

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ»

К.Е. Приходько, О.О. Забусов, А.Б. Гайдученко

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2012

УДК 621.039.531(075)
ББК 31.46.я7
П 77

Приходько К.Е., Забусов О.О., Гайдученко А.Б. **Аналитические методы исследования реакторных материалов**: Учебное пособие. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 80 с.

В пособии рассмотрены основные методы исследования микроструктуры реакторных материалов: просвечивающая электронная микроскопия, трансмиссионно-сканирующая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, сканирующая оже-микроскопия, атомная томография, а также описаны основные методы изучения теплофизических свойств материалов на основе современного опыта проведения исследований в данной области. Даны практические рекомендации для использования методов энергодисперсионного рентгеновского анализа, спектроскопии энергетических потерь электронов, анализа спектров оже-электронов, проведения теплофизических измерений.

Пособие предназначено для студентов, изучающих курс «Методы исследования реакторных материалов», а также будет полезно молодым специалистам, приступающим к работе в области реакторного материаловедения.

Подготовлено в рамках Программы создания и развития НИЯУ МИФИ

Рецензент: Мейлихов Е.З., д.ф.-м.н., главный научный сотрудник
НИЦ «Курчатовский институт»

ISBN 978-5-7262-1592-1

© Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ», 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	5
1.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	5
1.1.1. Основы просвечивающей электронной микроскопии	6
1.1.2. Светлопольная и темнопольная микроскопии	7
1.1.3. Метод слабых пучков	13
1.1.4. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) в ПЭМ	15
1.1.5. Последовательность регистрации спектров энергетических потерь электронов	19
1.1.6. Анализ спектров энергетических потерь электронов	21
1.2. Трансмиссионно-сканирующая электронная микроскопия (ПРЭМ)	24
1.2.1. Принципы формирования контраста в ПРЭМ	25
1.2.2. Энергодисперсионный рентгеновский анализ в ПРЭМ	27
1.2.3. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) в ПРЭМ	35
1.2.4. Дифракция электронов в сходящемся пучке	36
1.2.5. Методы изготовления образцов для микроструктурных исследований	39
1.3. Растровая электронная микроскопия	41
1.4. Метод атомно-зондовой томографии облученных материалов	46
1.4.1. Физические основы и развитие метода	46
1.4.2. Атомный зонд в реакторном материаловедении	49
1.5. Исследование химического состава поверхности методом оже-электронной спектроскопии	55
1.5.1. Метод оже-электронной спектроскопии	55
1.5.2. Межзеренное охрупчивание материалов корпусов водо-водяных реакторов	58
Глава 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	63
2.1. Измерение коэффициентов тепло- и температуропроводности ...	64
2.2. Измерение удельной теплоемкости	71
2.3. Совмещенный термический анализ	75
2.4. Дилатометрия	76
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	77

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие промышленности и возрастающий уровень энергопотребления во всех сферах жизнедеятельности с учетом истощения углеродородных запасов требуют разработки современных мощных источников энергии. Наиболее перспективными являются ядерные энергетические установки, поскольку они характеризуются хорошими экологическими показателями в штатных режимах эксплуатации. Однако особое внимание следует обращать на безопасность эксплуатации ядерных установок в связи с потенциальной опасностью тяжелых последствий в случае аварийных ситуаций. Негативное влияние облучения на свойства реакторных материалов сопровождается, в первую очередь, модификацией состава и структуры материалов на уровне наноразмеров. Поэтому особую важность имеет проведение исследований изменений микроструктуры и свойств материалов, подвергающихся воздействию нейтронного облучения в составе ядерных энергетических установок.

Данное учебное пособие посвящено описанию основных методов изучения теплофизических свойств и микроструктурных исследований, используемых в реакторном материаловедении. Пособие написано на основе многолетнего опыта проведения подобных исследований в НИЦ «Курчатовский институт» в Институте реакторных материалов и технологий на основе экспериментального опыта, накопленного в России и за рубежом в ведущих материаловедческих центрах.

Приведен обширный список литературы, по которому можно углубить свои знания по интересующей методике и ознакомиться с современными результатами по данной проблематике.

Глава 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия – одна из самых мощных методик исследования микроструктуры материалов, позволяющая получать аналитическую информацию о составе и кристаллографии материалов на площадях от нескольких микрометров до десятых долей нанометра. Современные материалы, разрабатываемые для специальных применений в ядерных энергетических установках, характеризуются сложным строением и составом, которые определяют их эксплуатационные свойства.

В настоящее время широкое распространение получают материалы, свойства которых регулируются мелкодисперсными включениями различных фаз, повышающими их прочность и радиационную стойкость. Размеры таких включений составляют несколько нанометров.

С течением времени накапливаются экспериментальные данные по влиянию быстрых нейтронов на свойства материалов ЯЭУ при больших дозах облучения. Воздействие облучения проявляется, в первую очередь, в перераспределении легирующих элементов в металлической матрице вследствие накопления радиационных повреждений и протеканию радиационно-индуцированных диффузионных процессов, вызывающих распад твердых растворов, фазовые превращения, выделение мелких преципитатов и образование сегрегаций примесей на дислокациях и границах различного типа. Все эти радиационно-индуцированные изменения требуют тщательного анализа для проверки различных моделей протекания процессов под облучением и прогнозирования деградации свойств.

Отдельной важной задачей является контроль над проведением восстановительных отжигов, призванных продлить срок службы материалов, полностью или частично ликвидировать воздействие облучения на их свойства. Понимание процессов, происходящих в материалах на наноразмерном уровне, и контроль макроскопических свойств – ключ к долговременной, безопасной и эффективной эксплуатации ЯЭУ.

