока пучка протонов 100 и 1000 нА содержание кислорода незначительно отличается от содержания кислорода в исходном (необлученном) образце. При этом поверхность образцов визуально не отличается от исходной. Подобный эффект мы объясняем тем, что при нагреве образца током указанной плотности с его поверхности испаряется пленка связанной воды. По современным представлениям о процессе коррозии [74], кислород, а также образующиеся при радиолизе воздуха активные соединения и радикалы типа O_3 , H_2O_2 , O_2 , участвуют в коррозионном процессе в том случае, если они растворены в слое воды на поверхности железа. Отсутствие воды в сильной степени тормозит процесс коррозии. Спектр РОР образцов, облученных при плотности тока 10 нА/см^2 , существенно отличается по выходу ионов He^+ , рассеянных от железа. Это обусловлено значительным увеличением содержания кислорода в образце (Рисунок 31). Поэтому в дальнейшем, облучение мы проводили при плотности тока протонов 10 нА/см^2 .

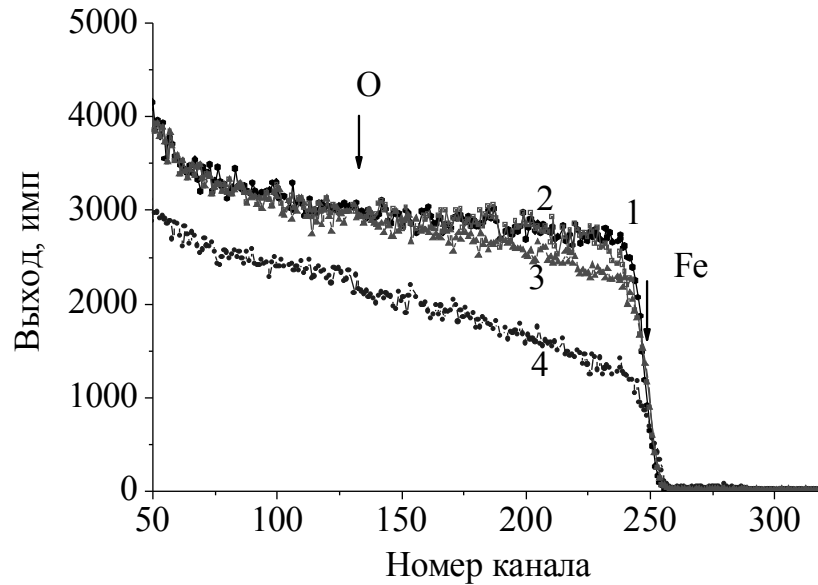


Рисунок 30 – Энергетические спектры РОР ионов гелия, рассеянных:
 1 – от исходного образца; 2, 3, 4 – после облучения в атмосфере протонами
 5,7 МэВ с плотностью тока 1000, 100, 10 нА/см² соответственно

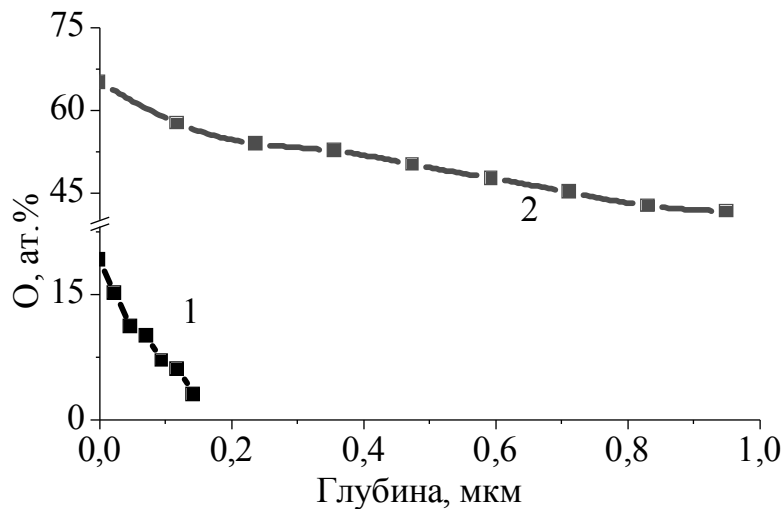


Рисунок 31 – Содержание кислорода на поверхности:
 1 – необлученной, 2 – облученной, со следами коррозии

Для идентификации химического состава формируемой поверхности также потребовалось определять содержание водорода. Для этого методом ядер отдачи были получены спектры ЯО (Рисунок 32) и определено содержание водорода по глубине (Рисунок 33). Вкладом в концентрацию водорода, имплантируемого

пучком протонов, можно пренебречь, так как он составляет примерно 10^{-6} ат.% при флюенсе 10^{14} см $^{-2}$.

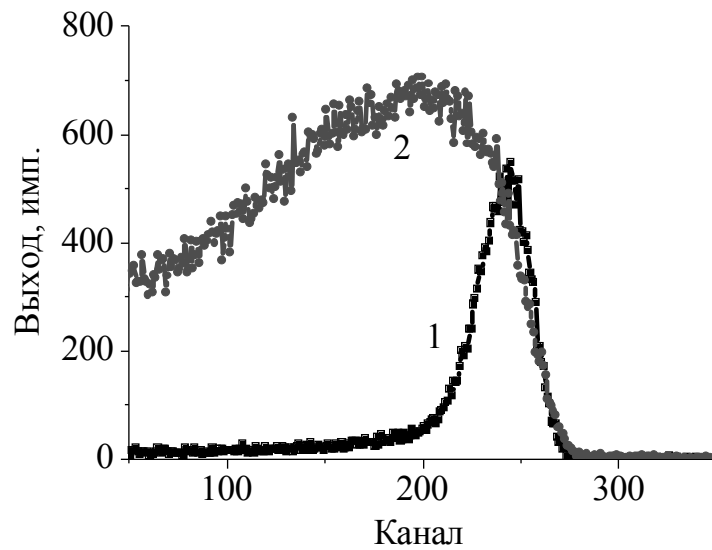


Рисунок 32 – Энергетический спектр протонов отдачи:

1 – исходный образец , 2 – корродированная область

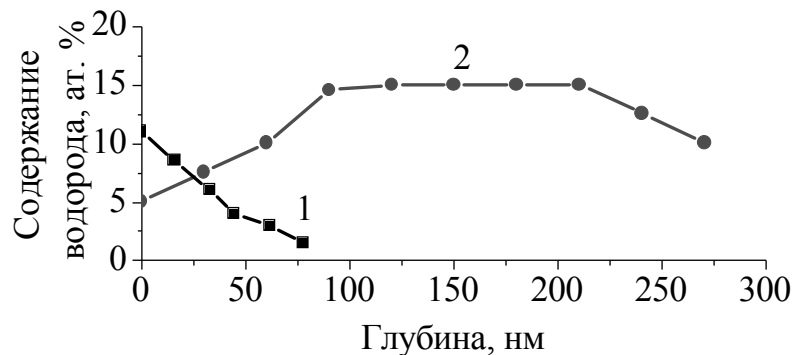


Рисунок 33 – Содержание водорода в:

1 – исходном образце , 2 – корродированной области

Сопоставление содержания кислорода и водорода в облученной поверхности показывает, что стехиометрия предполагаемого соединения отлична от $\text{Fe}(\text{OH})_3$, образующегося при обычной атмосферной коррозии. Этот результат ожидаем, так как при облучении коррозия происходит в результате воздействия продуктов радиолиза влажного воздуха, в которых присутствуют указанные выше радикалы. Поэтому различная влажность окружающей среды существенно влияет на интенсивность радиационно-коррозионных процессов [36] за счет

интенсивного образования химически активных радикалов при облучении и их интенсивного взаимодействия с облучаемой поверхностью.

На Рисунке 34 приведены снимки поверхности образцов, облученных при различных значениях влажности. Флюенс 10^{15} см^{-2} , время облучения 4 часа. На облученных образцах проявляются визуально различимые области попадания пучка (т. 1.2, 2.2 и 3.2) и взаимодействия газообразных продуктов радиолиза с образцом (т.1.1, 2.1 и 3.1).

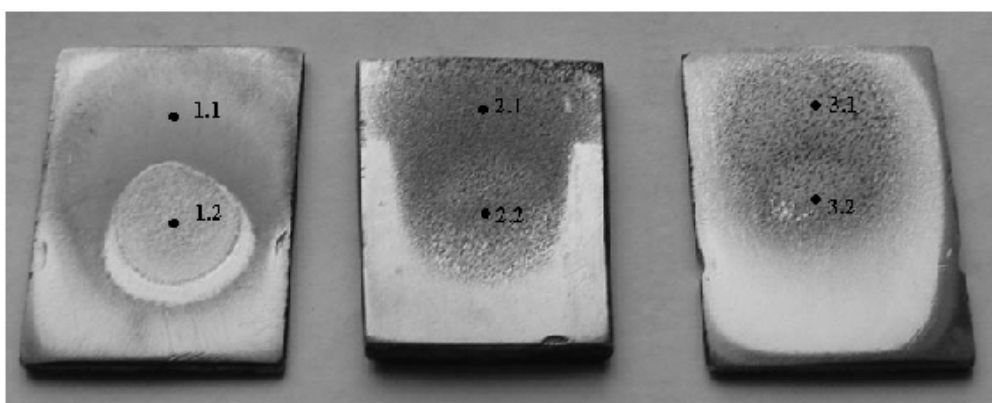


Рисунок 34 – Образцы, облученные при влажности: 1) 20%, 2) 60%, 3) 99%

На Рисунках 35-37 представлены экспериментальные и модельные спектры РОР от различных областей облученных образцов. Анализ спектров показывает снижение выхода ионов гелия, рассеянных от железа, свидетельствующее об уменьшении концентрации атомов железа на поверхности. Вместе с этим наблюдается увеличение содержания кислорода. В большей степени данная ситуация характерна для области образца, взаимодействовавшей с продуктами радиолиза.

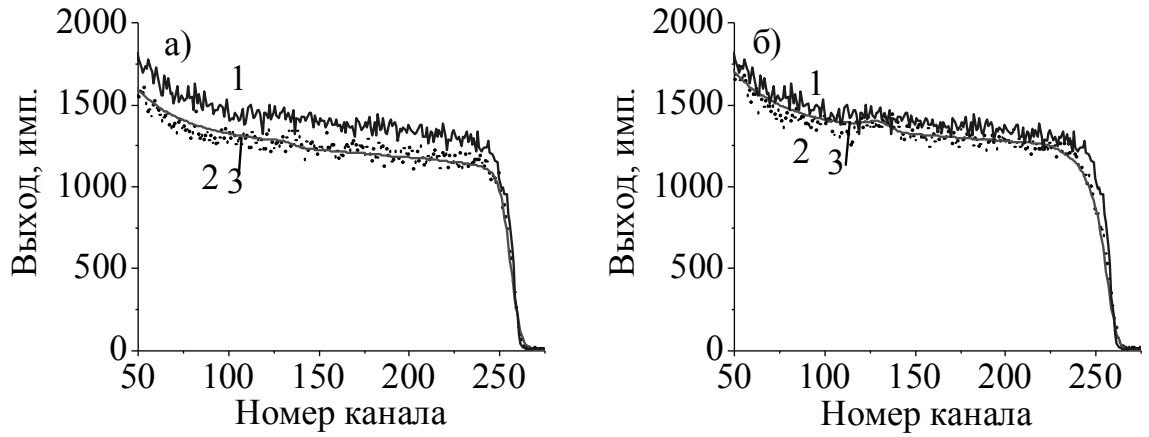


Рисунок 35 – Спектры РОР от образца, облученного при 20% влажности:
 1 – исходная поверхность, 2 – после облучения, 3 – модельный спектр;
 а – область взаимодействия продуктов радиолиза с поверхностью,
 б – область попадания пучка

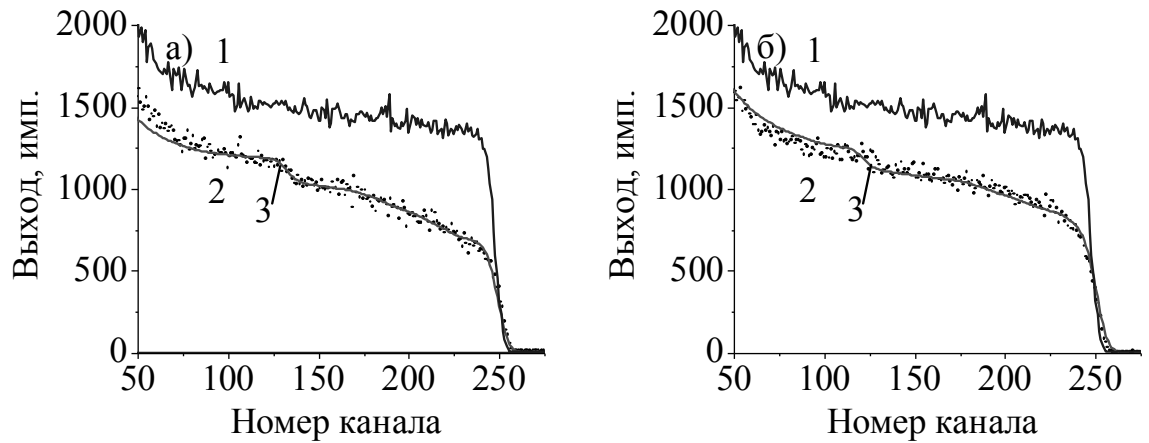


Рисунок 36 – Спектры РОР от образца, облученного при 60% влажности:
 1 – исходная поверхность, 2 – после облучения, 3 – модельный спектр;
 а – область взаимодействия продуктов радиолиза с поверхностью,
 б – область попадания пучка

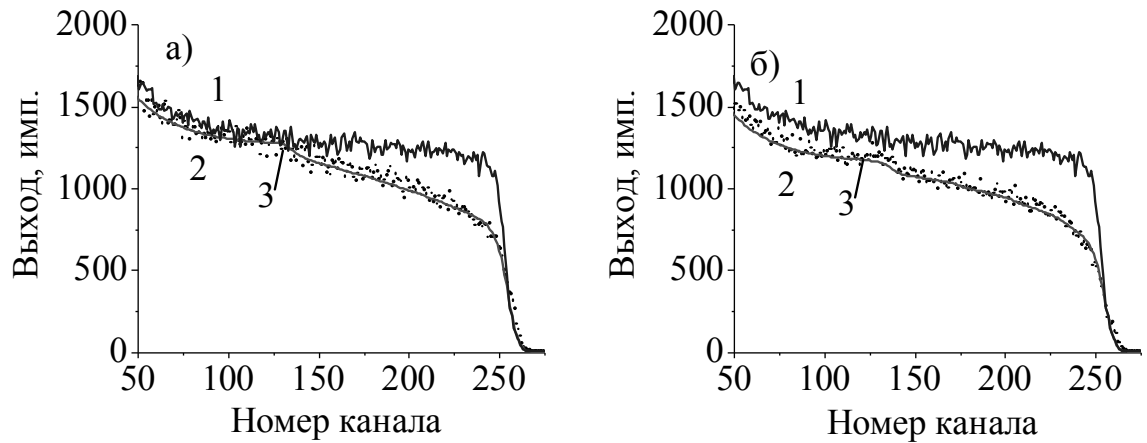


Рисунок 37 – Спектры ROP от образца, облученного при 99% влажности:

1 – исходная поверхность, 2 – после облучения, 3 – модельный спектр;

а – область взаимодействия продуктов радиолиза с поверхностью,

б – область попадания пучка

Рассмотренные экспериментальные спектры ROP позволил нам получить распределение атомов кислорода по глубине образцов, облученных протонами при трех значениях влажности (Рисунки 38, 39).

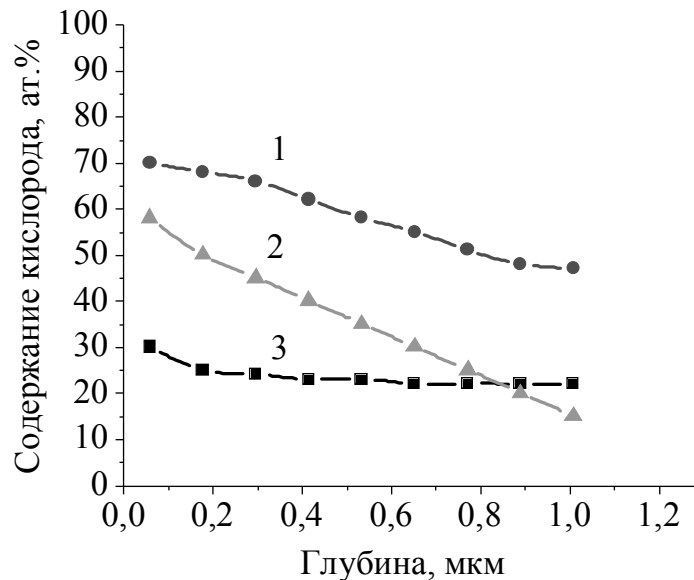


Рисунок 38 – Содержание кислорода в области взаимодействия продуктов

радиолиза с поверхностью: 1 –влажность 60%,

2 –влажность 99%, 3 – влажность 20%

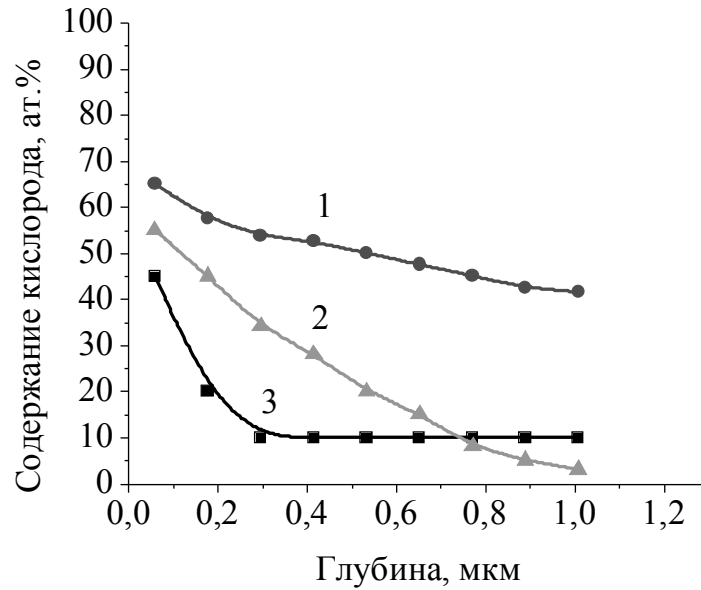


Рисунок 39 – Содержание кислорода в месте попадания пучка:

1 – влажность 60%, 2 – влажность 99%,
3 – влажность 20%

Из Рисунков видно, что содержание кислорода с глубиной меняется от 70 ат.% до 10 ат.% для различных образцов. Проведена оценка толщины образованного корродированного слоя, ~1-2 мкм за 4 часа облучения. Для сравнения, скорость атмосферной коррозии углеродистой стали составляет 104 мкм/год [75]. Следует отметить, что при всех значениях влажности содержание кислорода выше в области взаимодействия продуктов радиолиза с образцом, чем в области прямого взаимодействия пучка протонов и образца.

Ионизирующее излучение не только ускоряет процесс коррозии, но и меняет характер зависимости от влажности воздуха. Известно, что обычных условиях атмосферная коррозия практически линейно зависит от относительной влажности воздуха. Однако при этом существует критическое значение влажности, ниже которого коррозия практически отсутствует. Так, для стали это значение находится в пределах 50-70%. Такой разброс объясняется существенным влиянием чистоты поверхности, ее шероховатости, наличием активных частиц на поверхности и в атмосфере. Рисунок 40 демонстрирует результаты коррозии железа при выдержке 55 дней при различной влажности и наши результаты,

полученные при относительной влажности равной критической (60%), 20% и 99%.