1.1.1. Основы просвечивающей электронной микроскопии

Просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия (ПЭМ) активно развивается с середины XX века. Популярность этого вида исследования заключается в том, что ПЭМ позволяет заглянуть внутрь материала, изучить фазовый состав, микроструктуру, понять, как распределены легирующие атомы и примеси, причем при современном уровне развития техники, это можно сделать, даже работая с разрешением на уровне отдельных атомов. За долгие годы развития методики исследований написаны монографии [1,2,3], которые обязательно надо изучить всем, кто решил серьезно работать в области электронной микроскопии. Цель данного пособия – обратить внимание на основные методы исследования микроструктуры, наиболее широко используемые при проведении исследований реакторных материалов.

Как известно, в классической ПЭМ используется параллельный пучок электронов, освещающий значительную площадь образца. Задача осветительной системы микроскопа, в данном случае, сформировать электронный луч, обладающий минимальной угловой расходимостью. После прохождения электронного пучка сквозь образец в результате дифракции плоской электронной волны на периодической трехмерной атомной структуре кристаллического материала дифрагированные электроны летят под определенными (брэгговскими) углами к первичному направлению движения, набор которых определяется уравнением Вульфа–Брэгга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние семейства плоскостей (h,k,l) , θ – брэгговский угол, λ – длина волны электронов, n – порядок отражения.

Поскольку объективная линза фокусирует все электроны, летящие под одинаковым углом к главной оптической оси в одной точке в задней фокальной плоскости, то появляется возможность выбора соответствующих пучков для дальнейшего построения изображений. Этот выбор осуществляется за счет установки в этой плоскости диафрагмы, которая получила название объективной диафрагмы.

1.1.2. Светлопольная и темнопольная микроскопы

Установка объективной диафрагмы таким образом, чтобы исключить из пучка все дифрагированные электроны, приводит к формированию светлопольного изображения. При этом сквозь диафрагму проходят только не претерпевшие дифракции электроны, летящие вдоль оптической оси.

Для формирования темнопольного изображения сквозь диафрагму пропускаются электроны одного из дифрагированных пучков, для чего падающий на образец пучок наклоняется таким образом, чтобы направление распространения требуемого дифрагированного пучка совпадало с главной оптической осью микроскопа. Использование осевых пучков позволяет использовать светлопольные юстировки при работе в темном поле и минимизирует искажения изображения, обусловленные сферическими aberrациями линз. На рис. 1 показан ход лучей при формировании светлопольного и темнопольного изображений.

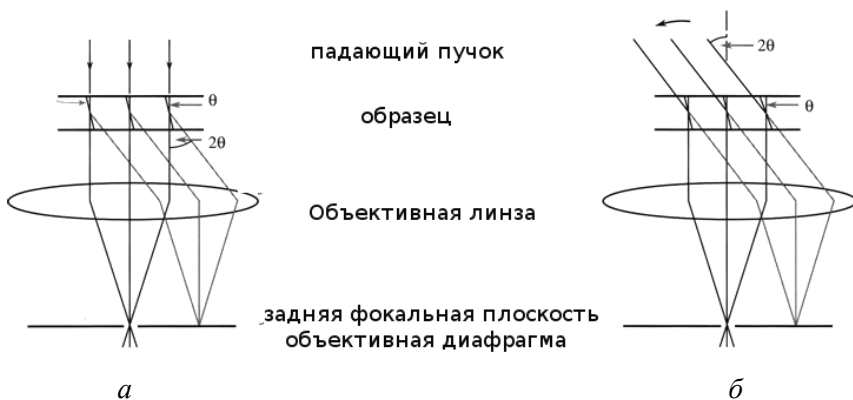


Рис. 1. Ход лучей при формировании светлопольного (а) и темнопольного (б) ПЭМ изображений

Основной контраст в светлопольной и темнопольной микроскопии имеет дифракционную природу. На светлопольном изображении темными объектами проявляются те элементы микроструктуры, на которых происходит дифракция электронного пучка (рис. 2, а). К таким объектам относятся: выделения кристаллических фаз;

зерна матрицы, находящиеся в сильных отражающих положениях; участки матрицы, находящиеся в отражающих положениях вследствие наличия изгибов кристалла (изгибные контура) или неравномерности толщины (толщинные контура), а также дислокации различного вида, искажающие матричную решетку и т.п. В принципе, на светлопольном изображении должны быть видны одновременно все указанные выше элементы микроструктуры. Однако на светлопольном изображении нет возможности соотнести конкретный объект с дифракционным пучком, обусловившим наличие контраста от него.