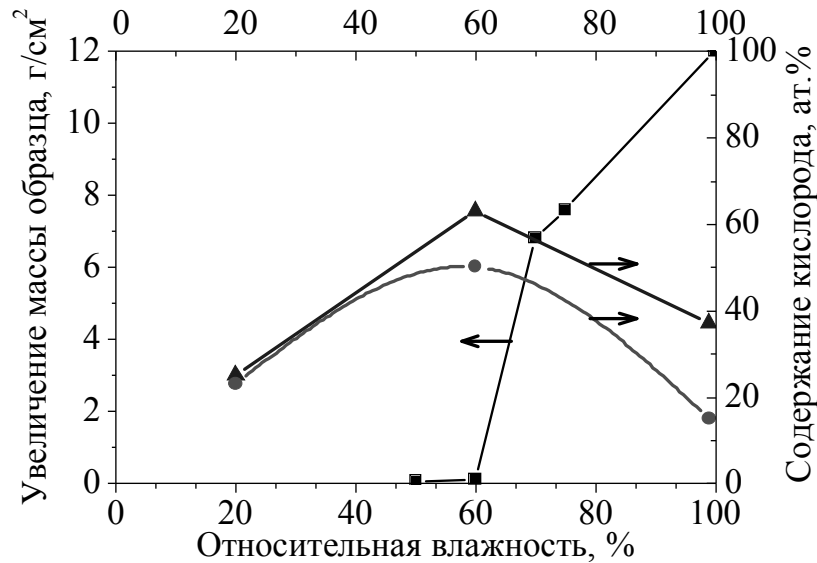


Рисунок 40 – Интенсивность процессов коррозии в зависимости от относительной влажности воздуха. ■ – выдержка образцов без облучения [76], ● – после облучения в месте попадания пучка, ▲ – после облучения в «факеле»

Исследования коррозионных процессов в широком диапазоне изменения влажности позволили нам установить, что скорость радиационно-стимулированной коррозии наибольшая при 60% и значительно подавлена при пониженной (20%) и повышенной (99%) влажностях.

Действительно, для протекания процесса коррозии необходимо присутствие воды на поверхности образца и доступ кислорода. Степень коррозии R можно определить из соотношения [77]:

$$R = k \cdot \theta_{O_2} \cdot \theta_{H_2O} \quad (10)$$

где k – кинетическая константа, θ_{O_2} и θ_{H_2O} – процентное содержание кислорода и воды (суммарно – 100%). В случае облучения при 60% влажности достигается оптимальное соотношение воды и нерастворенного кислорода на поверхности стали. Если считать, что количество нерастворенного кислорода на поверхности образца стали не изменяется, то вариация процентного соотношения O_2 и H_2O

достигается за счет изменения влажности. Соответственно при низкой влажности θ_{H_2O} на поверхности образца минимально, а при высокой минимальным становится θ_{O_2} . Поэтому величина R стремится к минимальному значению, а процессы коррозии становятся менее выраженными.

Различие в соотношениях числа атомов кислорода и железа в областях воздействия пучка и вне его (в области взаимодействия продуктов радиолитической реакции с поверхностью), вероятно обусловлено локальным разогревом в пятне контакта заряженных частиц с образцом. Увеличение температуры приводит к испарению с поверхности образца воды, необходимой для поддержания процесса коррозии. В области, где нет прямого контакта с частицами пучка, температурный эффект менее выражен и коррозия протекает интенсивнее.

Интенсивную радиационно-стимулированную коррозию при влажности ниже критического значения можно объяснить следующим образом. Известно, что в заряженной компоненте продуктов радиолитической реакции воздуха 88% составляют кластеры $H^+(H_2O)_n$ [29]. Имеющаяся на поверхности образца разность электрохимических потенциалов способствует притягиванию кластеров, которые по катодной реакции $H^+(H_2O)_n + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + n(H_2O)$ диссоциируют и молекулы воды остаются на поверхности железа, обеспечивая ее количество для протекания коррозионных процессов. В противоположность – процесс коррозии при высокой влажности подавляется за счет дополнительного увеличения воды на поверхности, препятствующей поступлению кислорода.

Изученные нами изменения концентрации кислорода и водорода в корродированной области не позволяют определить тип химических соединений на поверхности. Для решения этой задачи нами были привлечены мессбауэровские исследования на спектрометре кафедры экспериментальной физики. Измерения были проведены на стали Гадфильда (11-14% Mn, >86% Fe). Образцы были изготовлены в виде фольги толщиной 20 мкм. Облучение проводилось аналогично исследованиям на стали Ст3 при относительной

влажности 30%. Мессбауэровские измерения осуществлялись в режиме регистрации конверсионных электронов, энергия которых 7,3 кэВ, толщина анализирующего слоя при этом не превышает 0,3 мкм. Ввиду использования источника ^{57}Co данная методика чувствительна лишь к железу-57 в образцах стали, а не к примесным элементам. Добавка марганца в стали Гадфильда является противоизносной и мало меняет характер протекающих на железе коррозионных процессов. Кроме того, для стали Гадфильда в лаборатории накоплен опыт обработки мессбауэровских спектров. Визуально и по содержанию кислорода коррозия стали Гадфильда не отличается от коррозии стали Ст3.

Мессбауэровские спектры конверсионных электронов лицевой и обратной поверхности фольги в сравнении со спектром необлученной фольги представлены на Рисунке 41. Спектры аппроксимированы отдельными компонентами сверхтонкой структуры.

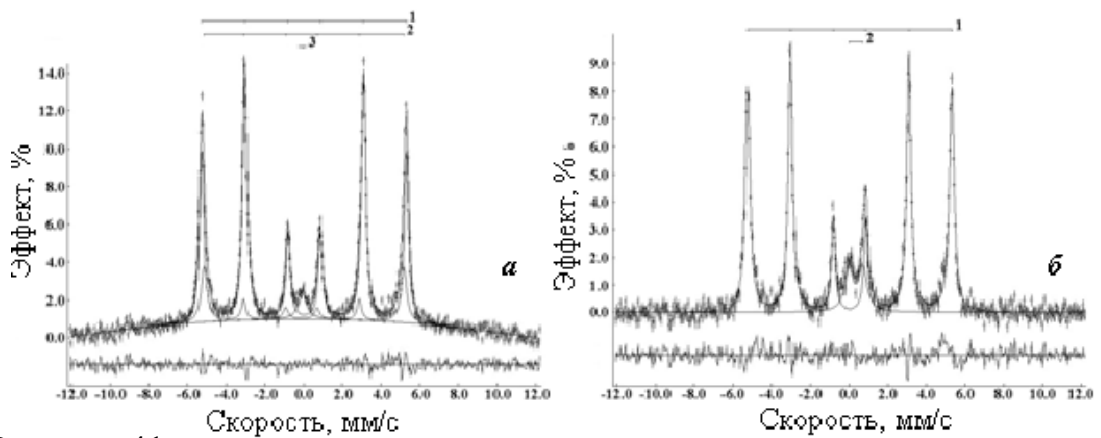


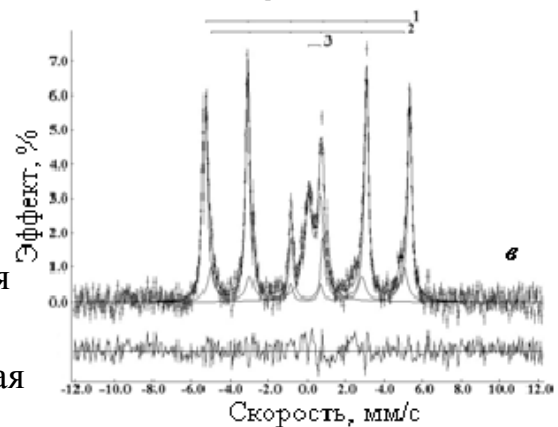
Рисунок 41 –

Мессбауэровские спектры конверсионных электронов фольг стали Гадфильда:

а – необлученная,

б – облученная протонами, лицевая сторона,

в – облученная протонами, обратная сторона



Из сравнения спектров следует, что в области скоростей от -2 до 2 мм/с интенсивность компонент сверхтонкой структуры отличается от исходной, не подвергавшейся облучению. Полученные оценки параметров компонент спектров в областях указанных скоростей позволяют связать их со следующими областями или соединениями: для необлученной фольги 1 – α -Fe, 2 – Fe-Mn, ϵ -Fe. Для облученной фольги дополнительно обнаружены соединения β -FeOОН оксигидрокси железа. Анализ значений относительной площади компонент спектра позволяет нам утверждать, что процесс окисления с обратной стороны облученной фольги происходит более интенсивно. Этот эффект может быть связан с уменьшением энергии протонов (на 900 кэВ), прошедших через фольгу, и повышением вследствие этого вероятности окисления железа за счет увеличения ионизационных потерь энергии частицы.

Таким образом, дополнительные исследования методом мессбауэровской спектроскопии показали, что для радиационно-стимулированной коррозии стали характерно образование на поверхности соединения FeOОН. В заключении настоящего раздела отметим, что под действием протонов коррозионные процессы существенно интенсифицируются. Скорость радиационно-стимулированной коррозии оказывается на три порядка выше по сравнению с обычной атмосферной коррозией (около 100 мкм/год), корродированный слой облученного образца достигает толщины около 1-2 мкм за 4 часа облучения. При облучении образцов стали на воздухе коррозия наблюдается не только в месте попадания пучка, но и выше области облучения. Нами установлено различие состава корродированной области. Если для атмосферной коррозии характерно образование гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, то при облучении протонами образуется оксигидроксид железа FeOОН. Наибольшая степень коррозии проявляется при 60% влажности окружающей среды.

4.2 Исследование иодной коррозии при облучении

Для изучения иодной коррозии нами были подготовлены образцы нержавеющей стали 1Х18Н10Т (размеры образца 15x15x1мм). Облучение образцов проводилось протонами с энергией 5,7 МэВ в воздушной атмосфере с содержанием паров иода. Ток пучка составил 100-150 нА, флюенс – $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, температура образцов в момент облучения 50°С, плотность паров иода в камере облучения $5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$. Протоны использовались для имитации гамма-излучения.

Облученные протонами образцы исследовались методом РОР, при облучении ионами гелия с энергией 3 МэВ, угол установки детектора 170°, падение пучка перпендикулярно поверхности. Энергетическое разрешение тракта регистрации и разрешение по глубине – 50 кэВ и 120 нм соответственно.

Дополнительно, для определения типов химических соединений был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводились на электроном спектрометре ESCALAB МК II. Образец облученной стали крепился на никелевый держатель и помещался в аналитическую камеру спектрометра. Вакуум в исследовательской камере поддерживался на уровне 10^{-8} Па. Возбуждение осуществлялось с помощью K_{α} -линии магния ($h\nu=1253,6$ эВ). Обзорные спектры снимались в диапазоне от 0 до 1000 эВ с шагом сканирования 0,5 эВ. Отдельные участки спектров, содержащие наиболее интенсивные и информативные линии – Fe2*p*-железа, Cr2*p*-хрома, 3*d*-хрома, C1*s*-углерода и O1*s*-кислорода – с шагом сканирования 0,1 эВ и энергией пропускания анализатора 20 эВ. Калибровка шкалы энергий связи выполнялась по линии C1*s* (284,5 эВ) от сорбированных на поверхности углеводородов. Вычитание фона при обработке спектров проводилось по методу Ширли. По интенсивности РФЭС-сигналов была оценена концентрация элементов на поверхности образца. Для получения информации о глубинном распределении соединений проводилось последовательное травление поверхностного слоя ионами аргона ($E=5$ кэВ, $I=20$ мкА) в течение 1 и 2 минут последовательно. Общее время травления составило 3 минуты.

На Рисунке 42 показаны экспериментальный и модельный спектры РОР ионов гелия от облученного в парах иода образца стали. По кинематическому фактору пик в области 270 канала соответствует ионам гелия, рассеянными от атомов иода, входящих в состав модифицированного слоя, образовавшегося в результате облучения. Край спектра в районе 230 канала соответствует ионам гелия, рассеянными от элементов матрицы сплава – железа, хрома и никеля, пик в области 110 канала – от атомов кислорода. Наличие пика в спектре РОР, характеризующего содержание иода, говорит о том, что данный элемент содержится только в тонком приповерхностном слое исследуемого образца и не проникает существенно вглубь сплава.

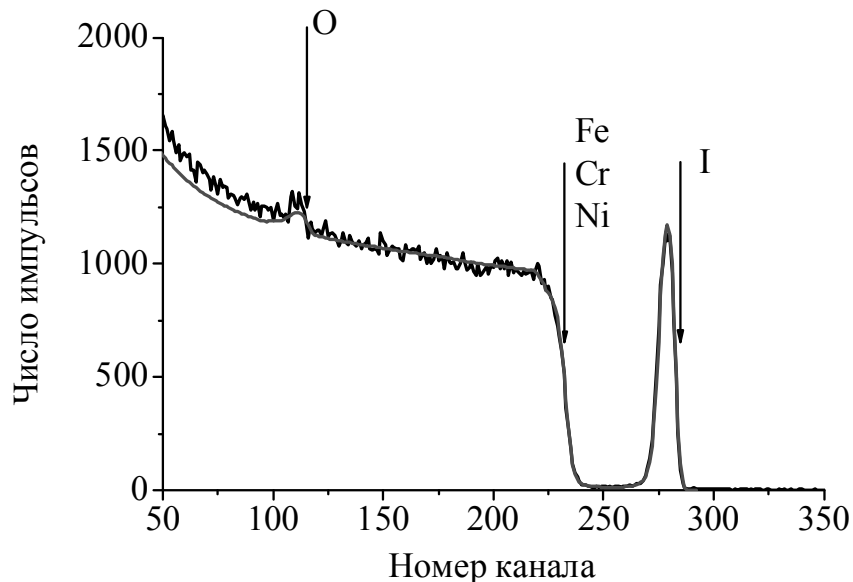


Рисунок 42 – Модельный и экспериментальный спектры РОР от образца стали 1Х18Н10Т

Анализ модельного спектра показал, что толщина приповерхностного слоя с высоким содержанием кислорода и иода (суммарно до 98 ат.%) составляет порядка 100 нм. На большей глубине находятся элементы, формирующие матрицу сплава. Концентрация иода меняется от 23 до 2 ат.%, кислорода от 75 до 30 ат.% [78]. Однако, с учетом того, что ширина иодного пика на полувысоте совпадает с энергетическим разрешением детектора, толщина слоя, содержащего иод, может быть и меньше, что и подтверждается результатами РФЭС [79].

На Рисунке 43 показаны обзорные РФЭ-спектры исходной поверхности образца стали и поверхности после травления пучком ионов аргона в вакууме в течение 1 и 3 минут. За общее время травления – 3 минуты – удаляется порядка 10 нм поверхностного слоя. На обзорных спектрах отмечены основные линии фотоэлектронной эмиссии атомов Cr, Fe, Ni, O, C и I. Линии железа, хрома и никеля появляются в спектрах, снятых после травления, что подтверждает результаты РОР, по которым сделан вывод о поверхностном слое, насыщенном кислородом и иодом. После травления поверхности в спектрах РФЭС обнаруживается линия, обусловленная имплантированными ионами аргона, и не выявляется линия, обусловленная присутствием азота. Для более детального анализа были изучены спектры РФЭС в энергетических диапазонах линий $I3d$, $Fe2p$, $Cr2p$, $O1s$ и $C1s$.

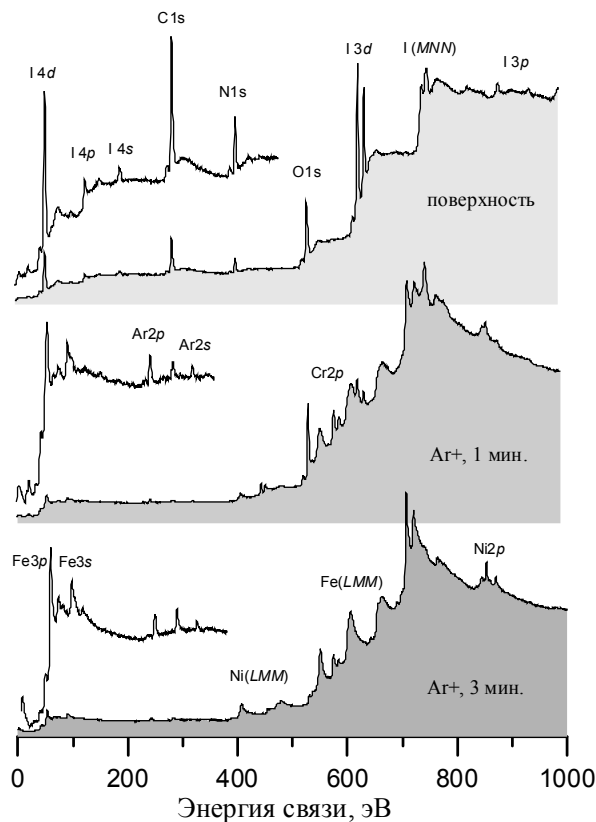


Рисунок 43 – Обзорные РФЭ-спектры исходной поверхности образца и после травления пучком ионов аргона в течение 1 и 3 минут

На Рисунке 44 представлен РФЭ-спектр $I3d$ -иода. Полоса $I3d_{5/2}$ (619 эВ) отвечает молекулярной форме иода, сорбированного на поверхности. Линия

623,5 эВ, согласно [80], может быть приписана иоду I^{5+} . Из РФЭ-спектров видно, что после трех минут травления линии иода полностью исчезают.

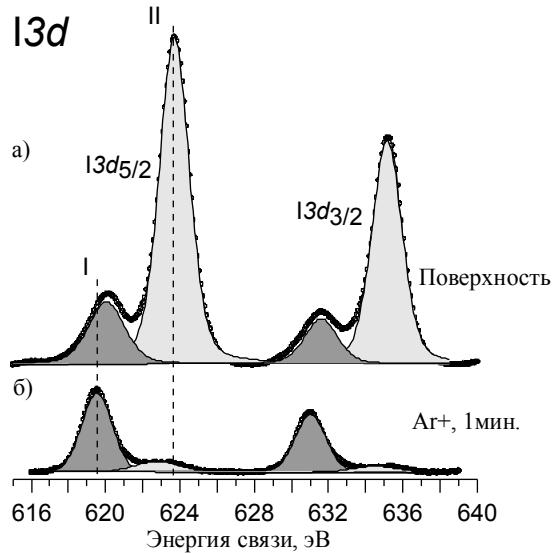


Рисунок 44 – РФЭ-спектры $I3d$ -иода исходной поверхности стали 1X18H10T (а) и поверхности образца после 1 минуты травления пучком ионов аргона (б)

I – энергия связи 619 эВ; II – энергия связи 623,5 эВ.

На Рисунке 45 приведены спектры кислорода $O1s$. Полоса при 533 эВ вероятнее всего соответствует органическим формам, содержащим кислород (органические загрязнения на поверхности). Максимум при 531,5 эВ относится к сорбированным на поверхности ОН-группам. Наиболее интенсивная полоса при 529,6 эВ отвечает за связь кислорода с иодом, содержание которого на поверхности велико, и при этом одна из форм иода соответствует связям с кислородом (Рисунок 44).

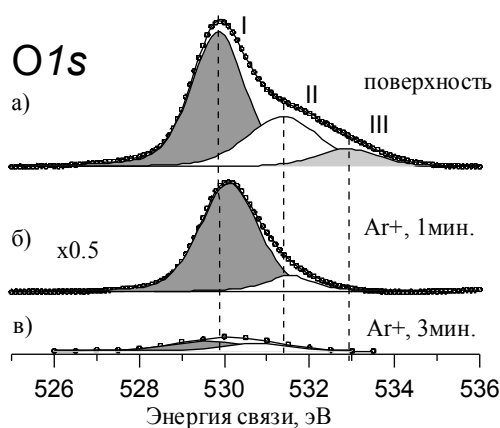


Рисунок 45 – РФЭ-спектры $O1s$ -кислорода исходной поверхности стали 1X18H10T (а), после травления пучком ионов аргона в вакууме в течение 1 мин.(а), 3 мин. (б). I – энергия связи 529,6 эВ; II – энергия связи 531,5 эВ; III – энергия связи 533 эВ

На Рисунке 46 показаны спектры $Fe2p$ -железа после 1 и 3 минут травления ионами аргона Ag^+ . Энергетическое положение пика $Fe2p_{3/2}$ (~ 710 эВ) позволяет предположить присутствие на поверхности железа в степени окисления Fe^{3+} , например в виде оксида Fe_2O_3 . Полосу в области энергий связи ~ 707 эВ с уверенностью можно отнести к металлической форме железа Fe^0 ($\sim 707,1$ эВ) [81, 82]. Из РФЭ-спектров видно, что после травления поверхности в течение 3 минут уменьшается содержание железа со степенью окисления Fe^{3+} , и увеличивается в виде Fe^0 .