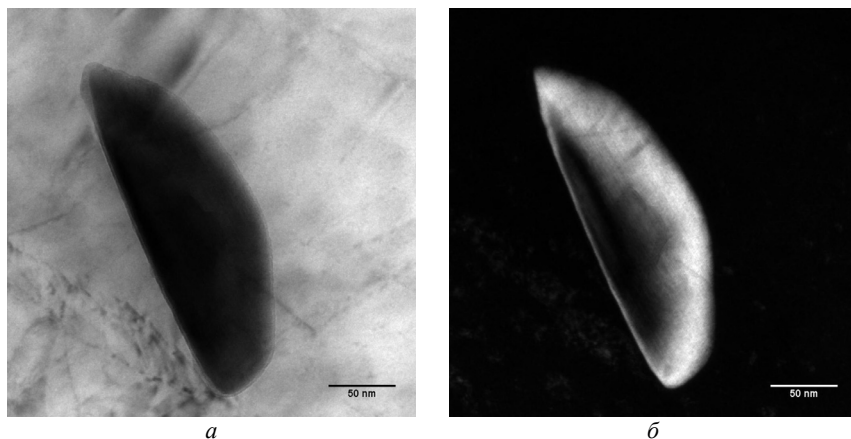


Рис. 2. Светлопольное (*а*) и темнопольное (*б*) ПЭМ изображения карбидного выделения в корпусной стали

Темнопольные изображения, напротив, напрямую зависят от выведенного на оптическую ось дифракционного пучка, поэтому, проведя расшифровку дифракционной картины, можно точно идентифицировать видимый объект (например, выделения фаз (рис. 2, *б*)). Развита методика определения векторов Бюргера дислокаций и типа дислокационных петель по анализу контраста на темнопольных изображениях с учетом определения вектора действующего отражения, использованного при съемке, а также знака отклонения от точных брэгговских условий [4].

Светлопольная и темнопольная микроскопии являются самыми простыми, но чрезвычайно эффективными методами изучения

микроструктуры. В результате использования объективной диафрагмы существенно повышается контраст на светлопольных электронно-микроскопических изображениях, а темнопольные изображения показывают распределение элементов микроструктуры, дающих соответствующую дифракцию. Последовательность действий для проведения анализа методами светлопольной и темнопольной микроскопии состоит в следующем.

Сначала необходимо убедиться в правильной юстировке микроскопа. Конкретные юстировочные операции зависят от типа и марки прибора и описаны в инструкции по эксплуатации. Также существует подробное описание процесса настройки микроскопа (см., например, [4]). Суть всех юстировочных процедур заключается в последовательной настройке элементов колонны микроскопа, начиная с электронной пушки, затем конденсорной системы и монохроматора, объективной линзы и проекционной системы таким образом, чтобы пучок электронов распространялся строго по оптической оси микроскопа и фокусирующее действие линз было симметричным относительно главной оси.

Большое значение имеет правильная установка используемых диафрагм: их положение должно быть симметричным относительно главной оптической оси микроскопа. Базовые юстировки обычно проводят с использованием тест-объектов, и они сохраняются длительное время благодаря высокой стабильности современных микроскопов. Некоторые юстировки требуется проводить каждый день, а в случае исследования образцов, влияющих на распространение электронного пучка (например, магнитных) – на каждом исследуемом участке образца. Тенденция развития программного обеспечения микроскопов заключается в том, что пользователю доступны только ежедневные и требуемые на данном этапе работ юстировочные процедуры.

После установки образца в колонну микроскопа и поиска подходящего для исследования участка необходимо выставить держатель с образцом в стандартное положение по вертикальной оси (Eucentric Focus). Стандартное положение характеризуется отсутствием смещения изображения при наклоне образца вокруг оси держателя (угол α). При правильной настройке микроскопа в этом стандартном положении образец находится в точном фокусе (и с ним, соответственно, связано «стандартное» значение силы тока

объективной линзы). Поскольку смещение изображения магнитных образцов при наклоне происходит всегда (из-за изменения ориентации магнитного поля образца относительно пучка электронов), для установки магнитного образца в стандартное положение необходимо вывести изучаемый участок образца в положение точного фокуса путем его перемещения по высоте, предварительно выставив «стандартное» значение силы тока объективной линзы.

Для создания условий освещения образца параллельным пучком электронов необходимо существенно дефокусировать конденсорную линзу. После чего выбрать интересующий участок при помощи селекторной диафрагмы (SAD), расположенной в плоскости изображения объективной линзы, и затем переключиться в режим дифракции. Теперь на экране формируется дифракционная картина от выбранного участка: увеличенное изображение задней фокальной плоскости объективной линзы. Центральный рефлекс должен быть сфокусированным и характеризоваться симметричным распределением интенсивности (фокусировка производится стигматорами дифракционной линзы).

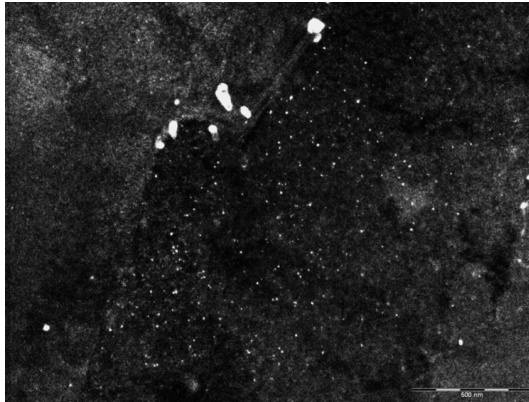
Для получения светлопольного изображения надо ввести объективную диафрагму минимального размера таким образом, чтобы центральный рефлекс располагался точно по центру диафрагмы, и переключить микроскоп в режим изображения. При установке объективной диафрагмы важно убедиться, что ее изображение имеет резкие границы, поскольку только при этом условии возможно точное позиционирование диафрагмы относительно центрального рефлекса. Фокусировка изображения объективной диафрагмы в фокальной плоскости объективной линзы проводится изменением силы тока промежуточной линзы. Необходимо аккуратно фокусировать пучок конденсорной системой до получения требуемой яркости изображения. При правильном положении диафрагмы яркость изображения должна монотонно увеличиваться и оставаться симметричной относительно центра. Следует учитывать, что чем больше сфокусирован пучок электронов конденсорной системой, тем он менее параллельный и, соответственно, ухудшается качество изображения.