На Рисунке 47 показаны спектры $Cr2p$ -хрома после 1 и 3 минут травления пучком аргона. После 1 минуты ионного травления, как и в случае железа, в спектрах видны 2 линии, характеризующие состояние данного элемента. В разностном спектре идентифицируются полосы с энергиями ~ 577 эВ и ~ 574 эВ, характерные для состояния Cr^{3+} и металлического хрома Cr^0 [83]. При дальнейшем травлении в спектре выделяется линия, соответствующая неокисленному состоянию хрома Cr^0 .

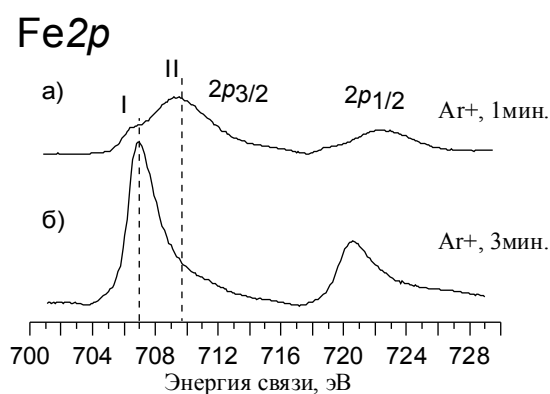


Рисунок 46 – РФЭ-спектры Fe2*p*-железа поверхности стали 1X18H10T после травления пучком ионов аргона в вакууме в течение 1 мин.(а) и 3 мин (б).

I – энергия связи 707 эВ; II – энергия связи 710 эВ

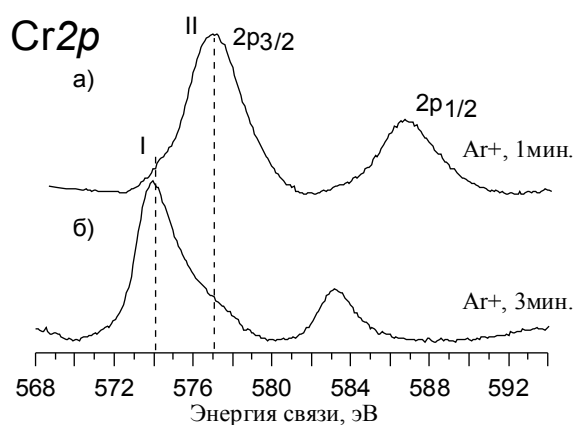


Рисунок 47 – РФЭ-спектры Cr2*p*-хрома поверхности стали 1X18H10T после травления пучком ионов аргона в вакууме в течение 1 мин. (а), 3 мин. (б).

I – энергия связи 574 эВ; II – энергия связи 577 эВ

Спектры углерода C1*s* представлены на Рисунке 48. На поверхности стали явно выражен пик C1*s*-углерода ~284,5 эВ, относящийся к гидроуглеродным загрязнениям, после ионной чистки интенсивность этого пика заметно снижается. Высокоэнергетичные максимумы при 286,2 эВ и при 288 эВ могут быть сопоставлены с различными состояниями углерода, входящего в состав органических соединений на поверхности образцов. Максимум с энергией 282,5 эВ вероятно соответствует углероду, входящему в состав карбида металла, например, Cr₇C₃ (энергия 282,6 эВ [29, 82]).

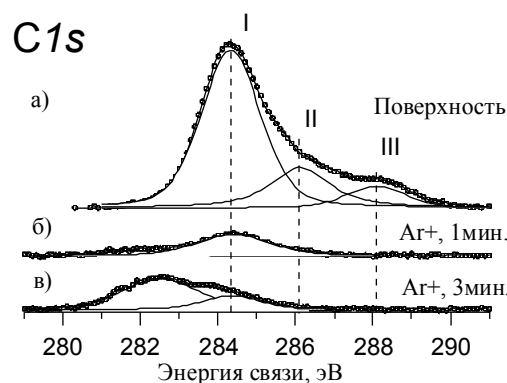


Рисунок 48 – РФЭ-спектры $C1s$ -углерода поверхности образца стали 1X18H10T. после травления пучком ионов аргона в вакууме в течение 1 (а) мин, 3 мин (б). I – C-C, энергия связи 284,5 эВ; II – C-H, энергия связи 286,2 эВ; III – C-O, энергия связи 288 эВ

К образованию различных соединений иода на поверхности облученной стали приводят различные физико-химические процессы, протекающие на поверхности стали, в том числе свой вклад дает присутствие ионизирующего излучения. Протонное облучение, воздействуя на газообразную среду, приводит к образованию новых соединений и свободных радикалов, активно вступающих в химические реакции между собой и с поверхностью стали. В зависимости от влажности среды [38] в процесс радиолиза включаются водяные пары, увеличивая число возможных химических реакций с участием иода. Иод может находиться в состояниях со степенью окисления от -1 до +7 [84], образуя соединения вида I^- , I_2 , IO_2^- , HOI и др. Элементы, входящие в состав нержавеющей стали активно участвуют в химическом транспорте иода, в результате чего на поверхности образцов возможно образование окисленных иодидов металлов, например, железа вида FeI_xO_y [37], либо иодидов железа и других металлов [85].

На Рисунке 49 представлена оценка содержания элементов, основанная на спектрах РФЭС. Кислород и иод локализованы на поверхности образца. Линии, характерные для элементов матрицы стали, до травления в спектрах РФЭС не обнаруживаются. В то же время присутствуют линии азота и кислорода (Рисунок 49). Наличие атомов азота обусловлено радиолизом влажной воздушной среды (N_2 , O_2 , пары H_2O). В процессе взаимодействия образуются и оседают на

поверхности соединения типа NO_x (например NO_3^{2-}) [84]. Линии углерода обусловлены органическими загрязнениями на поверхности образцов и пропадают после травления ионами аргона. После ионной чистки в течение 1 минуты в спектрах обнаруживаются линии, соответствующие элементам, входящим в состав матрицы – Fe, Cr и Ni. Содержание этих элементов отличается от состава исследуемой стали, помимо них уверенно обнаруживаются кислород и иод. После ионной чистки в течение 3 минут содержание кислорода резко снижается, иод практически не идентифицируется.

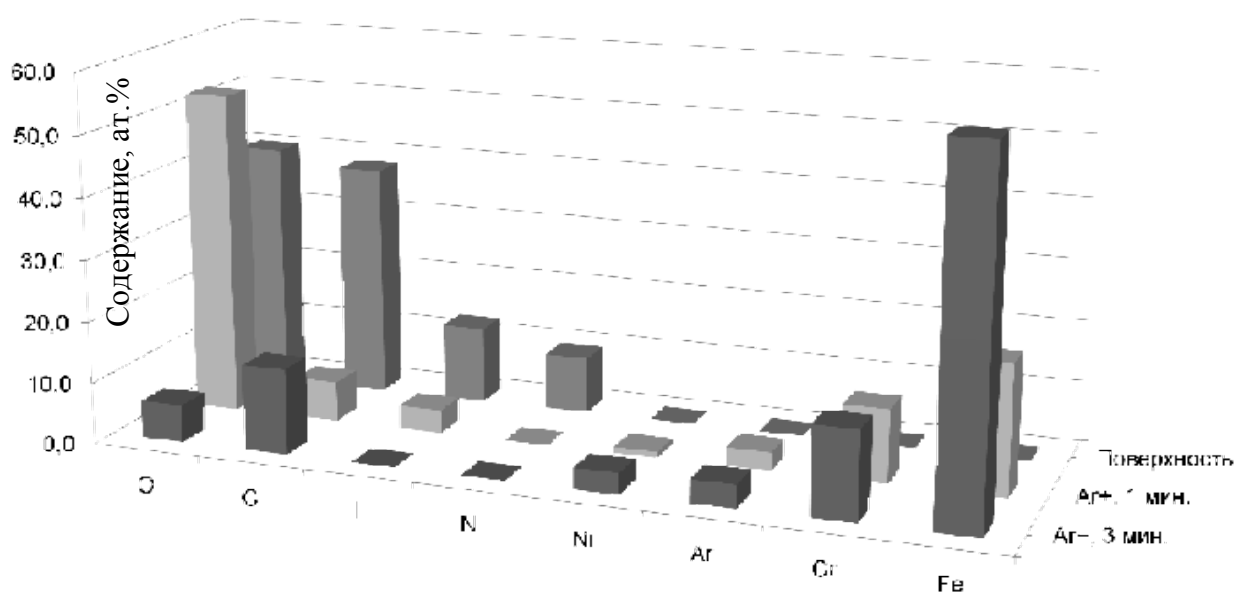


Рисунок 49 – Содержание химических элементов в приповерхностном слое стали, облученной протонами, на различной глубине

Отсутствие элементов матрицы стали и большое количество иода и кислорода на поверхности позволяет предположить, что данные элементы находятся в связанном состоянии в виде нелетучих соединений. Озон, образующийся при облучении воздуха, взаимодействуя с молекулярным иодом, образует нелетучие оксиды иода (соединения вида I_xO_y) [84], оседающие на поверхности стали. Полоса при 623,5 эВ в спектре $\text{I}3d$ -иода (Рисунок 44) вероятнее всего [82] соответствует иоду в составе оксида иода I_2O_5 . После 1 минуты травления интенсивность линии иода 623,5 эВ резко снижается и в

спектре начинает преобладать линия 619 эВ, соответствующая молекулярному иоду.

В РФЭ-спектре кислорода $O1s$ (Рисунок 45), отчетливо видна линия 531,5 эВ, связанная с присутствием на поверхности образца ОН-групп, появившихся в результате радиолиза влажной среды под действием протонного излучения. В приповерхностном слое согласно [49] в присутствии водяных паров иод гидролизуется путем химической реакции:

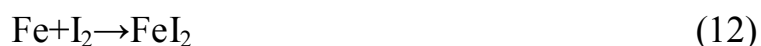


с образованием иодистой кислоты. В результате реакций с участием ОН-групп, I^- и HIO образуется устойчивый IO_3^- анион. Предположительно, в изучаемом нами образце стали анион IO_3^- также присутствует на поверхности. В работе [49] иод, входящий в состав аниона IO_3^- был обнаружен в образцах нержавеющей стали, подвергшейся радиационному воздействию при одновременном контакте с иодосодержащей водной средой водно-водяного реактора.

В работах [38, 39] исследовалось воздействие растворов иода на поверхность нержавеющей стали, при этом облучение образцов не проводилось. Несмотря на отличие условий эксперимента от проведенного нами, таких как температура и состав раствора, отмечается, что газообразный иод I_2 может интенсивно оседать на поверхности нержавеющей стали, взаимодействовать с железом Fe^0 в присутствии воды и переходить в два аниона I^- с образованием окисленного железа Fe^{2+} . Ионы железа Fe^{2+} согласно [38], взаимодействуя с кислородом, водой, а также молекулярным иодом, растворенным в воде, переходят в состояние Fe^{3+} с последующим образованием основного оксида железа Fe_2O_3 . Согласно РФЭ-спектрам иода (Рисунок 44) и железа (Рисунок 46) после одной минуты травления в приповерхностном слое исследуемого образца присутствует железо в состояниях Fe^0 , Fe^{3+} и молекулярный иод I_2 . Учитывая контакт поверхности образца с парами воды, присутствующими в воздухе камеры

облучения, мы предполагаем, что в нашем случае на поверхности образца стали 1X18H10T образуется оксид железа (III).

В работе [37] изучено взаимодействие газообразного иода с поверхностью нержавеющей стали марки AISI304L (03X18H11 по ГОСТ РФ соответственно) в атмосфере без облучения. Авторы отмечают возможность образования двух типов соединений иода на поверхности:



Мы считаем, что в нашем случае, на глубине 1-3 нм при облучении образуется иодид железа FeI_2 по реакции (12), с быстрым последующим переходом в соединения вида FeI_xO_y с состоянием железа Fe^{3+} , линии которого обнаруживаются в РФЭ-спектрах (Рисунок 49).

В РФЭ-спектрах $\text{Cr}2p$ -хрома (Рисунок 47) после одной минуты травления присутствуют линии, характерные для состояния Cr^{3+} . С образованием оксида хрома Cr_2O_3 на поверхности формируется защитный слой, препятствующий проникновению иода, кислорода и паров воды вглубь образца. Из Рисунка 49, на котором представлены результаты расчета концентрации элементов из спектров РФЭС, видно увеличение содержания хрома относительно ожидаемого после одной минуты травления пучком ионов аргона, что, возможно, вызвано сегрегацией хрома из сплава. Толщина поверхностного слоя с обогащением по хрому, составляет около 0,5 нм.

Таким образом, при имитации процессов иодной коррозии стали 1X18H10T с применением протонов в воздушной среде, содержащей пары иода, на поверхности образца формируется слой толщиной около 10 нм с высоким содержанием иода и кислорода. Этот слой имеет явно выраженную неоднородность состава (Рисунок 49). Нами показано, что на глубине до 3 нм иод и кислород в основном связаны в анион IO_3^- и оксид I_2O_5 , образованию которых способствует присутствие продуктов радиолиза. Кроме этого в анализируемом

слое иод присутствует в молекулярном виде. На глубине более 2-3 нм связанный иод почти не обнаруживается, хотя содержание молекулярного иода остается неизменным. Это говорит, с одной стороны, о высокой проникающей способности иода, с другой стороны – об отсутствии на глубине более 3 нм условий для окисления и связывания его с кислородом и железом. На глубине 1-3 нм содержатся иодид и оксиидид железа FeI_2 и FeI_xO_y , способствующие переходу железа в состояние Fe^{3+} с образованием основного оксида.

На глубине выше 3 нм увеличивается содержание элементов матрицы стали в виде оксидов, затем, 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. Иод, присутствующий в среде, посредством химических реакций с продуктами радиолиза среды и поверхностью нержавеющей стали 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.

4.3 Использование ядерного обратного рассеяния протонов для выбора оптимального режима нанесения износостойкого покрытия на основе ВК8.

В нашей работе мы использовали метод ЯОР протонов для исследования технологии нанесения на конструкционные стали износостойкого покрытия из твердосплавного материала ВК8 методом электроискрового легирования и установления оптимального режима нанесения.

ВК8 начал применяться в промышленности с 1920-30х годов для изготовления деталей, требующих особую твердость или жаропрочность – резцы, буры и т.п., и представляет собой твердый сплав на основе карбида вольфрама и 8% (17,5 ат.%) кобальта. В настоящее время применяется, в том числе, и для формирования износостойких покрытий.

Нанесение покрытий осуществлялось на установке электроискрового легирования ALIER G53RC, на кафедре литейного производства и упрочняющих технологий Института материаловедения и металлургии УрФУ под руководством доцента Купцова С.Г. Принцип действия подобных установок следующий. Под действием тока материал анода разогревается и отделяется в виде микроскопических капель, которые, распадаясь в процессе прохождения разрядного промежутка, формируют на катоде требуемое покрытие. В зоне искрового разряда температура может достигать 8000-12000°C, что может менять состав наносимого покрытия в зависимости от присутствующей газовой среды, или приводить к испарению связующего элемента, например кобальта, как в нашем случае. Внутри объема капли разрушения связи вольфрама с углеродом не происходит, хотя окружающая температура может в 3-4 раза превышать критичную для данного соединения.

Экспресс-исследование составов многокомпонентных упрочняющих покрытий связано с существенными трудностями при использовании методов микроскопии, регистрации характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) и др. в связи с малой глубиной анализа. Необходимость таких измерений вызвана

подбором оптимальных параметров для создания покрытий, поскольку методы нанесения упрочняющих составов предусматривают использование больших значений токов, при которых упрочняющее покрытие формируется в расплаве матрицы, на которую оно наносится. Методы ОР с использованием высокоэнергетичных протонов могут быть основой таких экспресс-исследований.

Для определения режимов нанесения были взяты образцы стали Ст3 площадью 2 см^2 . В качестве упрочняющего покрытия использовался сплав ВК8, наносившийся методом электроискрового легирования (ЭИЛ). Для нанесения использовались токи 4, 9, 15 и 20 А [86]. Выбранные значения перекрывают весь диапазон токов, используемых на установке для нанесения покрытий, и позволяют рассмотреть режимы нанесения с разной эффективностью формирования покрытия (однородность по площади и глубине, шероховатость и т.д.). Для оценки состава покрытия использовалось ЯОР ($E_p=6,6 \text{ МэВ}$). Угол регистрации рассеянных частиц составил 160° . На Рисунке 50 приведен спектр ЯОР от исходного образца с использованием нерезерфордовских сечений, полученных нами в гл.4.2. Вклад в рассеяние от кобальта довольно незначителен

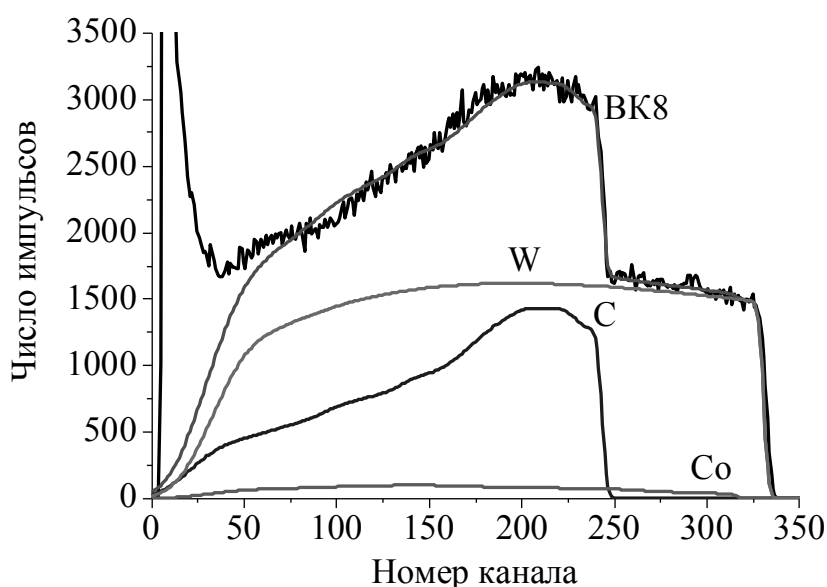


Рисунок 50 – Спектр ЯОР от электрода ВК8. Показаны парциальные спектры

и не содержит выраженных резонансов, что частично объясняется его моноизотопностью. На вольфраме наблюдается резерфордовское рассеяние.

На Рисунке 51 приведен спектр ЯОР от стальной подложки и спектр ЯОР от покрытия, нанесенного при токе 9 А за один проход. Хорошо видно, что в спектре ЯОР от нанесенного покрытия отчетливо проявляется резонансная структура спектра, характерная для рассеяния протонов на атомах железа. В спектре присутствует область, соответствующая по кинематическому фактору рассеянию протонов от атомов вольфрама. На Рисунке 52 показаны спектры ЯОР от поверхности образцов с покрытием, нанесенным при различных значениях тока. Отчетливо видно, что наибольшее содержание вольфрама наблюдается для образца с покрытием, нанесенным при токе 9 А. Более низкие токи менее эффективны за счет меньшего количества переносимого карбида вольфрама, тогда как увеличение тока приводит к большему перемешиванию с материалом подложки, что увеличивает содержание железа в составе покрытия и уменьшает его прочность.