Для получения темнопольного изображения, объективная диафрагма минимального размера вводится таким образом, чтобы центральный рефлекс располагался точно по центру диафрагмы. После

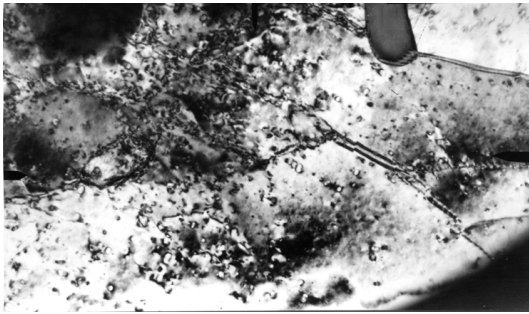
этого микроскоп надо переключить в режим темного поля и вывести требуемый дифракционный рефлекс точно в центр объективной диафрагмы путем изменения угла наклона падающего пучка (осветительной системы) (Beam Tilt). Чтобы при наклоне падающего пучка не происходило смещение изображения, необходимо до получения темнопольного изображения выполнить ответственную за это юстировку («Beam tilt Pivot Point» или аналогичную). Для магнитных материалов эту юстировку необходимо делать непосредственно на изучаемом участке образца. После выведения нужного дифрагированного пучка на оптическую ось микроскопа (в центр объективной диафрагмы), микроскоп переключают в режим изображения и фокусируют пучок конденсорной системой до получения требуемой яркости изображения. При правильных настройках, интенсивность пучка должна быть симметричной относительно центра экрана.

Поскольку на дифракционной картине каждому рефлексу соответствует определенное межплоскостное расстояние, темнопольную микроскопию используют для выявления формы и размеров различных объектов микроструктуры, выбирая соответствующие рефлексы для формирования темнопольных изображений (рис. 3).

Светлопольные электронно-микроскопические изображения используются для изучения газовой и вакансионной пористости, образующейся в реакторных материалах вследствие аккумуляции точечных дефектов или газовых примесей при повышенных температурах. Метод наблюдения пористости основан на кольцах Френеля, окаймляющих границу отверстия или поры в образце в условиях отсутствия точной фокусировки. Известно, что при небольшой недофокусировке вдоль всей границы отверстия (поры) видна тонкая светлая полоса, представляющая собой одну открытую зону Френеля. После перехода через гауссовский фокус открывается еще одна зона Френеля, вследствие чего полоса становится темной из-за интерференции волн, приходящих из соседних зон Френеля в противофазе. При качественной коррекции астигматизма объективной линзы толщина светлого или темного кольца является одинаковой по всей границе отверстия, и соответствующие кольца одновременно появляются и исчезают при изменении силы тока объективной линзы при переходе через точный фокус. На этом эффекте основан способ стигмирования изображения на средних увеличениях.



a



б

Рис. 3. Темнопольные ПЭМ изображения выделений и преципитатов (*a*) и радиационно-индуцированных дислокационных петель (*б*) в облученной стали корпуса реактора ВВЭР [42]

Если в материале содержатся поры (пустоты), то по их границам также возникают кольца Френеля при переходе через фокус. Если размер поры невелик (ширина кольца Френеля фиксирована), то в условиях недофокусировки она будет казаться светлой, а в условиях перефокусировки – темной, поскольку практически вся пора будет занята соответствующим кольцом. Это свойство менять свой контраст со светлого на темный при переходе через точный фокус – характерный признак наличия пор (пустот) в исследуемом материале. На рис. 4 показан пример изменения контраста пор при переходе через точный фокус. На рисунке присутствуют и мелкие выделения, по периферии которых тоже видны кольца Френеля, но

эти кольца возникают снаружи (а не внутри, как в случае пор) от контура частиц и, следовательно, нет инверсии контраста при переходе через точный фокус.

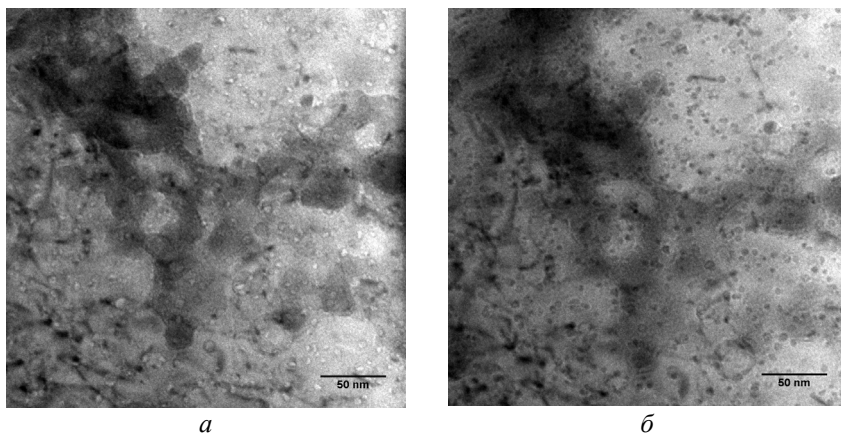


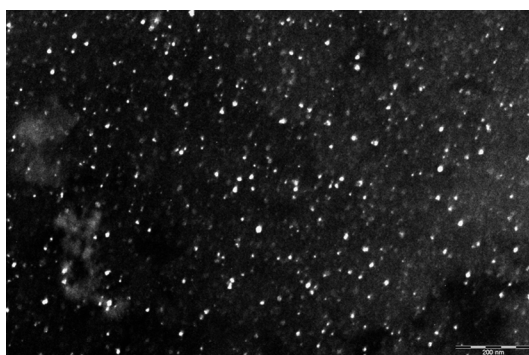
Рис. 4. Светлопольные ПЭМ изображения пор в структуре облученной стали в условиях недофокусировки (а) и перефокусировки (б)