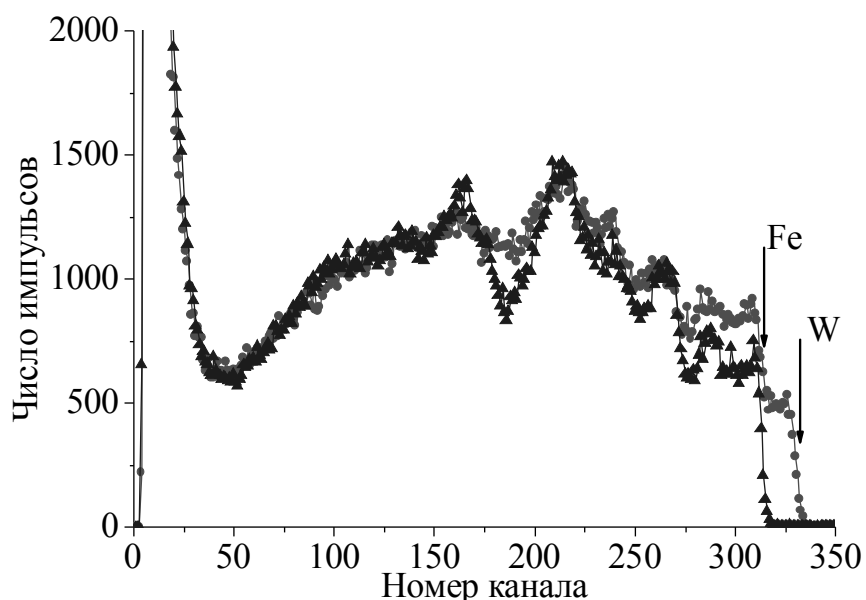


Рисунок 51 – Спектры ЯОР от: ▲ – стальной подложки, ● – покрытия ВК8 на стальной подложке

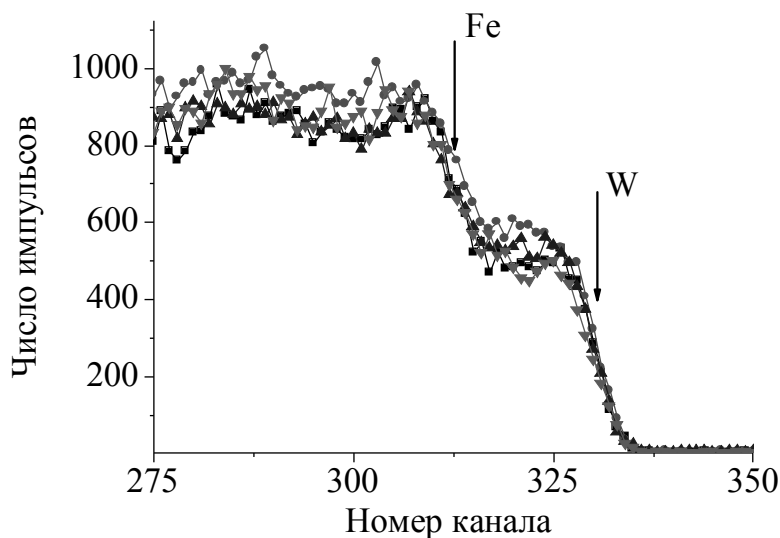


Рисунок 52 – Различие в содержании вольфрама в образцах с различными токами обработки поверхности: ■ – 4 А, ● – 9 А, ▲ – 15 А, ▼ – 20 А, один проход

Из модельного спектра (Рисунок 53) нами была извлечена информация о распределении карбида вольфрама и железа (стальной подложки) по глубине. Там же по парциальным спектрам определено содержание элементов, входящих в состав покрытия.

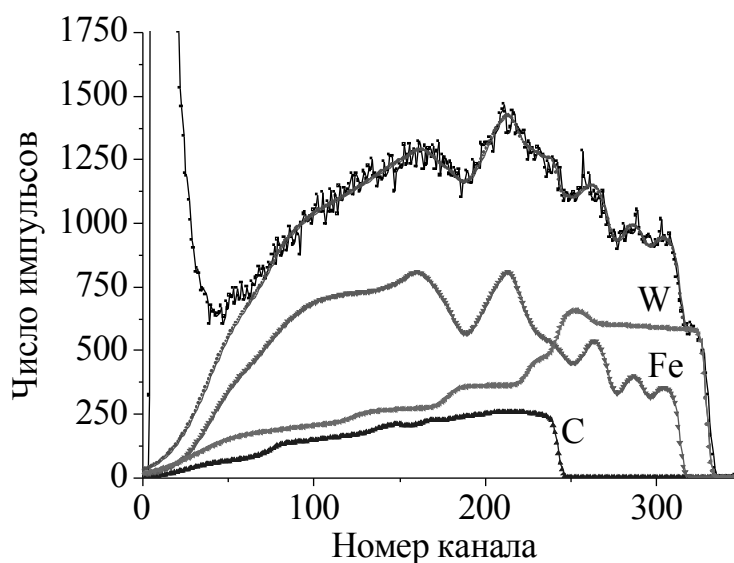


Рисунок 53 – Парциальные спектры элементов (I=9 А, один проход)

На глубине до 16,4 мкм присутствует преимущественно нестехиометричный карбид вольфрама с избытком вольфрама, а на глубине от 16,4 до 20 мкм в виде стехиометричного. Наблюдается высокое содержание железа – от 82 ат.% на поверхности, с плавным ростом до 100 ат.% на глубине 24 мкм. Содержание вольфрама на поверхности 12 ат.%, уменьшается с глубиной. На глубине больше 24 мкм вольфрам не обнаруживается. Распределение элементов по глубине приведено на Рисунке 54 для образца ($I=9$ А) и указано в Таблице 3.

Таблица 3. Содержание элементов в образце при однократном нанесении.

Глубина, мкм	Концентрация, ат. %		
	Fe	W	C
0-18	75,5	16,5	8
18-22	73	18	9
22-26	78	12	10
26-36	82	9	9
36-46	87	7	6

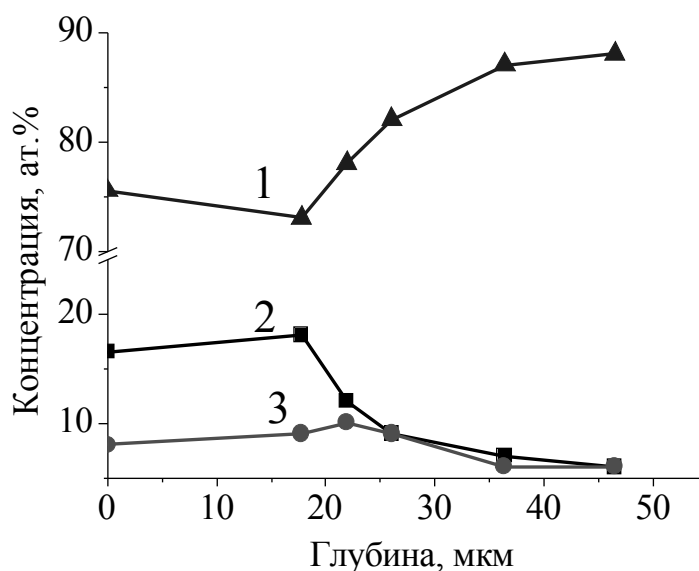


Рисунок 54 – Распределение элементов по глубине для образца ($I=9$ А): 1 – железо, 2 – вольфрам, 3 – углерод

Для образцов с покрытием, нанесенных при токах 4, 15 и 20 А ситуация с распределением компонент не сильно отличается. Во всех образцах отмечается

высокое содержание железа на поверхности, что не позволяет достигать максимальных прочностных характеристик покрытия.

Следующий этап состоял в изучении образцов покрытия, нанесенных в режиме тока 9 А при двукратном и трехкратном легировании. На Рисунке 55 представлены спектры ЯОР от покрытий, нанесенных при токе 9 А при однократном, двух- и трехкратном легировании поверхности стали.

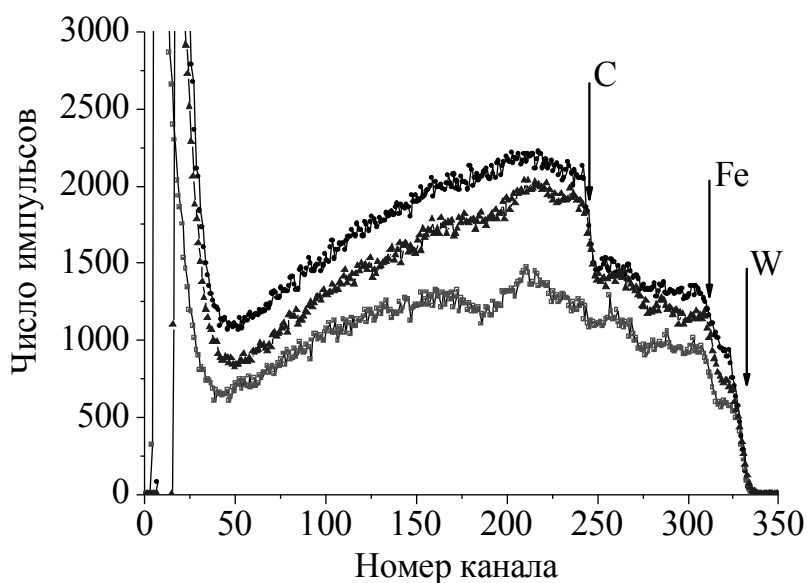


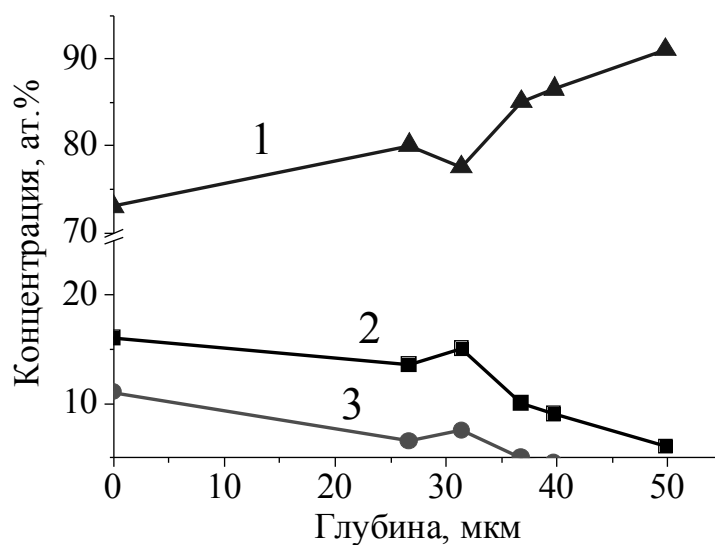
Рисунок 55 – Спектры ЯОР покрытий, нанесенные при токе 9 А: ■ – в один проход, ▲ – в два прохода, ● – в три прохода

Для двух- и трехкратно легированных образцов очевиден рост в районе 250-330 каналов, показывающий увеличение содержание вольфрама. Аналогично наблюдается рост интенсивности в районе 150-250 каналов, что свидетельствует об увеличении содержания углерода. Также в спектрах ЯОР при двух- и трехкратно легированных образцов заметно меньше проявляется резонансная структура, что говорит об уменьшении содержания железа в поверхностном слое.

На Рисунке 56 приведены концентрационные профили химических элементов, входящих в состав поверхности образцов с двух- и трехкратным легированием. Сравнивая их с аналогичным профилем однократного легирования видно, что каждое легирование позволяет увеличить толщину покрытия, близкого

по стехиометрии к соединению W_2C примерно на 20-25 мкм. После однократного легирования толщина покрытия составляет примерно 20 мкм, после двукратного – около 40 мкм, после трехкратного – более 50 мкм. Максимальное содержание вольфрама наблюдается в трехкратно легированном образце – 20 ат.%.

а)



б)

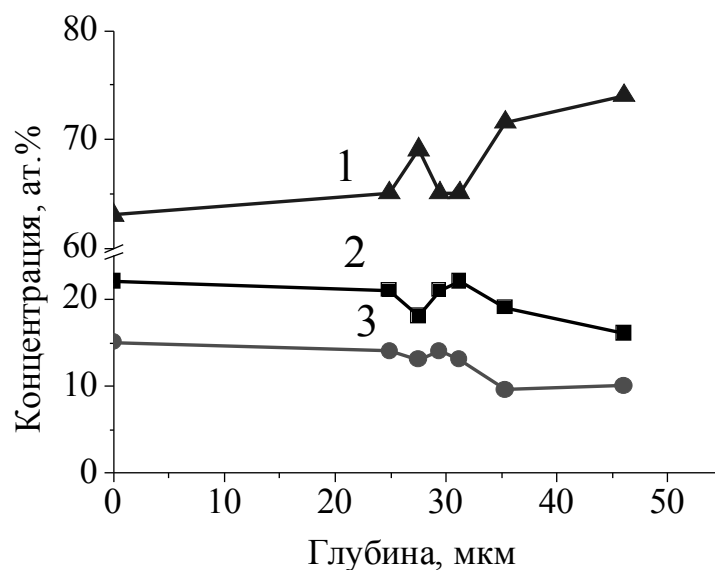


Рисунок 56 – Содержание W, C и Fe в образце двукратно легированном (а) и трехкратно легированном (б) при токе 9 А, 1 – железо, 2 – вольфрам, 3 – углерод

Исходный и однократно легированный покрытием ВК8 образцы были подвергнуты испытаниям на газоабразивный износ. В качестве абразивного материала использовался песок с зернистостью до 125 мкм. Во время испытаний абразив в потоке воздуха направлялся на поверхность образца из сопла, расположенного на краю вращающегося с большой скоростью диска. Анализ проводился по изменению массы образца до и после обработки абразивом. За одно воздействие использовалось 250 г. (первые 3 испытания), либо 500 г. абразива (последующие испытания). Результаты испытаний показаны на Рисунке 57. Общую картину испытаний можно разделить на две части. Первая – включающая четыре этапа обработки поверхности общей массой абразива 1,25 кг. На данных этапах очевиден более быстрый износ поверхностей, легированных сплавом ВК8. Исходный образец теряет меньшую массу за один этап обработки. Однако к четвертому этапу обработки масса, теряемая при износе, становится

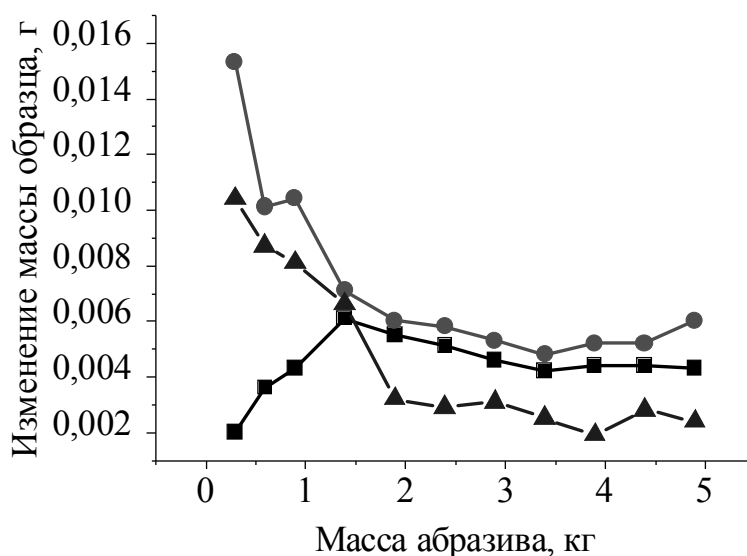


Рисунок 57 – Испытания покрытия ВК8 на газоабразивный износ:

■ – сталь без покрытия, ● – покрытие ВК8 (1 слой),

▲ – покрытие ВК8 (3 слоя)

примерно одинаковой для всех ($6 \cdot 10^{-3}$ г) как для легированных, так и для исходной поверхностей. Противоположная динамика износа легированных и

исходного образцов очевидно связана с разной степенью шероховатости поверхностей.

Во второй части испытаний наблюдается одинаковая динамика износа. Трехкратно легированный образец при этом испытывает меньшие (в 2-2,5 раза в сравнении с однократно легированным образцом) потери массы после каждого этапа обработки, т.е. является наиболее устойчивым к данному виду износа.

Таким образом, по результатам исследований, нами установлено, что во-первых: в приповерхностном слое до 16 мкм содержание атомов вольфрама примерно в два раза больше, чем углерода. На большей глубине процентное содержание данных элементов выравнивается, что соответствует оптимальной стехиометрии данного соединения с точки зрения прочности покрытия. Во-вторых: при однократном легировании в формирующемся упрочняющем покрытии содержится 82 ат.% железа независимо от величины тока при ЭИЛ. Это является причиной низкой износостойкости покрытия, установленной в результате механических тестов. Увеличение числа легирований до двух – трех позволило снизить содержание железа (до 62 ат.%) и, кроме этого, увеличить толщину износостойкого покрытия с одинаковым распределением элементов по всей глубине упрочняющего слоя примерно в три раза. Нами дана рекомендация по трехкратному легированию для формирования покрытия при использовании тока ЭИЛ, равного 9 А.

4.4 Анализ приповерхностных борсодержащих слоев твердых тел с использованием ЯОР

Легирование приповерхностных слоев бором широко известный способ упрочнения материалов. Обычно глубина борирования составляет 10-100 мкм, поэтому метода ЯОР также актуален при выборе способов легирования и анализа распределения бора по глубине.

Для проведения анализа на бор с помощью ЯОР нами проводилось борирование образцов стали СТ20 размером 20x20x5 мм³ в расплаве буры с

карбидом кремния в качестве восстановителя (65% $N_2B_4O_7$ + 35% SiC). Отличительной особенностью данного способа борирования является однофазность полученного покрытия (Fe_2B), высокобористая фаза (FeB) присутствуют в количестве не более 2% [87]. Борирование проводилось в лаборатории Института металлургии и металловедения УрФУ под руководством доцента Купцова С.Г. Толщина борированного слоя менялась в зависимости от временем выдержки образца в ванне. Остатки расплава на образцах снимались кипячением в дистиллированной воде в течении 2 часов.

Спектры ОР от легированных образцов измерялись при энергиях протонов $E_p=4,5$ и $6,6$ МэВ, угол установки детектора составил 160° . Для обработки экспериментальных спектров были использованы сечения рассеяния протонов, полученные по методике, описанной в главе 3.

На Рисунке 58 представлены экспериментальные и модельные спектры ЯОР от образцов, борированных 30, 60 и 120 минут.

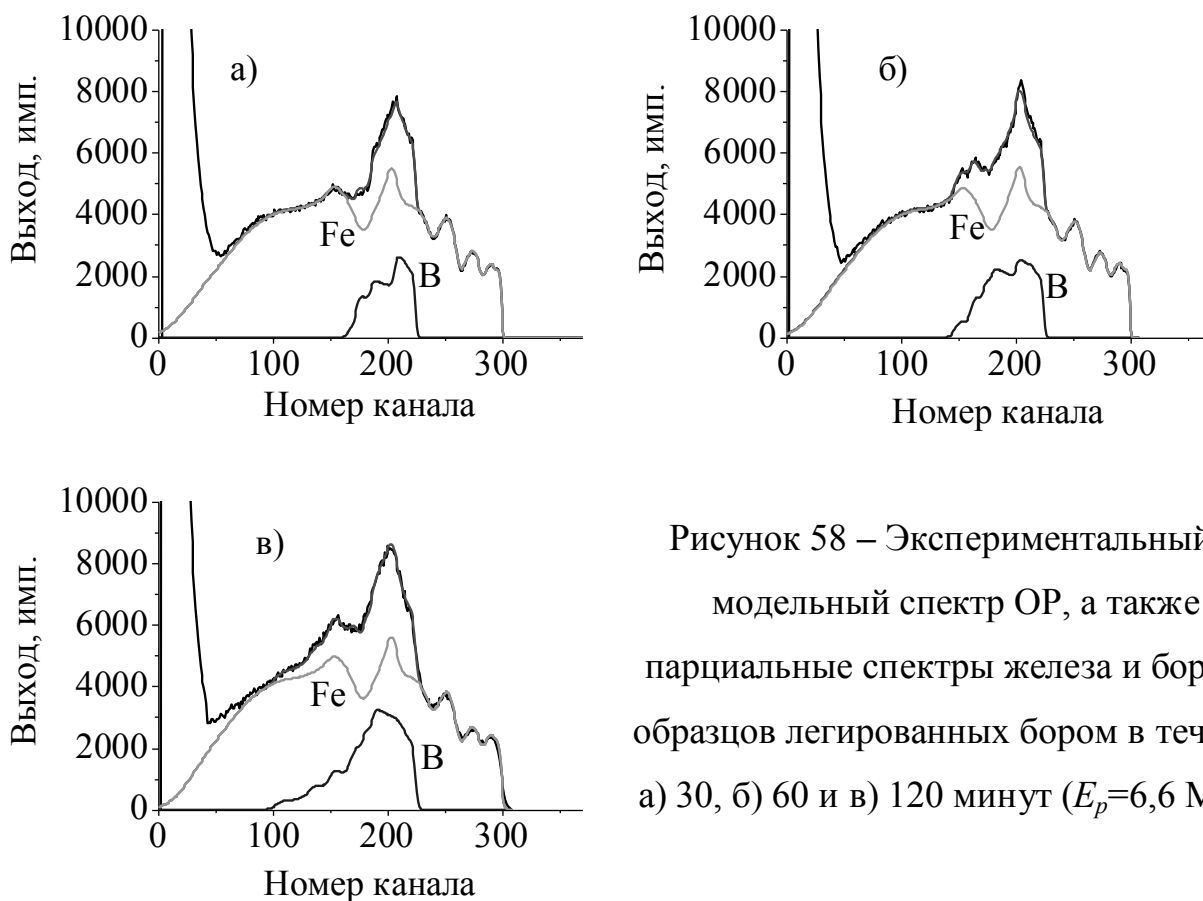


Рисунок 58 – Экспериментальный и модельный спектр ОР, а также парциальные спектры железа и бора от образцов легированных бором в течение а) 30, б) 60 и в) 120 минут ($E_p=6,6$ МэВ)

Следов восстановителей в спектрах ОР не обнаруживается. Содержание бора и железа в зависимости от глубины для трех образцов представлено на Рисунке 59.