1.1.3. Метод слабых пучков

Несмотря на все преимущества темнопольной методики изучения микроструктуры, она в ряде случаев не позволяет качественно визуализировать мелкие объекты, например когерентные выделения других фаз в матрице. Причина заключается в том, что дифракция на решетке малоразмерных когерентных выделений происходит точно так же, как и на окружающей матрице, и, соответственно, отсутствует дифракционный контраст между матрицей и выделениями. Но поскольку когерентность между матрицей и выделениями не может быть совершенно полной, всегда присутствуют локальные искажения матричной решетки вокруг выделений. Поэтому был развит метод, получивший название метода слабых пучков, который позволяет получить контраст только от областей, где матричная решетка локально искажена.

В литературе по электронной микроскопии можно подробно ознакомиться со способами реализации условий для получения сла-

бопучковых изображений [3]. В конечном итоге окончательная цель – добиться таких дифракционных условий, чтобы определенный матричный узел обратной решетки был выведен из отражающего положения (не пересекался со сферой Эвальда), но находился очень близко от нее. Тогда контраст на темнопольных изображениях возникает только в определенных узких зонах, где матричная решетка «локально доворачивается» до отражающего положения вследствие наличия напряжений, обусловленных наличием дефектов или выделений других фаз. Опытным путем показано, что использование слабых пучков существенно улучшает контраст и разрешение на изображениях дислокаций, дефектов упаковки и мелких выделений [3].



а



б

Рис. 5. Темнопольные слабопучковые ПЭМ изображения радиационно-индуцированных преципитатов (*а*) и дислокационных петель (*б*) в облученной стали корпуса реактора ВВЭР [42]

На рис. 5 показаны темнопольные слабопучковые ПЭМ изображения радиационно-индуцированных преципитатов в облученной стали корпуса реактора ВВЭР. Малый размер и когерентность выделений делает невозможным их наблюдение в светлом поле, а также на обычном темнопольном изображении, когда матричная дифракция создает сильный контраст по всему зерну, включая места расположения выделений.

1.1.4. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) в ПЭМ

Современные электронные микроскопы практически всегда комплектуются спектрометрами энергетических потерь электронов, поскольку их использование открывает широкие возможности проведения аналитических исследований, в первую очередь – визуализации распределения различных химических элементов в исследуемых материалах в широком диапазоне размеров: от микрометров до нанометров. Поскольку изменение свойств под действием облучения обычно обусловлено эволюцией наноструктуры (образованием радиационных дефектов в виде мелких скоплений и дислокационных петель; наноразмерных выделений и перераспределением элементов в матрице; сегрегацией на границах зерен и межфазных границах и т.п.), возможность проведения элементного анализа при максимальных увеличениях является мощным инструментом при проведении исследований облученных материалов.

Суть всех аналитических методов, использующих СЭПЭ, является разложение электронного пучка в спектр по энергии после его прохождения через образец. Это разложение проводится за счет поворотной магнитной призмы, которая представляет собой область однородного магнитного поля, ориентированного перпендикулярно направлению движения электронов. Действие силы Лоренца приводит к искривлению траектории электронов (модуль скорости остается постоянным), причем радиус окружности, по которой движется электрон, зависит от его энергии. Наличие распределения прошедших через образец электронов по энергиям несет в себе важную информацию относительно состава материала, поскольку уменьшение энергии электронов обусловлено неупругим взаимодействием падающего пучка с атомами вещества, кото-

рое реализуется за счет возбуждения их электронной подсистемы. В результате такого неупругого взаимодействия падающего пучка с атомами исследуемого материала максимальные потери энергии приходится на край соответствующего поглощения энергии, характерный для данного сорта атомов.

Возможность экспериментального наблюдения и анализа спектра потерь электронов позволяет, во-первых, получать информацию об элементном составе изучаемого вещества, а во-вторых, формировать электронно-микроскопические изображения микроструктуры с фильтрацией по энергии (фильтрованных изображений), т.е. с использованием электронов, имеющих энергию в заданном диапазоне. Реализация построения фильтрованных изображений заключается в установке щели в плоскости энергетической дисперсии электронов после прохождения магнитной поворотной призмы. Плоскость энергетической дисперсии представляет собой плоскость, в которой собираются вместе все лучи, прошедшие через поворотную призму. Поскольку электроны имеют разные энергии в результате неупругого взаимодействия с атомами образца, изображение *точечного* источника электронов (кроссовера) на входе в поворотную призму преобразуется в *полосу* на выходе из поворотной призмы. Поскольку оптическая система впоследствии формирует изображение микроструктуры, установка щели в плоскости энергетической дисперсии на соответствующем участке спектра физически удаляет из пучка все электроны вне выбранного энергетического интервала.

На рис. 6 приведена схема хода лучей при формировании фильтрованных электронно-микроскопических изображений спектрометра ЭПЭ фирмы «Gatan». Данное устройство, имеющее за поворотной призмой систему электромагнитных линз, может работать в двух основных режимах: в режиме получения фильтрованных изображений и в режиме спектроскопии.

В режиме фильтрованных изображений проекционная система спектрометра формирует на ПЗС матрице электронно-микроскопическое изображение, аналогичное обычному изображению в просвечивающем режиме ПЭМ, но с использованием только тех электронов, которые прошли через щель, установленную в плоскости энергетической дисперсии после поворотной призмы. Это открывает большие экспериментальные возможности, описан-

ные в дальнейших разделах, например, построение изображений только в упруго рассеянных электронах.

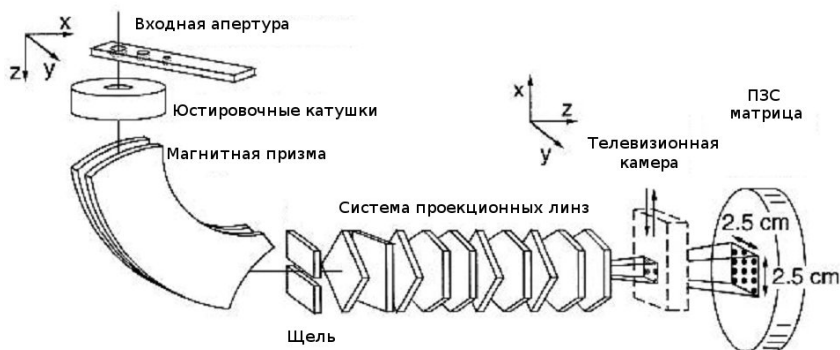


Рис. 6. Ход лучей в спектрометре ЭПЭ фирмы «Gatan»

В режиме спектроскопии система линз проецирует на ПЗС матрицу плоскость энергетической дисперсии после прохождения пучка поворотной призмы с некоторым увеличением. При этом ПЗС матрица является инструментом измерения электронного тока, и ее пространственная координата является шкалой энергии при съемке спектров энергетических потерь. Варьируя увеличение проекционной системы спектрометра, можно записывать спектры с различным энергетическим разрешением. Обычно величина разрешения по энергии составляет от 3 до 0,1 эВ, что позволяет регистрировать как обзорные спектры энергетических потерь, так и прописывать тонкую структуру краёв поглощения отдельных элементов. Особое внимание обращается на регистрацию спектров потерь в области малых энергий, поскольку высокая интенсивность пучка может привести к выходу из строя отдельных областей синцилятора ПЗС матрицы. Для предотвращения возможного повреждения матрицы обычно перед ней устанавливается выезжающая на штоке телевизионная камера, оснащенная «грубым» люминофором, которая существенно менее требовательна к интенсивности пучка. Никогда не следует убирать телевизионную камеру, если нет уверенности в том, что уровень интенсивности изучаемого участка спектра будет безопасен для регистрации на ПЗС матрицу! Особенно это правило важно соблюдать при работе в области малых потерь

энергии, где есть вероятность попадания в область регистрации пика нулевых потерь, имеющего интенсивность на несколько порядков выше всех остальных участков спектра.

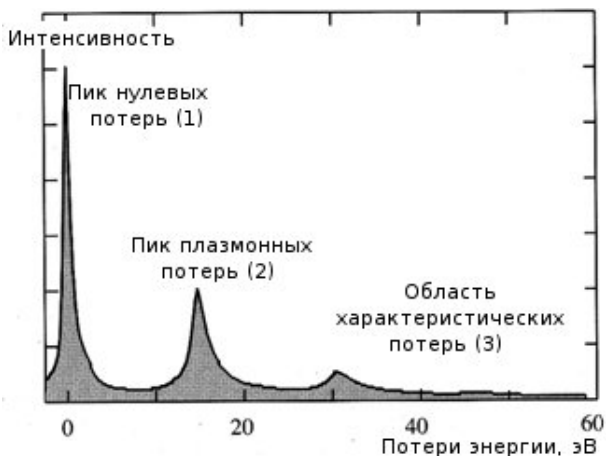


Рис. 7. Спектр энергетических потерь электронов

Типичный спектр энергетических потерь представлен на рис.7. Он характеризуется тремя основными областями: пик нулевых потерь (1) – самая интенсивная часть спектра, ширина которой составляет несколько электрон-вольт; область плазмонных потерь (2) от 10 до 50 эВ и область характеристических потерь (3) от 50 эВ до 3–4 кэВ. Рекомендуется на выбранном участке образца всегда проверять вид спектра в области плазмонных потерь, поскольку существенная интенсивность плазмонного пика или наличие нескольких пиков свидетельствует о слишком большой толщине образца, что делает малоэффективными применение аналитических методов в ПЭМ. Существует также стандартная функция нахождения относительной толщины образца в изучаемом месте, которая вычисляет отношение площади спектра под пиком плазмонных потерь к площади под пиком нулевых потерь. Такая операция позволяет определить отношение толщины образца к средней длине свободного пробега неупругого рассеяния падающих электронов λ в данном материале. Экспериментально установлено, что оптимальное значение толщины образца для применения методов СЭПЭ составляет

$$0,6\lambda \leq t \leq 0,8\lambda. \quad (2)$$

Несмотря на то, что исследователями разработаны методы математической обработки спектров, позволяющие минимизировать влияние множественного рассеяния ($t > \lambda$) [3], рекомендуется использовать участки образца, удовлетворяющие условию (2) для проведения исследований.

При больших толщинах возрастает вероятность нескольких актов неупругого рассеяния электронов, что приводит к искажению характеристического спектра энергетических потерь, а при меньших толщинах падает соотношение сигнал-шум (SNR) в спектре энергетических потерь, что обусловлено уменьшением числа актов неупругого рассеяния электронов.