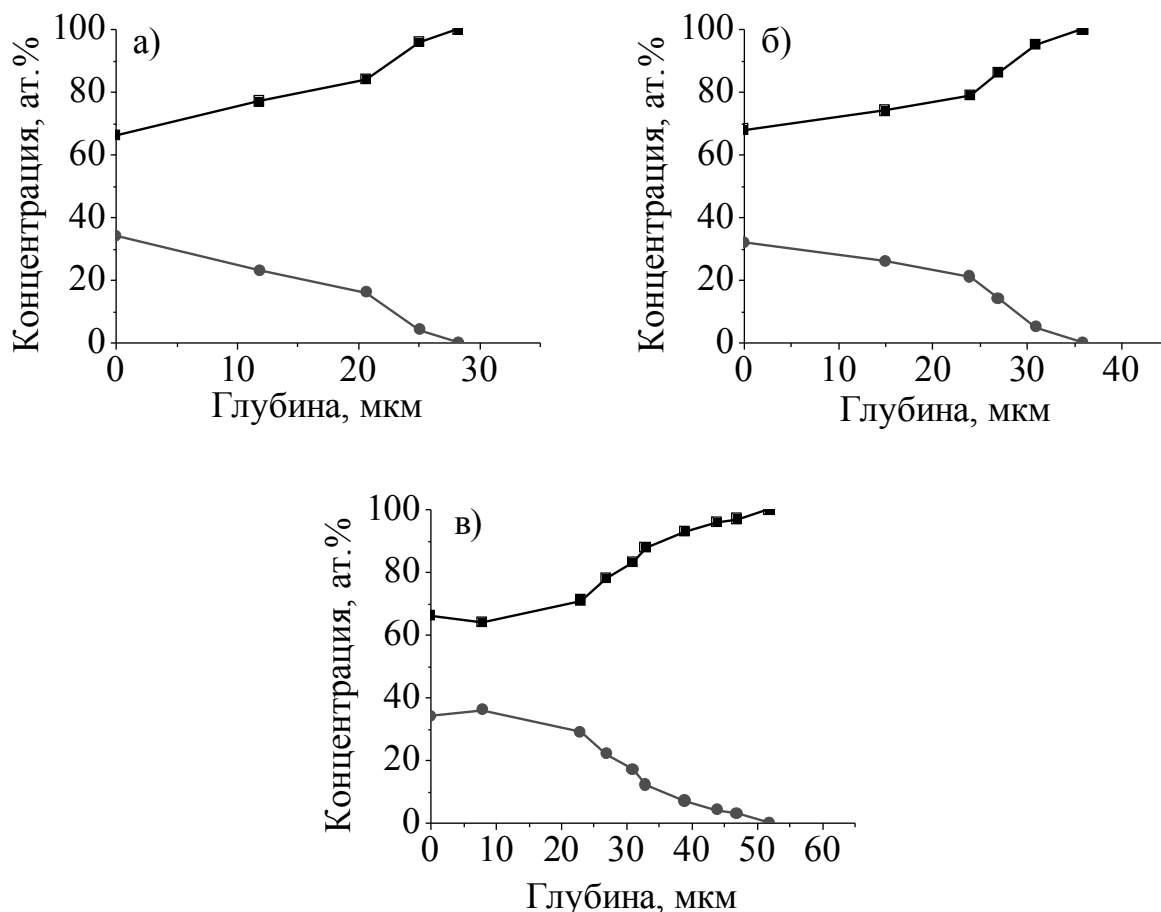


Рисунок 59 – Содержание железа и бора в приповерхностном слое борированных образцов: а) 30, б) 60 и в) 120 минут. ■ – Fe, ● – В

Во всех образцах на поверхности наблюдается содержание элементов, близкое к стехиометрии соединения Fe_2B . В зависимости от времени выдержки меняется глубина, на которой сохраняется этот стехиометрический состав. После 30 минут легирования глубина 12 мкм, после 60 и 120 минут – 15 и 23 мкм, соответственно. Для образца легированного в течение 120 минут наблюдается небольшое отклонение в стехиометрии в сторону увеличения содержания бора (до 36 ат.%), что говорит о возможном присутствии фазы FeB на глубине около 8 мкм. С ростом глубины содержание бора во всех образцах уменьшается. Для образца легированного в течение 30 минут на глубинах 12-21 мкм содержание

бора составляет порядка 23 ат.%. Мы считаем что это вызвано присутствием фазы Fe_2B в смеси с железом, обусловленное движением бора по образующимся каналам диффузии с последующим формированием вокруг них «конусов» боридов, уходящих вглубь образца [88]. На глубине 28 мкм бор обнаруживается в незначительных концентрациях. Образец, легированный в течение 60 минут характеризуется высоким содержанием бора (21-26 ат.%) на глубинах 15-27 мкм. Как и в предыдущем случае это, предположительно, смесь Fe_2B и железа. Бор в меньших концентрациях обнаруживается на глубине до 36 мкм. Для образца, легированного в течение 120 минут максимальная глубина проникновения бора около 47 мкм. Содержание элементов, соответствующее стехиометрическому составу Fe_2B наблюдаются до глубины 23 мкм. Далее концентрация бора плавно уменьшается, и на глубине около 51 мкм следов бора не обнаруживается.

Таким образом увеличение времени выдержки образцов при легировании бором не приводит к пропорциональному росту глубины борирования. Так, увеличение времени борирования в 2 и в 4 раза увеличивает толщину однородного слоя Fe_2B в 1,2 и 1,9 раза. Вероятно, сказывается низкая скорость диффузии бора через изначально образующийся на поверхности слой борида дижелеза.

Выводы к главе

1. Облучение стали Ст3 пучком протонов приводит к ускорению коррозии на 3 порядка, значительно уменьшает пороговое значение относительной влажности, при которой проявляется коррозия. В отличие от атмосферной коррозии на радиационно-облученных образцах образуется соединение $FeOON$.

2. В случае иодной коррозии нержавеющей стали 1X18H10T обнаруживаются соединения иода, образованию которых способствует присутствие продуктов радиолиза. Подход, реализующий одновременное воздействие иодной среды и ионизирующего излучения, показывает

существенные отличия протекающих процессов и образующихся соединений от последовательного воздействия указанных факторов.

3. Методом ЯОР с использованием полученных сечений установлен состав и выявлено влияние тока и числа проходов при легировании на содержание легирующих элементов и износостойкость покрытий на основе сплава ВК8. Для покрытий на основе бора выявлена зависимость содержания бора от времени выдержки в расплаве буры.

Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Исследование взаимодействия ионизирующих излучений с полимерами интенсивно ведутся с 50-х годов прошлого столетия с использованием электронного и гамма-излучений. В результате были разработаны современные технологии (радиационное отверждение, радиационная низкотемпературная полимеризация и др.) и получены материалы с уникальными свойствами (самоклеющиеся пленки, термоусаживаемые материалы с повышенной огнестойкостью и др.) [89, 90]. Широкие перспективы в модификации свойств полимеров открывает ионная имплантация высокоэнергетичных ионов в полимерные материалы. Варьирование в широких пределах энергии ионов (от десятков кэВ до сотен МэВ), массы ионов (почти все элементы таблицы Менделеева), флюенса ионов (от 10^5 до 10^{18} см⁻²) позволяет решать широкий спектр задач. Среди них промышленное производство трековых мембран путем облучения высокоэнергетичными ионами аргона, криптона и ксенона пленок полиэтилентетрафталата, изменение в тонких поверхностных слоях электропроводящих, механических, оптических, трибологических, гидрофобных свойств [91-94]. С применением ионной имплантации получены полимерные полупроводниковые активные элементы – диоды, триоды [95].

Отличительной особенностью взаимодействия заряженных частиц с полимерами является стадийность твердотельных процессов при имплантации. На начальном этапе происходит взаимодействие ионов с полимером известного состава, в дальнейшем же взаимодействие происходит с образцом, у которого изменен химический состав и структура. Одним из процессов, влияющим на формирование свойств полимеров при ионной имплантации, является радиационно-химическое окисление (РХО). Образование карбонильных и гидроксильных групп при взаимодействии заряженных частиц с полимером существенно изменяет их свойства. Исследование РХО полимеров имплантированных заряженными частицами с энергией порядка сотен кэВ

(бором, фтором, аргоном, ксеноном, мышьяком, сурьмой) в плазменных разрядах проводились в 90-х годах [96, 97] и продолжаются в 2000-х [98-100]. Было показано, что в зависимости от типа структуры полимера существуют два типа окисления. Первый – когда изменение плотности вдоль трека приводит к образованию открытых пор в местах прохождения ионов и процесс окисления происходит за короткий временной промежуток на всю длину пробега заряженной частицы (реализуется при облучении, например, полиэтилена). Второй – когда изменение плотности вдоль трека иона не приводит к формированию открытых пор. Это приводит к замедлению движения кислорода по дефектам, созданным ионами (процесс характерен для полипропилена) и время окисления значительно увеличивается. Высокое содержание кислорода в облученном слое может влиять на поведение имплантируемых ионов [101], что необходимо учитывать при модификации поверхности с целью получения заданных свойств.

Помимо процессов окисления, облучение может вызывать распад молекул полимеров [102-104]. Состав приповерхностных слоев, подвергнутых облучению, изменяется с уходом летучих продуктов распада полимера, чаще всего в виде газов – водорода, кислорода, углекислого газа, угарного газа, этана [98-100, 105]. Эффективность выхода того или иного газа зависит от диаметра формирующегося трека и от размера молекулы газа [106]. Для бескислородных полимеров наиболее характерными являются водород и ацетилен, для кислородсодержащих – оксид и диоксид углерода. Распад молекул полимеров, сопровождаемый выходом газа, приводит к карбонизации поверхности [91, 92] и наблюдается с флюенсов 10^{13} - 10^{14} см⁻² для тяжелых ионов, 10^{15} - 10^{16} см⁻² для протонов, ионов бора и азота с образованием углеродных нанокластеров, гидрогенизированного углерода. Стоит отметить возможность радиационного сшивания полимеров - образование поперечных межмолекулярных связей. По поведению под действием ионизирующего излучения (ИИ) полимеры делят на преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктурирующиеся.

Таким образом, 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. Использование для этого метода РОР [107-109] позволило под действием заряженных частиц одновременно с образованием трековой структуры (эта область называется «пинамбра» и для ионов с энергией 0,1-7 МэВ/нуклон ее радиус достигает 50-100 Å [95]) регистрировать спектры обратного рассеяния, несущие информацию о составе образца.

Многочисленные исследования воздействия высокоэнергетичных ионов на полимерные материалы показали, что при облучении происходит интенсивная деструкция с выделением газообразных продуктов радиолиза, в результате чего значительно изменяется элементный состав и свойства полимера. Деструкция и состав продуктов радиолиза в сильной степени зависят от ЛПЭ ионов. Так при облучении полиэтилентерефталата электронами ($dE/dx \sim 0,02$ эВ/Å) газовыделение в основном содержит СО и СО₂; ионами гелия 3,7 МэВ ($dE/dx \sim 15$ эВ/Å) выделяется О₂ и Н₂; ионами серебра с энергией 180 МэВ ($dE/dx \sim 10^3$ эВ/Å) – в основном Н₂, СО, С₂Н₄ и т.д. Поэтому дальнейшее расширение радиационных технологий в производстве полимерных материалов и изделий на их основе требует детального изучения процессов деструкции под действием различного вида излучений, их энергии, флюенса, плотности потока и фракционирования поглощенной дозы. Большинство исследователей преимущественно изучают стационарные последствия облучения, хотя определяющими являются

кратковременные, метастабильные радиационно-химические механизмы, протекающие в процессе облучения. Исследовать их возможно только ионно-пучковыми методами *in situ*.

Общеизвестно [110], что наилучшими аналитическими характеристиками в ионно-пучковом анализе обладают ионы гелия с энергией 1,5-5 МэВ. Эта методика широко используется в анализе твердых тел и подробно изложена в первой главе. Применительно к полимерам она используется довольно редко и в основном как относительный метод, констатирующий поведение примесей при различных технологических действиях. Ряд особенностей, возникающих при облучении полимеров высокоэнергетичными тяжелыми заряженными частицами, значительно осложняет количественный анализ с помощью базового метода ионно-пучкового анализа, каковым является резерфордовское обратное рассеяние. Отметим основные из них.

Во-первых, важнейшей особенностью является деструкция полимера под действием анализирующего пучка. Как результат этого эффекта – выход рассеяния ионов от матрицы с увеличением флюенса уменьшается, а от анализируемой примеси может как увеличиваться (вследствие уплотнения матрицы), так и уменьшаться при уходе летучих соединений, образующихся при деструкции полимерной матрицы.

Во-вторых, основу подавляющего большинства полимеров составляют легкие элементы: водород, углерод, азот, кислород, фтор, рассеяние на которых ионов гелия не является резерфордовским. Поэтому даже при использовании стандартных программ обработки экспериментальных данных работать необходимо с сечениями ядерного обратного рассеяния, что усложняет процесс обработки спектров ОР.

В-третьих, в экспериментах с полимерами необходимо учитывать их низкую теплопроводность. При имплантации ионов МэВ-ных энергий температура непосредственно в треке достигает $\sim 10^4$ К. Охлаждение трека до

температуры, установившейся в полимерной мишени происходит за 10^{-9} - 10^{-10} с. При токе 10 нА и энергии ионов гелия 1,5 МэВ температура в месте попадания пучка составляла $\sim 100^\circ\text{C}$ [111]. Чтобы избежать термоиндуцированных эффектов целесообразно использовать методы снижения скорости набора дозы – вращение мишени для увеличения площади облучения, либо снижение тока пучка.

В-четвертых. Проблематичность идентификации тяжелых элементов с близкими массами вследствие незначительного отличия кинематических факторов. Эта проблема в большей мере характерна для установок, использующих циклотрон в качестве источника ионов.

Научно-методическое развитие пучковых неразрушающих методов анализа полимерных материалов проиллюстрировано в данной работе на примере полиэтилентерефталата и полиэтилена.

5.1 Радиационная деструкция полиэтилентерефталата

В нашей работе изучена деструкция ПЭТФ при облучении ионами гелия с энергией 3 МэВ. В экспериментах использовались пленки полиэтилентерефталата ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ $\rho=1,4$ г/см³): майлар толщиной 2,5 мкм фирмы Somar International Inc. и лавсан толщиной 10 мкм Владимирского завода полимерных пленок. Образцы наклеивались на кольцо диаметром 100 мм, которое могло вращаться под пучком со скоростью 60 об/мин, что увеличило эффективную площадь облучения до 5 см² при диаметре пучка 1,5 мм. Это позволило минимизировать термоиндуцированные эффекты, снизить минимальный шаг по дозе облучения на 2 порядка и контролируемым образом проводить облучение флюенсом 10^{10} - 10^{16} см⁻².

В процессе облучения пленок установлено, что даже относительно небольшие флюенсы ионов гелия ($\sim 3 \cdot 10^{13}$ см⁻²) приводят к их радиационному окрашиванию – появлению характерной желтизны. Для изучения этого радиационно-стимулированного явления нами дополнительно была проведена обработка образцов ускоренными электронами, т.е. частицами с более низкими ЛПЭ. Электроны (облучение проводилось на микротроне УрФУ при энергии

10 МэВ) также приводит к изменению оптических свойств пленок, однако визуально они не проявляются. Поэтому наведенное оптическое поглощение исследовали на спектрофотометре Helios-a как после облучения ионами гелия, так и электронами до флюенсов, соответствующих поглощенной дозе 500 кГр (Рисунок 60). Из Рисунка 60 следует, что значительно большие изменения оптических свойств наблюдаются в образцах, облученных ионами гелия. Кроме того, при облучении электронами изменения происходят преимущественно в ультрафиолетовой области (320-360 нм), а полоса поглощения после облучения ионами становится более интенсивной и формируется в широкой области, вплоть до видимого диапазона спектра.

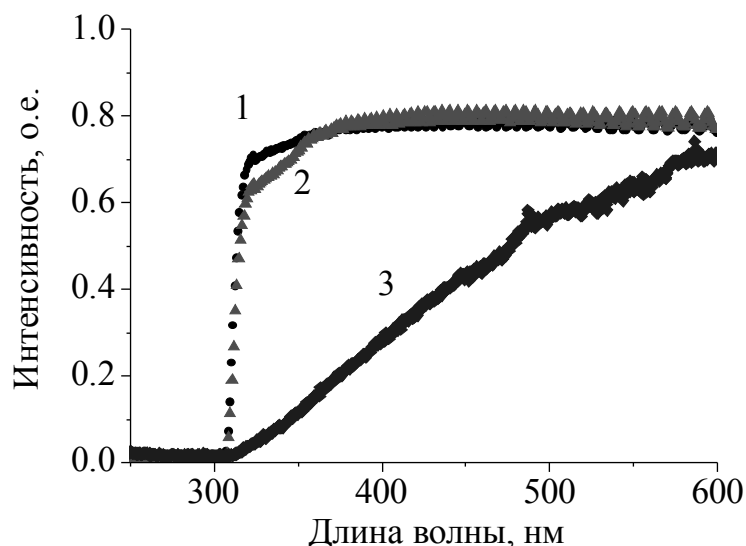


Рисунок 60 – Спектры пропускания исходных образцов ПЭТФ (1), облученных электронами до дозы 500 кГр (2) и ионами гелия (3)

При флюенсе $\sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдаемый цвет облученной пленки темножелтый, при 10^{15} см^{-2} цвет становится темнокоричневый, при 10^{16} см^{-2} образцы чернеют и охрупчиваются, что указывает на графитизацию полиэтилентерефталата и необратимость процессов. Облученные образцы мы наблюдали в течение 2х лет, и изменения в окраске не проявились. Изменение оптических свойств полимера связано с образованием структур с большим числом сопряженных кратных связей под действием заряженных частиц, которые,

являясь центрами окраски, более устойчивы чем центры окраски на основе относительно недолговечных свободных радикалов.

Стоит отметить, что ПЭТФ (торговые марки майлар, лавсан) считается наиболее радиационнотойким полимером и находит широкое применение в ядерной технике и технологиях. Однако его аттестация как «радиационнотойкого материала» обычно проводится при облучении электронами и γ -излучением. Результаты наших исследований и других авторов демонстрируют невысокую радиационную стойкость ПЭТФ в корпускулярных полях (особенно α -частиц и осколков деления), указывают на необходимость изменений и дополнений соответствующих справочных данных. Учет деградации свойств ПЭТФ особенно актуален в технологиях высокоэнергетичной ионной имплантации и переработки ОЯТ. Как отмечалось выше, созданная нами установка и разработанные методы позволяет проводить *in situ* эксперименты: одновременное исследование как изменения свойств, так и динамики поведения элементного состава полимера.

Для исследования состава полимера был применен в том числе метод ОР. В методе обратного рассеяния ионов при малых флюенсах для уменьшения статистических ошибок при регистрации энергетических спектров обратного рассеяния необходимо было увеличивать телесный угол детектора. Однако это приводит к так называемому геометрическому страгглингу, т.е. увеличению разброса рассеянных частиц по энергии за счет расширения угла детектирования. Для подавления этого эффекта перед входным окном детектора нами устанавливалась вертикальная щелевая диафрагма $3 \times 15 \text{ мм}^2$. Диаметр входного окна поверхностно-барьерного детектора составлял 20 мм. При использовании коллимирующей диафрагмы был достигнут разброс по энергии за счет страгглинга $\leq 10 \text{ кэВ}$. При анализе на содержание водорода ядра отдачи регистрировались также со щелевой диафрагмой на угле 30° в геометрии «на пролет». Перед входным окном детектора устанавливалась лавсановая пленка толщиной 20 мкм для поглощения частиц анализирующего ионного пучка.

Ниже приведены спектры, полученные в результате экспериментов по облучению ПЭТФ. На Рисунке 61 показаны спектры ОР от исходного образца лавсана толщиной 10 мкм и после облучения флюенсом до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и 10^{15} см^{-2} . В области 80-115 каналов явно выражено уменьшение выхода ионов, рассеянных на атомах кислорода. При этом выход рассеяния с углерода меняется незначительно. В спектре ОР от исходного образца в области 115 канала проявляется подъем, вызванный нерезерфордовским сечением рассеяния ионов гелия с энергией около $\sim 3 \text{ МэВ}$ на кислороде (Рисунок 6), а не изменением концентрации кислорода с глубиной. В спектрах 2 и 3 от облученных образцов данный подъем компенсируется уменьшением концентрации атомов кислорода в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм в результате воздействия пучка ионов.

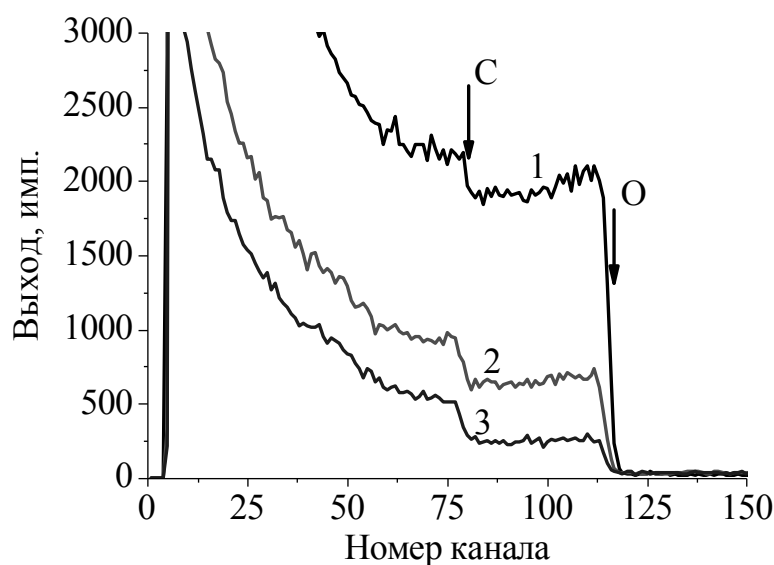


Рисунок 61 – Спектры ОР от лавсана: 1 – исходный образец; после облучения:
2 - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 3 - 10^{15} см^{-2}

Полученные спектры ядер отдачи позволили оценить содержание водорода в образцах до и после облучения. На Рисунке 62 приведены энергетические спектры протонов отдачи, регистрируемые на угле 30° . Уменьшение ширины пика ядер отдачи говорит нам о том, что после облучения флюенсом $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ толщина пленки уменьшилась почти в 2 раза.

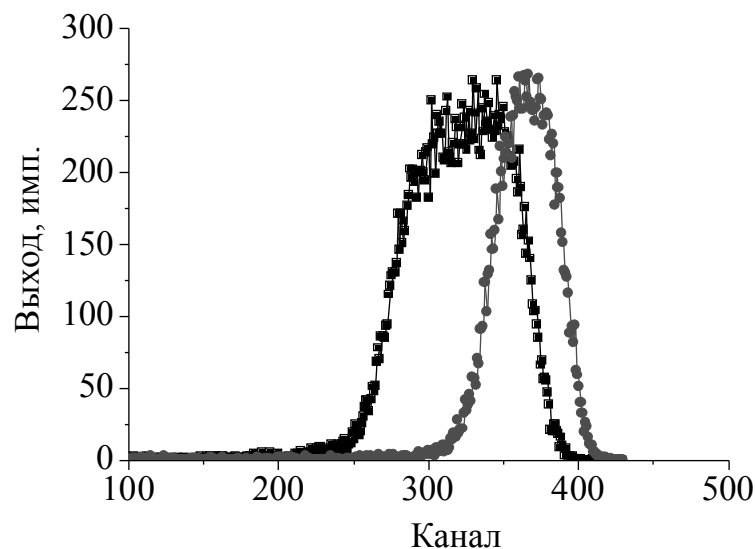


Рисунок 62 – Выход ядер отдачи от необлученного и облученного флюенсом $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$

Динамика изменения содержания кислорода в лавсане в зависимости от флюенса ионов гелия показана на Рисунке 63. Резкое уменьшение содержания кислорода начинает проявляться еще на начальных этапах облучения в диапазоне флюенсов 10^{11} - 10^{12} см^{-2} , начиная с флюенса $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ интенсивность выхода кислород снижается. Уменьшение содержания углерода (Рисунок 61) и водорода (Рисунок 62) явно выражено при флюенсе $6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Анализ кривых показывает, что скорость убыли кислорода значительно превосходит убыль водорода и углерода. С ростом флюенса наблюдается стабилизация содержания кислорода на уровне 1,5-2 ат.% при флюенсе $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, при этом установленная концентрация кислорода перестает изменяться с глубиной. Стабилизация содержания углерода и водорода наступает при флюенсе $\sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, при этом содержание водорода уменьшается в 2 раза, а углерода – в 1,2 раза. Как для образца толщиной 2,5 мкм, так и для образца толщиной 10 мкм наблюдается увеличенный выход кислорода с приповерхностных слоев толщиной до 0,2 мкм, со спадом выхода с глубины 0,3-1 мкм.

Сравнивая Рисунки 63 и 64 можно отметить, что стабилизация содержания кислорода и водорода происходит при различных флюенсах: $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и $3 \cdot 10^{15}$

см⁻² соответственно. При этом в диапазоне доз до $1,2 \cdot 10^{15}$ см⁻² обе зависимости имеют экспоненциальный спад, для водорода начиная с флюенса $1,2 \cdot 10^{15}$ см⁻² зависимость близка к линейной. Данные зависимости, имея общий вид, показывают значительные различия в степени обеднения образца по обоим элементам в зависимости от флюенса. На начальных этапах, в диапазоне флюенсов 10^{13} - 10^{15} см⁻² потери водорода менее выражены, чем кислорода. Можно предположить, что значительная часть кислорода при деструкции лавсана выходит в виде O₂, так как при резком уменьшении концентрации кислорода содержание водорода и углерода меняются не столь сильно.

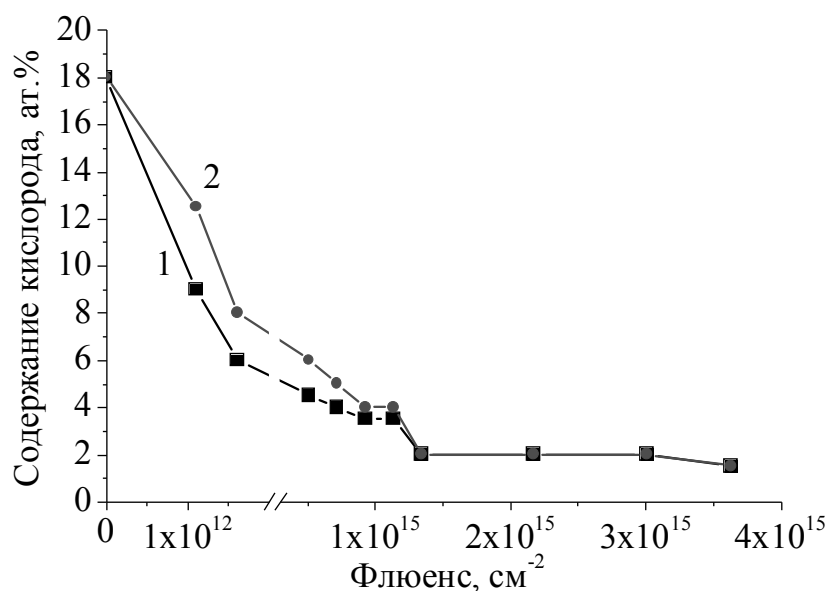


Рисунок 63 – Содержание кислорода в лавсане в зависимости от флюенса ионов гелия на глубине до 0,2 мкм (1) и 0,2-1 мкм (2)

Схожие исследования, но при большей энергии гелия (3,7 МэВ) были проведены французской группой с шагом по флюенсу в $7 \cdot 10^{13}$ см⁻² [112]. Потери водорода, углерода и кислорода на уровне стабилизации определены в 45, 15 и 85% соответственно [112] в сравнении с 48, 17, 89% в нашей работе. Изначальное соединение C₁₀H₈O₄ приходит к виду C_{8,3}H_{4,16}O_{0,44}.

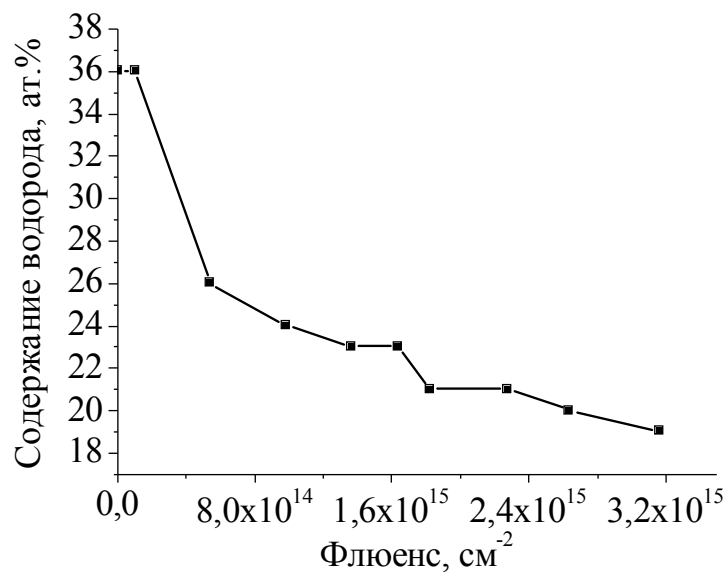


Рисунок 64 – Содержание водорода в лавсане в зависимости от флюенса ионов гелия

Возвращаясь к упомянутой выше особенности, связанной с идентификацией тяжелых элементов в исследуемых образцах стоит отметить следующее. В процессе исследований в пленках Владимирского завода нами была обнаружена примесь тяжелого элемента (Рисунок 61). По спектрам ХРИ данный элемент был идентифицирован как сурьма. Технологи завода не смогли объяснить ее происхождения, так как пленка изготавливается из гранул китайского производства, а синтезом полиэтилентерефталата завод не занимается. Мы выяснили, что при синтезе полиэтилентерефталата самым дешевым катализатором является трехокись сурьмы, т.е. ее присутствие – следствие неполной очистки продукта от катализатора. На Рисунке 61 приведены спектры обратного рассеяния от пленки Владимирского завода. Спектр №1 измерен при минимальном флюенсе анализирующего пучка, спектр №2 после облучения пленки флюенсом $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, когда активная фаза деструкции лавсана уже завершилась. Выход рассеяния от матрицы сильно уменьшился, при этом выход рассеяния от примеси увеличился почти в 2 раза. Сурьма образует летучие соединения только со фтором, и не выходит с поверхности вместе с газообразными продуктами как кислород, углерод и водород. Увеличение выхода

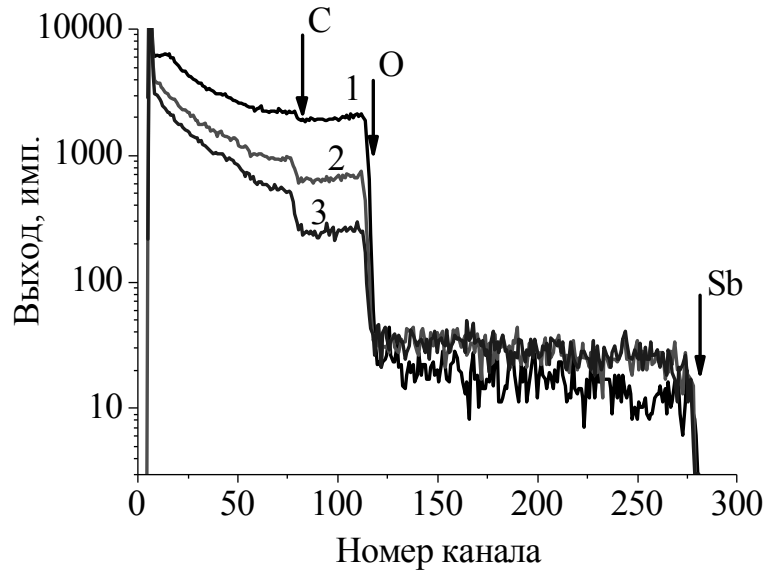


Рисунок 65 – Спектры ОР от лавсана: 1 – исходный образец; после облучения: 2 - $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 3 – 10^{15} см^{-2} . Отмечена область, соответствующая рассеянию от атомов сурьмы

рассеяния от примеси объясняется увеличением плотности карбонизированного деструктурированного лавсана. В результате обработки с помощью программы SIMNRA спектров исходного образца в пленке Владимирского завода нами установлено содержание сурьмы в количестве $0,59 \cdot 10^{-4}$ ат.%. Анализ, проведенный доцентом кафедры физико-химического анализа ФТИ Лисиенко Д.Г. методом масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой установил присутствие сурьмы в количестве $0,38 \cdot 10^{-4}$ ат.%. Некоторое различие результатов анализа может быть связано с неточностью физических данных по сечениям ядерного обратного рассеяния и тормозных способностей. Заметим, что лавсановая пленка Владимирского завода использовалась при производстве ядерных фильтров, изготавливаемых в ОИЯИ (Дубна) и Томском политехническом университете для прецизионных медицинских и биоинженерных технологий.

Оценка содержания кислорода и углерода в облученных образцах проведена в том числе и с использованием РНП-приближения (рассеяние на поверхности, [110]). С учетом перерасчета тормозных способностей концентрация углерода

уменьшилась в 1,4 раза (1,2 раза по результатам моделирования в программе SIMNRA), а концентрация кислорода уменьшилась в 10,4 раза (в 12 раз по результатам моделирования в программе SIMNRA).

Таким образом, при облучении лавсана ионами гелия с энергией порядка 1 МэВ/нуклон наблюдается изменение структуры и элементного состава, что приводит к изменению плотности, оптических и механических свойств исследуемого материала. При флюенсах около 10^{15} см⁻² образец приобретает желтую окраску, дальнейшее облучение приводит к изменению цвета на коричневый и черный. При таких флюенсах наблюдается потеря эластичности и охрупчивание пленки. Об изменении плотности можно судить по изменению тормозных способностей вещества при одновременном уменьшении толщины образца. Изменение элементного состава вызвано выходом газообразных продуктов деструкции полимера. При флюенсах до 10^{15} см⁻² большая часть кислорода выходит в виде O₂, затем начинает преобладать выход соединений вида CO, CH.

5.2 Радиационное окисление полиэтилена

Известно [113], что для всех бескислородных полимеров после ионной имплантации (энергия ~десятки кэВ/нуклон) наблюдается интенсивная оксидация, что приводит к неконтролируемому изменению технологических и эксплуатационных свойств материала. Анализ литературных данных, показал [95], что эти процессы исследованы для достаточно широкого класса ускоренных ионов, однако только в энергетическом диапазоне, где характерны ядерные потери энергии.

Целью данной работы явилось исследование радиационно-стимулированного окисления бескислородного полимера заряженными частицами, для которых характерны электронные (неупругие) потери энергии. Исследование мы провели на полиэтилене – бескислородном полимере, наиболее широко используемом в технологической, медицинской, бытовой деятельности человека. Использован

полиэтилен низкого давления производства «Башполимер», химическая формула $-\text{CH}_2-$, плотность $0,96 \text{ г/см}^3$, толщина 6 мкм. Облучение и анализ проводились ионами гелия с энергией 2,95 МэВ. Эксперименты проводились на той же установке, что и эксперименты по деструкции лавсана. Моделирование спектров проводилось с использованием сечений ЯОР [15].

Выбор энергии и типа анализирующих частиц определился двумя обстоятельствами. Во-первых, энергия ионов должна быть такой, чтобы на всем пути в полимере обеспечивалось значительное превышение ионизационных потерь над ядерными. Во-вторых, поскольку для энергии ионов гелия $\sim 1 \text{ МэВ/нуклон}$ сечение рассеяния на углероде и кислороде не являются резерфордовскими, необходимо выбрать такой энергетический интервал, в котором сечение ядерного обратного рассеяния на кислороде было бы выше, нежели на углероде. Из Рисунка 6 видно, что этому требованию удовлетворяет диапазон энергий 2,5-2,95 МэВ, в котором отношение $\sigma_{\text{ядерн}}/\sigma_{\text{резерф}}$ для углерода составляет $\sim 0,2$, а для кислорода $\sim 1,4$. При этих условиях максимальная чувствительность по системе углерод-кислород достигается именно при использовании ионов гелия.

Процесс окисления осуществлялся путем напуска воздуха в исследовательскую камеру в промежутках между измерениями спектров ОР [114]. Время выдержки в воздухе составило 5 мин. и определялось временем напуска воздуха в исследовательскую камеру до атмосферного давления, а затем откачкой вакуумными насосами до 10^{-3} Па. Отсутствие кислорода в исходном материале приводит к активным процессам РХО при облучении данного полимера. Рассчитанный для данной энергии ионов гелия пробег в полиэтилене составляет 16,7 мкм, что почти в 3 раза превышает толщину исследуемой пленки, потеря энергии в ней составляет 0,5 МэВ, таким образом обеспечивалось преобладание ионизационных потерь энергии ионами гелия ($\sim 95\%$).

Информация об изменении элементного состава в процессе окисления была получена по спектрам ЯОР. На Рисунке 66 показаны спектры ОР от исходного образца полиэтилена, и облученного флюенсами $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Хорошо видно, что с увеличением числа циклов облучение-окисление растет содержание кислорода в образце (область 75-100 канала). Моделирование спектров в программе SIMNRA показало, что кислород проникает на всю глубину зондируемого слоя, при этом распределяется по глубине практически равномерно за сравнительно короткое время – в течение 5 минут. Содержание углерода (область до 75 канала) в абсолютных единицах не меняется, спектр лишь приподнимается на величину, равную росту содержания кислорода.

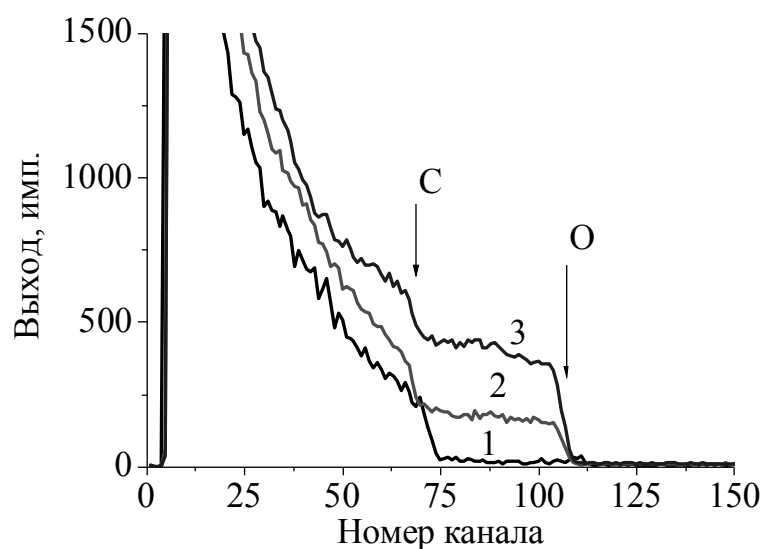


Рисунок 66 – Спектры обратного рассеяния от полиэтилена при различных флюенсах заряженных частиц: 1 – исходный, 2 – $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, 3 – $1,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

На Рисунке 67 приведена зависимость содержания кислорода в облученном образце полиэтилена от флюенса ионов He^+ . Из графика следует, что с увеличением флюенса практически линейно растет содержание кислорода в облученном образце. При достижении флюенса $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ содержание кислорода перестает изменяться и остается практически постоянным на уровне 3 ат.%. Такое поведение окислительного процесса, на наш взгляд, объясняется следующим. На начальных стадиях облучению подвергается исходный

полиэтилен, а после достижения некоторой дозы, соответствующей однократному заполнению поверхности полимера треками ионов, в последующем облучается уже ионномодифицированный полимер. В нашем случае это радиационнощитый полиэтилен. По этой причине принципиально меняется характер ионно-индуцированных процессов. Из наших экспериментов можно оценить размеры трека иона гелия, в которых происходит интенсивное связывание кислорода, эта область соответствует диаметру трека $\sim 3,3 \text{ \AA}$. Расчеты показывают, что для ионов с энергией 100-1000 кэВ/нуклон в воде (среда, близкая по эффективному номеру к полимерам) размеры трека, т.е. область с пониженной плотностью, оценивается примерно диаметром в 10 \AA . В наших измерениях содержатся данные фактически о структуре ионного трека – в треке до диаметра $3,3 \text{ \AA}$ существует область с наиболее высокой плотностью оборванных углеродных связей, способных обеспечивать химическую связь кислорода.