Важным параметром при проведении исследований в СЭПЭ является половинный угол сбора сигнала в детектор (β). Наряду с половинным углом сходимости падающего электронного пучка (α), он используется при проведении количественного анализа. Угол β зависит от типа микроскопа и определяется расстоянием от плоскости экрана до плоскости входной апертуры спектрометра, диаметром входной апертуры, а также используемой длиной камеры. Рекомендуется выбирать угол сбора сигнала в детектор, руководствуясь соотношением $\beta \approx 3\theta_E$, где $\theta_E = \Delta E/2E_0$ – характеристический угол рассеяния, определяемый отношением энергии соответствующего края потерь к удвоенной энергии первичного пучка.

1.1.5. Последовательность регистрации спектров энергетических потерь электронов

Вне зависимости от текущего режима работы (широкий пучок с малой угловой расходимостью или сходящийся пучок) необходимо учитывать важные обстоятельства, которые имеют определяющее значение как для корректной регистрации спектров ЭПЭ, так и для сохранности регистрирующей части спектрометра – ПЗС матрицы. Прежде чем приступить к любому использованию спектрометра, рекомендуется внимательно ознакомиться с рекомендуемыми правилами работы и никогда их не нарушать – это залог продолжительного и качественного функционирования дорогостоящего оборудования. Всегда надо помнить, что ПЗС матрицу легко повредить за счет большой интенсивности электронного пучка!

Как видно из рис. 7, наибольшую интенсивность пучок имеет в области нулевых потерь (1), поскольку большинство электронов пучка либо не взаимодействуют с образцом, либо претерпевают упругое рассеяние. При соблюдении условия (1.2) пик нулевых потерь характеризуется интенсивностью на несколько порядков превышающую интенсивность в области характеристических потерь. По этой причине интенсивность пика нулевых потерь – основная опасность для ПЗС матрицы. Спектрометр сконструирован таким образом, чтобы при регистрации спектра в области характеристических потерь, пик нулевых потерь попадает на массивную медную деталь, охлаждаемую водой.

Однако достаточно часто при работе со спектрометром, необходимо производить калибровку положения пика нулевых потерь по шкале энергии и, следовательно, использовать ПЗС матрицу для записи сигнала пика нулевых потерь. Обычно калибровка выполняется после изменения энергетического разрешения спектрометра, а также перед прецизионной регистрацией требуемого участка спектра. При съемке пика нулевых потерь, рекомендуется соблюдать ряд правил, обеспечивающих сохранность ПЗС матрицы.

Во-первых, следует максимально уменьшить интенсивность падающего электронного пучка за счет:

- сильного разведения пучка путем изменения силы тока второй конденсорной линзы;
- увеличения параметра «Spot Size» (изменяет размер пучка изменением силы тока первой конденсорной линзы – увеличение значения параметра «Spot Size» на единицу соответствует уменьшение интенсивности пучка в два раза);
- введения селекторной диафрагмы меньшего размера;
- увеличения параметра «Gun Lens» (изменяет размер пучка изменением силы электростатической линзы в пушке);
- увеличения длины камеры (в режиме дифракции).

Следует учитывать, что в связи с конструктивными особенностями спектрометров, установленных в конце колонны микроскопа, рекомендуется переключать микроскоп в режим дифракции при регистрации спектров энергетических потерь электронов.

Во-вторых, необходимо поднять флуоресцентный экран после визуального контроля интенсивности пучка – его практически не должно быть видно.

В-третьих, до момента регистрации сигнала на ПЗС матрицу надо использовать телевизионную камеру для контроля уровня интенсивности сигнала в области пика нулевых потерь.

В-четвертых, регистрацию сигнала проводят, используя минимальное время экспозиции (обычно – 0,01 с). Увеличивать время экспозиции следует постепенно, контролируя отсутствие эффекта насыщения сигнала люминофора за счет длительной засветки высокой интенсивностью пика нулевых потерь.

1.1.6. Анализ спектров энергетических потерь электронов

После регистрации спектра энергетических потерь электронов его можно использовать как для качественного, так и для количественного анализа элементного состава анализируемого участка образца. Также достаточно просто измерить толщину образца на просвечиваемом участке, что необходимо при проведении анализа объемной плотности изучаемых объектов (выделений фаз, дислокационных петель и т.п.).

Оценка толщины образца выполняется путем подсчета отношения площади под спектром энергетических потерь в области пика плазмонных потерь к площади под спектром в области нулевых потерь. Это отношение показывает, как толщина образца (t) соотносится с величиной средней длины свободного пробега неупругого рассеяния электронов (λ). По внешнему виду спектра энергетических потерь можно быстро качественно оценить толщину образца.

На рис. 8 показаны два спектра ЭПЭ: для случая тонкого образца и для случая, когда толщина превышает λ . Как видно из рисунка, признаком хорошего места для анализа является, во-первых, наличие одного пика плазмонных потерь, а во-вторых – существенное изменение интенсивности пиков нулевых и плазмонных потерь. Современное программное обеспечение, используемое для работы со спектрометром энергетических потерь, имеет удобные встроенные функции измерения толщины образца. Единственное, на что нужно обращать особое внимание, – это безопасная регистрация наиболее интенсивного участка ЭПЭ, содержащего пик нулевых потерь.