Однако процесс окисления после 5 мин. экспозиции не заканчивается – просто резко уменьшается скорость процесса. Образцы, облученные флюенсом $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и выдержанных в атмосфере в течение 4, 8 и 16 часов содержали 3,8, 4,4 и 5,2 ат.% кислорода соответственно. На Рисунке 68 приведены результаты дегидрирования полиэтилена в результате облучения ионами гелия. Видно, что при флюенсе $1,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ уменьшение водорода не более 10%, т.е. элементный состав изменяется незначительно, но изменяется структура полимера. При этом скорость окисления модифицированного, уже содержащего кислород, полиэтилена, становится на 2 порядка ниже, чем исходного полиэтилена. Известно [95], что в полиэтилене вдоль траектории движения иона формируется сквозная нанопора, по которой с аномально высокой скоростью транспортируется кислород и практически сразу происходит окисление на всю глубину после разгерметизации экспериментальной камеры. Однако существуют полимеры, в которых не образуются подобные поры, к таким относится, например, полипропилен. При одинаковых условиях облучения с полиэтиленом окисление полипропилена продолжается несколько десятков суток [96].

Таким образом, мы считаем, что после облучения полиэтилена критической дозой в последующем треке иона не формируется нанопора, а имеет место медленная диффузия кислорода по ионно-индуцированным дефектам.

По данным ИК-спектроскопии связывание кислорода в ионно-имплантированном слое сопровождается образованием карбонильных и гидроксильных групп [95]. Наблюдается снижение содержания водорода с увеличением флюенса, и стабилизация выхода водорода при флюенсе $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, при этом стабилизация наступает на уровне 55 ат. %.

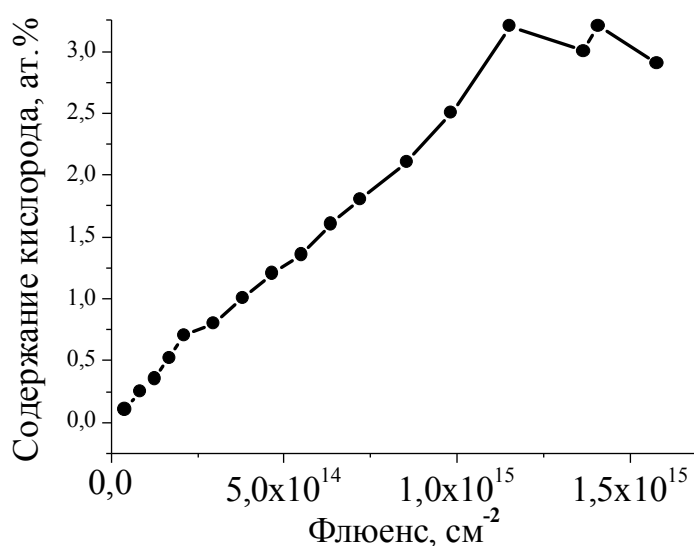


Рисунок 67 – Изменение содержания кислорода в полиэтилене в зависимости от флюенса ионов He^+

Сравнение содержания кислорода с аналогичной величиной в работе [96] показывает, что на протекание процесса окисления влияет механизм образования трека (за счет ионизационных потерь либо упругого рассеяния). В данной работе для ионов He^+ с энергией 2,95 МэВ и тонкой мишени почти все потери энергии идут на ионизацию среды. При этом образование радикалов происходит менее эффективно чем при упругом взаимодействии. В [115] проводилась имплантация ионов фтора с энергией 50-200 кэВ, для которых доля энергетических потерь за счет ядерных столкновений составляет около 60%. При флюенсе $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ стабилизация содержания кислорода в образце наступила на уровне 16 ат. %.

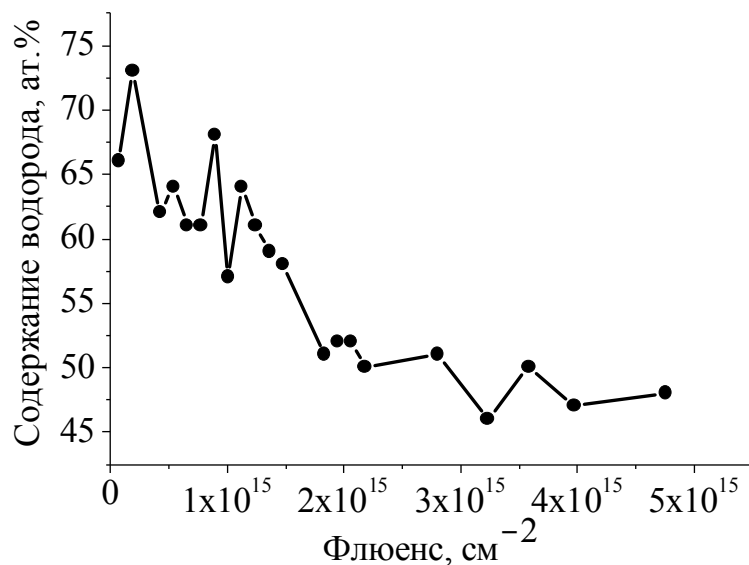


Рисунок 68 – Изменение содержания водорода в полиэтилене в зависимости от флюенса ионов He^+

Как и в случае с ПЭТФ, при облучении наблюдается изменение оптической плотности полиэтилена. Оно начинает проявляться с флюенса 10^{13} см^{-2} , образец приобретает желтоватый цвет. При флюенсе 10^{16} см^{-2} полиэтилен в области действия пучка становится черным, графитизируется. Изменение оптических свойств связано с образованием карбонильных групп, которые содержат, в том числе, и кислород [116].

Таким образом, нами установлено, при облучении полиэтилена низкого давления ионами гелия с энергией 2,95 МэВ и последующем контакте с атмосферой, эффективно протекает РХО. При этом за счет выбора энергии частиц и толщины образцов реализован ионизационный механизм образования треков. Обнаружено существование двух механизмов РХО, отличающихся различными скоростями протекания процесса. При реализации первого механизма содержание кислорода изменяется линейно с ростом флюенса частиц и происходит замедление роста начиная с уровня 3 ат.% (соответствует флюенсу $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). На этом этапе основную роль в процессе оксидирования играет захват кислорода, проникающего в радиационно поврежденный слой, на молекулярные фрагменты,

свободные радикалы и другого рода дефекты. По этой причине наблюдается практически линейная зависимость концентрации кислорода от флюенса ионов. При высоких дозах имплантации, начиная с флюенса $1,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, реализуется второй механизм РХО, при котором роста содержания кислорода за время выдержки 5 мин. уже не происходит, и требуется выдержка в течение нескольких часов. Образуется карбонизированная фаза полимера за счет связывания отдельных углеродных кластеров, наблюдается значительное снижение генерирования центров захвата кислорода и замедляется рост концентрации кислорода в имплантированном слое. Дегидрирование прекращается при флюенсе $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, потери углерода не превышают 5%.

Выводы к главе

Облучение тяжелыми заряженными частицами приводит к деструкции полиэтилентерефталата и возможности окисления полиэтилена при контакте с кислородом воздуха, что существенно изменяет структуру и состав облучаемых образцов. Реализованный метод исследования *in situ* позволил проводить одновременное облучение и измерения спектров обратного рассеяния, ядер отдачи и характеристического излучения, что дало возможность установить принципиальное отличие радиационно-химических процессов, протекающих в полимерных материалах при облучении тяжелыми ионами по сравнению с редкоионизирующим излучением. Эти процессы обусловлены формированием расширенной трековой структуры, кроме того наблюдается:

1. Для полиэтилентерефталата – расширение области оптического поглощения облученного образца и изменение состава продуктов радиолиза полимера.

2. Для полиэтилена – уменьшение влияния рекомбинации радиационных дефектов и восстановления разорванных при облучении химических связей. Формирование расширенной трековой структуры способствует интенсивному окислению образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы состоят в следующем:

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} см⁻².

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ТЗЧ	– Тяжелая заряженная частица
РФА	– Рентгенофлюоресцентный анализ
РФЭС	– Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РОР	– Резерфордское обратное рассеяние
ЯОР	– Ядерное обратное рассеяние
ЯО	– Ядра отдачи
ОР	– Обратное рассеяние
РХО	– Радиационно-химическое окисление
ИИ	– Ионизирующее излучение
НИЭФЛ	– Научно-исследовательская электрофизическая лаборатория
ТВЭЛ	– Тепловыделяющий элемент
ТВС	– Тепловыделяющая сборка
ОЯТ	– Отработанное ядерное топливо
ЭИЛ	– Электроискровое легирование
БД	– База данных
ЯТ	– Ядерное топливо
ПК	– Персональный компьютер
ЭГ	– Электростатический генератор
ХРИ	– Характеристическое рентгеновское излучение
СУЗ	– Системы управления и защиты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.П. Чернов Основы ядерного анализа твердого тела / Чернов И.П., Крючков Ю.Ю.. — М. : Энергоатомиздат, 1999. — 349 с.
2. Сиротинин Е.И. Форма спектра частиц, рассеянных на толстой мишени, и определение его с помощью энергетических потерь / Сиротинин Е.И., А.Ф.Тулинов, А.Фидеркевич, К.С.Шишкин // Вестник МГУ. — 1971. — №5. — С.541-546.
3. Urmanov A.R. Multiple-scattering and ion effective charge deviation effect on the energy spectrum form of particles back-scattered from a thick target / Urmanov A.R., Neshov F.G., Puzanov A.A., Shubin V.P. // Rad.Eff. — 1977. — V.33. — P.141-144.
4. Бажуков С.И. Двукратное рассеяние протонов от тонкой самоподдерживающейся пленки / Бажуков С.И., Кибардин А.В., Пузанов А.А., Пяткова Т.М., Урманов А.Р. // Поверхность: физика, химия, механика. — 1988. — №5. — С.42-45.
5. Bloch F. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Electronen / Bloch F. // Z. Phys. — 1993. — V.81. — P.363.
6. Ziegler J.F. Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter / Ziegler J.F. // Appl. Phys. Rev. — 1999. — V.85 (№3). — P.1249-1272.
7. Шульга Н.Ф., Трофименко С.В. // Об эффекте плотности в ионизационных потерях энергии высокоэнергетических частиц в тонких слоях вещества. — М.: Издательство МГУ, 2012.
8. Lindhard J., Winter A. Stopping power of electron gas and equipartition rule / Lindhard J., Winter A. // Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. — 1964. — V.34 (№4). — P.1-22.

9. Gerjuoy E. Cross Section for Energy Transfer between Two Moving Particles / Gerjuoy E. // Phys. Rev. — 1966. — V.148-1. — P.54-59.

10. <http://home.rzg.mpg.de/~mam/> .

11. Gurbich A.F. Evaluation of non-Rutherford proton elastic scattering cross-section for oxygen / Gurbich A.F. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — V.129. — P.311-316.

12. Liu J.R. (a,a) cross sections on B11 for a-energies between 1.0 and 5.3 MeV / Liu J.R., Zheng Z.S., Chu W.K. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1996. — V.108. — P.1-6.

13. Leavitt J.A. Cross-section for $170,5$ backscattering of 4He from carbon for 4He energies between 1.6 and 5.0 MeV / Leavitt J.A., Stoss Jr.P., Oder J.G. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1989. — V.40/41. — P.776-779.

14. Leavitt J.A. Cross-section for $170,5$ backscattering of 4He from oxygen for 4He energies between 1.8 and 5.0 MeV / Leavitt J.A., Oder J.G., Lin Z. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1990. — V.44. — P.260-265.

15. <http://www-nds.iaea.org/iband1/> .

16. 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.

17. Мухин К.Н. Экспериментальная ядерная физика / Мухин К.Н.. — М.: Лань, 2009. — Т. 1 : 384 с.

18. Hodgson P.E. The optical model of elastic scattering / Hodgson P.E. — London: Oxford University Press, 1963.

19. Gurbich A.F. On the concept of an actual Coulomb barrier / Gurbich A.F. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2004. — V.217. — P.183-186.

20. Barradas N.P. Determination of non-Rutherford cross-sections from simple RBS spectra using Bayesian inference data analysis / Barradas N.P., Ramos A.R., Alves E. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2008. — V.266. — P.1180-1184.

21. Bozoian M. A useful formula for departures from Rutherford backscattering / Bozoian M. // Nucl. Instr. Meth. B. — 1993. — V.82. — P.602-603.

22. Bozoian M. Thresholds of non-Rutherford nuclear cross sections for ion beam analysis / Bozoian M. // Nucl. Instr. Met. Phys. Res. B. — 1991. — V.56–57. — P.740-743.

23. Bozoian M. Deviations from Rutherford-scattering cross sections / Bozoian M., Hubbard K.M., Nastasi M. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1990. — V.51. — P.311-319.

24. Tang J. Comments on the classical approach to non-Rutherford cross section calculations / Tang J., Sun Y., Cheng H., Shen H. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1993. — V.74. — P.491-495.

25. Ve eser L. Polarization measurements near isobaric analogue resonances in ^{139}La and ^{141}Pr / Ve eser L., Haeberli W. // Nucl. Phys. A. — 1968. — V.115. — P.172-184.

26. Неклюдов И.М. Эффекты взаимодействия потоков заряженных частиц с твердыми телами. Современный статус имитационных исследований / Неклюдов, И.М., Воеводин В.Н., Толстолуцкая Г.Д. // ВИТТ-2011. Материалы 9-й международной конференции. — Минск, Беларусь, 2011. — С. 154-156.

27. Воеводин В.Н. Конструкционные материалы ядерной энергетики - вызов 21 века / Воеводин В.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — №2. — С.10-22.

28. Was G.S. Radiation Effects in Solids. Chapter 15. Role of irradiation in stress-corrosion cracking. — Springer, 2007. P.421-447.

29. Lapuerta S. Role of proton irradiation and relative air humidity on iron corrosion / Lapuerta S., Moncoffre N., Millard-Pinard N. et al. // J. Nucl. Mater. — 2006. — V.352. — P.174-181.

30. Nuefuss S. Experimental simulation of possible radiation-corrosive processes in container with spent nuclear fuel after groundwater ingress / Nuefuss S., Cuba V., Silber R., Mucka V. et al. // Czech. J. Phys. — 2006. — V.56. — P.365-372.

31. Kondou K. Study on irradiation induced corrosion behavior in austenitic stainless steel using hydrogen-ion bombardment / Kondou K., Hasegawa A., Abe K. // J. Nucl. Mater. — 2004. — V.329-333. — P.652-656.

32. Jiao Z. Deformation microstructure of proton-irradiated stainless steels / Jiao, Z., Busby J.T., Was G.S. // J. Nucl. Mater. — 2007. — V.361. — P.218-227.

33. Vladimirov P. Displacement damage and transmutations in metals under neutron and proton irradiation / Vladimirov P., Bouffard S. // C. R. Physique. — 2008. — V.9. — P.303-322.

34. Gomez-Sanchez A.V. Effect of temperature on the stress corrosion cracking of zircaloy-4 in iodine alcoholic solutions / Gomez-Sanchez A.V., Farina S.B., Duffo G.S. // Corr. Sci. — 2007. — V.49. — P.3112-3117.

35. Whitehead N.E. A study of corrosion products using a cocktail of radionuclides / Whitehead N.E. // J. Rad. Nucl. Chem. — 1994. — V.185 (№1). — P.45-55.

36. Lapuerta S. The influence of relative humidity on iron corrosion under proton irradiation / Lapuerta S., Bererd N., Moncoffre N., Millard-Pinard N. // J. Nucl. Mater. — 2008. — V.375. — P.80-85.

37. Wren J.C. Corrosion of stainless steel by gaseous I₂ /Wren J.C., Glowa, G.A., Merritt J. // *J. Nucl. Mater.* — 1999. — V.265. — P.161-177.
38. Nugraha T. Iodine retention on stainless steel sampling lines. Dissertation M.A.Sc.University of Toronto - Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry / Nugraha T. // Ottawa: National Library of Canada, 1997. — 189 c.
39. Funke F. Iodine-steel reactions under severe accident conditions in light-water reactors / Funke F., Greger G.-U., Hellmann S. et al. // *Nucl. Eng. Des.* — 1996. — V.166. — P.357-365.
40. Allen G.C. Chemical state and distribution of iodine deposits on 17%Cr/12%Ni steel oxidised in CO₂/CH₃I gas mixtures / Allen G.C., Tyler J.W. // *J. Nucl. Mater.* — 1990. — V.170. — P.276-285.
41. Tyler J.W. Surface analysis using x-ray photoelectron spectroscopy of iodine deposits on 17%Cr/12%Ni and mild steel surfaces oxidised in CO₂/CH₃I gas mixtures / Tyler J.W. // *J. Nucl. Mater.* — 1989. — V.161. — P.72-88.
42. Kiselevskii V.N. Corrosion-cracking resistance of austenitic stainless steel under stress in iodine medium / Kiselevskii V.N., Kovalev V. V., Neklyudov I. M., Ozhigov L.S. // *Strength of Material.* — 1999. — V.25 (№12). — P.864-868.
43. Sidky P.S. Iodine stress corrosion cracking of Zircaloy reactor cladding: iodine chemistry (a review) / Sidky P.S. // *J. Nucl. Mater.* — 1998. — V.256. — P.1-17.
44. Duffo G.S. Diffusional control in the intergranular corrosion of some hcp metals in iodine alcoholic solutions / Duffo G.S., Farina S.B. // *Corr. Sci.* — 2005. — V.47. — P.1459–1470.
45. Fournier L. Proton irradiation effect on microstructure, strain localization and iodine-induced stress corrosion cracking in Zircaloy-4 / Fournier L., Serres A., Auzoux Q., Leboulch D., Was G.S. // *J. Nucl. Mater.* — 2009. — V.384. — P.38–47.

46. Fregonese M. Strain-hardening influence on iodine induced stress corrosion cracking of Zircaloy-4 / Fregonese M., Olagnon C., Godin N., Hamel A., Douillard T. // J. Nucl. Mater. — 2008. — V.373. — P.59-70.

47. Likhanskii V.V. Theoretical simulation of the quasistationary crack growth in zirconium claddings in an iodine atmosphere under stress / Likhanskii V.V., Matveev L.V. // Atomic Energy. — 2001. — V.91 (№2). — P.647-652.

48. Ma Y. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content / Ma Y., Li Y., Wang F. // Corr. Sci. — 2009. — V.51. — P.997-1006.

49. Lin Ch.-Ch. Chemical effects of gamma radiation on iodine in aqueous solutions / Lin Ch.-Ch. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1980. — V.42. — P.1101-1107.

50. Зырянов С.С. О некоторых проблемах радиационно-стимулированной коррозии материалов / Зырянов С.С., Кружалов А.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. — 2010. — Вып. 26. — С.214-224.

51. Верхотуров А.Д. Технология электроискрового легирования металлических поверхностей / Верхотуров А.Д., Муха И.П. — Киев: Техника, 1986.

52. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов / Ворошнин Л.Г.. — Минск: Беларусь, 1981. — 205 с.

53. Нестеренко Е. А. Особенности диффузионного борирования при химико-термоциклической обработки углеродистых сталей / Нестеренко, Е. А., Бартенкова Е. В. // Ползуновский Альманах. — 2011. №4. — С. 206-207.

54. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов / Ворошнин Л.Г.. — Минск: Беларусь, 1981. — 205 с.

55. Баландин Ю.А. Кинетика борирования инструментальных сталей в виброкипящем слое / Баландин Ю.А. // Известия Челябинского научного центра. — 2003. — №1(18). — С.76-78.

56. Ляхович Л. С. Многокомпонентные диффузионные покрытия / Ляхович, Л. С., Ворошнин Л. Г., Панич Г. Г., Щербаков Э. Д. — Минск: Наука и техника, 1974. — 268 с.

57. Мишустин Н. М. Состав, структура и свойства износостойких покрытий, полученных на сталях 65Г и 50ХГА при скоростном ТВЧ-борировании / Мишустин Н. М., Иванайский В. В., Ишков А. В. // Известия Томского политехнического университета. — 2012. — Т. 320, №2, Математика и механика. Физика.

58. Змий В.И. Коррозионно-эрозионно-стойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб вторичного контура АЭС / В.И. Змий, С.Г. Руденький, Н.Ф. Карцев, В.В. Кунченко, М.Ю. Бредихин и др. // Вопросы атомной науки и технике . — 2009, №2. — С. 164-168.

59. Ведьманов Г.Д. Методы мгновенного ядерного элементного анализа на циклотроне УГТУ-УПИ / Ведьманов Г.Д., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Вестник Уральского государственного технического университета - УПИ. — 2006. — №5(76). — С. 149-165.

60. Ведьманов Г.Д. Труды V всесоюзного совещания по физике взаимодействия заряженных частиц с монокристаллами / Ведьманов Г.Д., Нешов Ф.Г. . — М.: Изд-во МГУ, 1974. — С. 461.

61. Shirle D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold / Shirle D.A. // Phys. Rev. B. — 1972. — V.5(12). — P.4709-4714.

62. Wagner C. D. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. — 1979.

63. Mayer M. Proceedings of the 15th international conference on the application of accelerators in research and industry / Mayer M. // SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA. — American institute of physics conference proceedings 475, 1999. — P.541.

64. SIMNRA user's guide [электронный ресурс] // режим доступа: www2.if.usp.br/~lamfi/guia-simnra.pdf.

65. Swint J.B. Cross sections as a function of energy for the scattering of protons from C12 /Swint J.B., Barnard A.C.L, Clegg T.B., Weil J.L. // Nucl. Phys. — 1966. — V.86. — P.119-129.

66. Abriola D. Proton elastic scattering differential cross-sections for 12C / Abriola D., Gurbich A. F., Kokkoris M., Lagoyannis A., Paneta V. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 2001. — V.269(18). — P.2011-2016.

67. Preskitt C.A., Alford W.P. Elastic scattering of protons by vanadium, chromium, iron, and cobalt / Preskitt C.A., Alford W.P. // Phys. Rev. — 1959. — V.115(2). — P.389-397.

68. Борисов А.М. Применение спектрометрии ядерного обратного рассеяния протонов с энергией 6-8 МэВ для исследования бора в материалах / Борисов А.М., Востриков В.Г., Нешов Ф.Г., Романовский Е.А. и др. // Физика и химия обработки материалов. — 2007. — №1. — С.73-76.

69. Бакуи А. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния протонов как метод исследования процессов модификации поверхностных слоев материалов: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.16 / Бакуи А., НИИЯФ МГУ. М., 2004. 140 с.

70. Bromley D. A. Elastic Scattering of 5.25-Mev Protons from Co, Ni, Cu, and Zn / Bromley D. A., Wall N.S. // Phys. Rev. — 1956. — V.102. — P.1560-1566.

71. Kokkoris M. Differential cross sections for the $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$ and $^{11}\text{B}(p,p)^{11}\text{B}$ reactions, suitable for ion beam analysis / Kokkoris M., Kafkarkou A.,

Paneta V., Vlastou R. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2010. — V.268. — P.3539–3545.

72. 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 Ag^{107,109} and In¹¹⁵ / Hershberger R. L., Flynn D. S., Gabbard F., Johnson C. H // Phys. Rev. C. — 1980. V.21. P.896-1002.

73. 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.

74. Hufman G.P. Electron re-emission study of the oxidation of metallic iron in oxygen / Hufman G.P., Podgruski H.H. // Oxid. Metals. — 1976. — V.10. — P.377-401.

75. Graedel T.E., Frankenthal R.P. Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere / Graedel T.E., Frankenthal R.P. // J. Electrochem. Soc. — 1990. — V. 137. — P.2385-2394.

76. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней / Улиг Г.Г., Ревя П.У. — 1989. Л.: Химия. Ленинградское отделение. — 456 с.

77. Sieck L.W. Pulsed Electron-Beam Ionization of Humid Air and Humid Air/Toluene Mixtures: Time-Resolved Cationic Kinetics and Comparisons with Predictive Models / Sieck L.W., Buckley T.J., Herron J.T., Green D.S. // Plasma Chem. Plasma Process. — 2001. — V.21. — P.441-457.

78. С.С. Зырянов Иодная коррозия металлов при облучении / Зырянов С.С., Селиванов А.П., Рябухин О.В., Нешов Ф.Г. // Тезисы докладов ХLI международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — 2011. — С. С.138.

79. Зырянов С.С. Исследование поверхности стали, облученной протонами в иодной среде / Зырянов, С.С., Кружалов А.В., Кузнецов М.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2013. — № 4. — С.29–35.

80. He Zh. A visible light-responsive iodine-doped titanium dioxide nanosphere / He, Zh., Zhan L., Hong F., Song Sh. // J. Env. Sci.. — 2011. — V.23(1). — P.166-170.

81. Meskinis S. XPS study of the ultrathin a-C:H films deposited onto ion beam nitrated AISI 316 steel / Meskinis S., Andrulevicius M., Kopustinskas M., Tamulevicius S. // App. Surf. Sci. — 2005. — V.249. — P.295-302.

82. <http://srdata.nist.gov/xps/> .

83. Zhou Q.G. Corrosion resistance of duplex and gradient CrNx coated H13 steel / Zhou, Q.G., Bai X.D., Chen X.W., Peng D.Q., Ling Y.H., Wang D.R. // Appl. Surf. Sci. — 2003. — V.211. — P.293-299.

84. Wren J.C. Radioiodine chemistry: the unfinished story. The University of Western Ontario, Canada.

85. Bosland L. PARIS project: Radiolytic oxidation of molecular iodine in containment during a nuclear reactor severe accident: Part 2. Formation and destruction of iodine oxides compounds under irradiation - Experimental results modelling / Bosland L., Funke F., Langrock G. et al. // J. Eng. Des. — 2011. — V.214. — P.4026-4044.

86. Зырянов С.С. Изучение состава приповерхностных слоев упрочняющих покрытий на основе тяжелых металлов при различных режимах легирования / Зырянов С.С., Купцов С.Г., Нешов О.В., Рябухин О.В. // Тезисы докладов XLII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. — М., 2012. — С. С.173.

87. Ворошнин Л. Г. Борирование стали / Ворошнин, Л. Г., Ляхович Л. С. — М.: Металлургия, 1978. — 240 с.

88. Малькова Н.Ю. Выбор оптимальных режимов диффузионного борирования стали 20ХЛ / Малькова Н.Ю., Гурьев А.М., Злобин А.М. // Ползуновский альманах. — 2008. — №3. — С.223-225.

89. Пикаев А.К. Радиационная химия и технология на рубеже веков. Современное состояние и перспективы развития / Пикаев А.К. // Химия высоких энергий. — 2001. — Т. 35, №6. — С. 403-426.

90. IAEA. Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers. — Vienna:IAEA, 2009.

91. Popok V.N. Ion beam effects in polymer films: structure evolution of the implanted layer / Popok V.N., Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Azarko I.I. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — V.129. — P.60-65.

92. Davenas J. The multi-aspects of ion beam modification of insulators / Davenas J., Thevenar P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. — 1993. — V.80/81. — P.1021-1027.

93. Lopez-Santos G. Surface functionalization, oxygen depth profiles, and wetting behavior of PET treated with different nitrogen plasmas / Lopez-Santos G., Yubero F., Cotrino J., Gonzalez-Eliphe A.R. // Appl. Mater. Interfaces. — 2010. — Vol.2 (№4). — P.980-990.

94. Abdul-Kader A.M. Improve the physical and chemical properties of biocompatible polymer material by MeV He ion beam / Abdul-Kader A.M., El-Gendy Y.A., Al-Rashdy A.A. // Rad. Phys. Chem. — 2012. — V.81. — P.798-802.

95. Свиридов Д.В. Химические аспекты имплантации высокоэнергетических ионов в полимерные материалы // Успехи химии. — 2001. №71(4). — С. 363-374.

96. Hnatowicz V. RBS study of oxidation processes in polypropylene and polyethylene implanted with fluorine ions / Hnatowicz V., Havranek V., Kvitek J., Perina V. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. — 1993. — V.80/81. — P.1059-1062.

97. Виленский А.И. Химические изменения в области треков полиэтиленотетрафталата, облученном ионами ксенона / Виленский А.И., Жданов Г.С. // Химия высоких энергий. — 1998. — Т. 32 (№2). — С. 112-115.

98. Svorcik V. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge / Svorcik V., Kolarova K., Slepicka P., Mackova A., Novotna M., Hnatowicz V. // Polym. Degrad. Stab. — 2006. — V.91. — P.1219-1225.

99. Shah S. Structural and chemical modification of polymer composite by proton irradiation / Shah S., Qureshi A., Singh N.L., Kulriya P.K, Singh K.P., Avasth D.K. // Surf. Coat. Tech. — 2009. — № 203. — P.2595-2599.

100. Kolská Z. PTFE surface modification by Ar plasma and its characterization / Kolská Z., Reznícková A., Hnatowicz V., Svorčík V. // Vacuum. — 2012. — V.86. — P.643-647.

101. Hnatowicz V. Oxidation of polyethylene implanted with As ions to different extents / Hnatowicz V., Kvitek J., Svorcik V., Rybka V. // Eur. Polym. J. — 1993. — V.29 (№9). — P.1255-1258.

102. Mackova A. Degradation of PET, PEEK and PI induced by irradiation with 150 keV Ar⁺ and 1.76 MeV He⁺ ions / Mackova A., Havranek V., Svorcik V., Djourelov N. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2005. — V.240. — P.245-249.

103. Shukushima S. Ion beam modification of aromatic polymers / Shukushima S., Nishikawa S., Matsumoto Y., Hibino Y. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1993. — V.80/81. — P.1119-1122.

104. Vacik J. Damage profile examination on ion irradiated peek by 6Li doping and neutron depth profiling technique / Vacik J., Cervena J., Hnatowicz V., Svorcik V. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1998. — V.141. — P.216-222.

105. Calcagno L., Compagnini G., Foti G. Structural modification of polymer films by ion irradiation / Calcagno L., Compagnini G., Foti G. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. — 1992. — V.65. — P.413-422.

106. Avasthi D.K. Study on evolution gases from mylar under ion irradiation / Avasthi D.K., Singh J.P., Biswas A., Bose S.K. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1998. — V.146. — P.504-508.

107. Svorcik V. Modification of surface properties of high and low density polyethylene by Ar plasma discharge / Svorcik V., Kolarova K., Slepicka P., Mackova A., Novotna M., Hnatowicz V. // Polym. Degrad. Stab. — 2006. — V.91. — P.1219-1225.

108. Popok V.N. Ion beam effects in polymer films: structure evolution of the implanted layer / Popok V.N., Odzhaev V.B., Kozlov I.P., Azarko I.I. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 1997. — V.129. — P.60-65.

109. Malinsky P. Properties of polyimide, polyethereetherketone and polyethyleneterephthalate implanted by Ni ions to high fluences / Malinsky P., Mackova A., Kaibullin R.I., Valeev V.F. et al. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. — 2012. — V.272. — P.396-399.

110. Бурдель К. К. Спектрометрия обратного рассеяния при исследовании поверхности твердых тел / Бурдель К.К., Чеченин Н.Г // Итоги науки и техники, Сер. Пучки заряженных частиц и твердое тело. — 1990. — Т.1. — С.35.

111. Wasserman B. Fractal nature of electrical conductivity in ion implanted polymers / Wasserman B. // Phys. Rev. B. — 1986. — V.34. — P.1926-1931.

112. Abdesselam M. Stoichiometry evolution of polyethylene terephthalate under 3.7 MeV He⁺ irradiation / Abdesselam M., Storquert J.P., Djebara M., Cerruti C. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. — 2011. — V.269. — P.140-144.

113. Попок В.Н. Влияние высоких доз имплантации и плотности тока на свойства полиамидных пленок / Попок В.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 1998. — Вып.6. — С.103-118.

114. Зырянов С.С. Радиационное окисление полиэтилена при ионном облучении / Зырянов С.С., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В. // // Материалы 10-й Междунар. Конф. ВИТТ-2013, Минск: Изд. Центр БГУ, 2013. С.187-189.

115. Hnatowicz V., Havranek V., Kvitek J., Perina V. RBS study of oxidation processes in polypropylene and polyethylene implanted with fluorine ions // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. — 1993. V.B80/81. P.1059-1062.

116. Wang G. Proton beam modification of isotactic polypropylene / Wang G., Pan G., Dou L., Zu R., Zhang T., Jiany S., Dai Q. // Nucl. Instr. and Meth.. — 1987. — V.27. — P.410.

Приложение 1 – Таблицы сечений ядерного обратного рассеяния протонов на элементах с природным изотопным составом (X^{nat}).

Таблица 1.1. Элемент: В^{nat}

Энергия, МэВ	3,6	3,7	3,8	3,9	4	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,5	5,2	5,3
Сечение, мб	90	90	87	89	95	97	85	75	73	75	50	140	135
Энергия, МэВ	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6
Сечение, мб	133	129	125	123	130	115	99	82	70	62	56	50	35

Таблица 1.2. Элемент: С^{nat}

Энергия, МэВ	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6
Сечение, мб	135	135	125	125	120	120	120	120	130	130	130
Энергия, МэВ	5,7	5,8	5,9	6	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	
Сечение, мб	140	140	150	165	175	180	175	170	150	140	

Таблица 1.3. Элемент: О^{nat}

Энергия, МэВ	5	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8
Сечение, мб	142	137	132	127	132	132	120	100	75
Энергия, МэВ	5,9	6	6,1	6,2	6,25	6,3	6,4	6,5	6,6
Сечение, мб	55	55	57	58	50	25	12	12	30

Таблица 1.4. Элемент: Ti^{nat}

Энергия, МэВ	4,7	4,8	4,9	5	5,1	5,2	5,25	5,4	5,42	5,54	5,7	5,83
Сечение, мб	75	78	82	78	70	67	69	52	52	56	41	48
Энергия, МэВ	5,94	5,97	6,01	6,05	6,1	6,2	6,3	6,43	6,49	6,5	6,6	
Сечение, мб	43	59	41	41	46	34	31	35	25	30	29	

Таблица 1.5. Элемент: V^{nat}

Энергия, МэВ	4,7	4,8	4,9	5	5,15	5,2	5,25	5,4	5,5	5,6	5,7
Сечение, мб	48	46	44	38	42	35	34	33	32	30	28
Энергия, МэВ	5,8	5,94	6,07	6,1	6,2	6,3	6,34	6,4	6,48	6,5	6,6
Сечение, мб	24	22	18	21	19	22	14	18	15	14	12

Таблица 1.6. Элемент: Cr^{nat}

Энергия, МэВ	4,7	4,8	4,9	5	5,1	5,2	5,3	5,4	5,55	5,58	5,65	5,7	5,75	5,8
Сечение, мб	62	72	77	75	92	92	74	63	60	76	66	60	58	52
Энергия, МэВ	5,83	5,9	5,96	5,99	6,1	6,2	6,26	6,3	6,38	6,43	6,5	6,55	6,6	
Сечение, мб	52	44	50	38	45	32	39	54	34	26	34	28	26	

Таблица 1.7. Элемент: Fe^{nat}

Энергия, МэВ	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,84	3,9	3,98	4,06	4,1	4,17
Сечение, мб	93,9	88,4	85,8	82,5	75,9	79,2	66,2	72,7	58,7	79	83	56,2
Энергия, МэВ	4,26	4,3	4,32	4,38	4,41	4,48	4,52	4,56	4,6	4,7	4,75	4,775
Сечение, мб	81,9	60,4	74,7	55,8	66,9	71,8	51,2	44,7	57,1	58,9	61,8	68,1
Энергия, МэВ	4,8	4,825	4,85	4,9	4,95	5	5,1	5,15	5,25	5,275	5,3	5,375
Сечение, мб	72,6	72,7	71,2	73,6	72,1	70,7	65,8	64,5	64,1	63,5	71,2	59,6
Энергия, МэВ	5,4	5,412	5,425	5,45	5,5	5,525	5,55	5,575	5,6	5,675	5,7	5,725
Сечение, мб	59	58,7	53,4	48,5	40	41,1	45,6	47	50,4	57,8	64,4	72,4
Энергия, МэВ	5,75	5,8	5,9	5,95	6	6,025	6,075	6,15	6,2	6,225	6,238	6,3
Сечение, мб	49,2	47,6	44,1	41,2	34,6	30,7	35,3	41,8	31,5	30	19,1	25,8
Энергия, МэВ	6,35	6,4	6,425	6,5	6,525	6,55	6,575	6,6				
Сечение, мб	28,8	25	19,2	24,2	24	21,7	21,5	21,4				

Таблица 1.8. Элемент: Co^{nat}

Энергия, МэВ	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6
Сечение, мб	49	49	48	48	47	46	45	42	38	34	33	30
Энергия, МэВ	5,7	5,8	5,9	5,95	6	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	
Сечение, мб	28	26	23	26	22	19	16	14	13	11	10	

Таблица 1.9. Элемент: Ni^{nat}

Энергия, МэВ	4,6	4,7	4,85	4,9	5	5,2	5,3	5,4	5,45	5,59	5,75	5,85
Сечение, мб	80	80	90	70	67	60	70	60	60	91	43	65
Энергия, МэВ	5,925	5,95	5,975	6,025	6,1	6,15	6,225	6,3	6,425	6,46	6,5	6,6
Сечение, мб	60	55	50	60	50	45	60	45	28	45	36	30

Таблица 1.10. Элемент: Zr^{nat}

Энергия, МэВ	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7
Сечение, мб	108	104	98	94	91	86	78	73	70	67	63	56
Энергия, МэВ	5,85	5,95	6	6,1	6,15	6,2	6,25	6,3	6,4	6,45	6,5	6,6
Сечение, мб	46	70	62	58	60	56	55	51	48	50	44	40

Таблица 1.11. Элемент: Mo^{nat}

Энергия, МэВ	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6
Сечение, мб	120	114	110	105	101	97	89	85	81	77	73	71
Энергия, МэВ	5,7	5,8	5,9	5,975	6,07	6,15	6,25	6,3	6,45	6,5	6,6	
Сечение, мб	67	63	57	53	60	60	56	49	50	43	40	

Таблица 1.12. Элемент: Ag^{nat}

Энергия, МэВ	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6
Сечение, мб	144	140	136	125	119	113	104	101	95	92	90
Энергия, МэВ	5,7	5,8	5,9	6	6,075	6,15	6,225	6,28	6,4	6,475	6,6
Сечение, мб	80	76	78	70	68	78	54	65	50	56	50

Таблица 1.13. Элемент: Cd^{nat}

Энергия, МэВ	4,6	4,8	5	5,2	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8
Сечение, мб	150	140	120	110	98	95	91	86	82
Энергия, МэВ	5,9	6	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	
Сечение, мб	79	74	71	66	63	60	55	55	

Таблица 1.14. Элемент: Sn^{nat}

Энергия, МэВ	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6
Сечение, мб	178	168	158	148	140	132	120	115	110	112	98
Энергия, МэВ	5,7	5,8	5,9	6	6,06	6,1	6,14	6,3	6,4	6,5	6,6
Сечение, мб	94	94	81	77	87	68	76	69	67	63	60