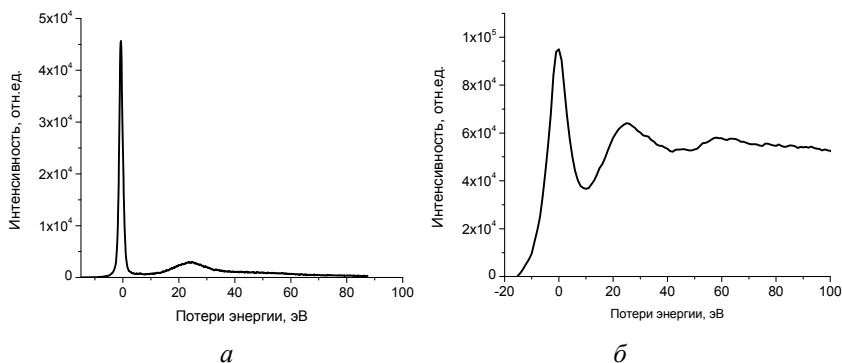


Рис. 8. Отличия в спектрах ЭПЭ для тонкого (*а*) и толстого (*б*) участков образца

Для проведения качественного химического анализа состава образца необходимо проанализировать спектр ЭПЭ и установить, каким элементам соответствуют присутствующие пики энергетических потерь. При этом необходимо учитывать, что для каждого элемента энергетические края поглощения (в зависимости от серии электронного возбуждения атома образца) обладают специфическими особенностями, проявляющимися в разной тонкой структуре края поглощения (наличие максимумов и минимумов, особых отдельных пиков, протяженности края поглощения и т.п.). Для того чтобы убедиться в правильности анализа, необходимо использовать атлас спектров энергетических потерь, который составлен при съемке различных тест-объектов и обычно поставляется вместе со спектрометром. Сверка формы экспериментальной линии с эталонным спектром – обязательное условие осуществления качественного микроскопического исследования.

В ряде случаев наблюдается сдвиг линий (в пределах нескольких эВ) и изменение формы линий элементов в зависимости от типа химической связи соответствующего атома, например, чистого и окисленного металла. В этом случае лучше иметь эталонные спектры для данного элемента в сходном химическом состоянии. Если таких спектров нет в стандартном атласе, их следует искать в специализированной научной литературе или, при необходимости, получать экспериментально на тонких образцах известного состава.

Основой для проведения количественного анализа в СЭПЭ является измерение увеличения интенсивности энергетических потерь над уровнем фона вблизи края поглощения соответствующих химических элементов. Для этой цели спектр ЭПЭ регистрируется таким образом, чтобы была возможность провести линию фона в областях энергий, предшествующих краям поглощения для исследуемых атомов (рис. 9).

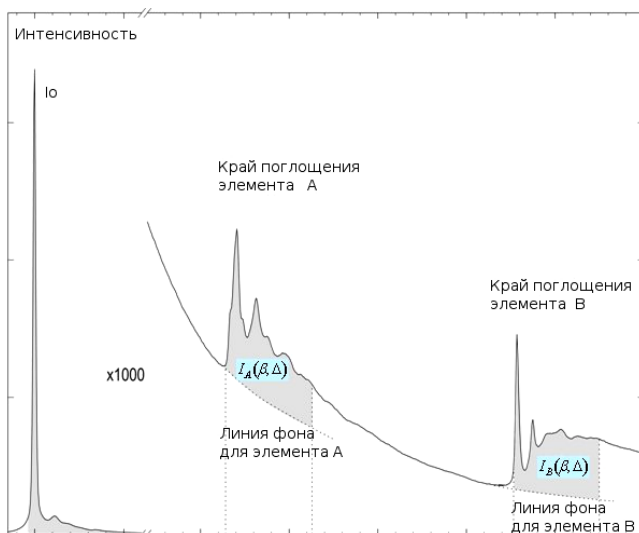


Рис. 9. Вычитание фона вблизи краев поглощения элементов и определение интегральных интенсивностей сигнала с учетом фона

Основным выражением, определяющим отношение числа атомов сорта A к числу атомов сорта B , является формула [3]:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A(\beta, \Delta)}{I_B(\beta, \Delta)} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta)}{\sigma_A(\beta, \Delta)}, \quad (3)$$

где I_A и I_B – интегральные интенсивности пиков под кривыми поглощения после вычитания фона, а σ_A и σ_B – сечения процессов неупругого рассеяния атомов A и B для данного угла сбора спектрометра β . Как видно из соотношения (3), для нахождения отношения числа атомов A к числу атомов B , не требуется знать весь спектр энергетических потерь, достаточно двух участков вблизи краев поглощения элементов A и B .

Для выяснения абсолютной концентрации атомов определенного сорта, необходимо записать весь спектр энергетических потерь от нулевого пика до области, захватывающей края поглощения элемента [3]:

$$N_A = \frac{1}{(I_0 + I_p)(\beta, \Delta)} \cdot \frac{I_A(\beta, \Delta)}{\sigma_A(\beta, \Delta)}, \quad (4)$$

где $(I_0 + I_p)$ – интегральная интенсивность энергетических потерь в области малых энергий, т.е. пиков нулевых и плазмонных потерь.

Важным аспектом практического использования выражений (3) и (4) является определение сечений неупругого рассеяния для соответствующих электронных возбуждений элементов. Эти сечения либо берутся из экспериментальных баз данных, либо рассчитываются теоретически [3]. Основная сложность использования экспериментальных значений сечений заключается в их зависимости от угла сбора β и интервала интегрирования Δ , поскольку невозможно иметь эталонные данные для любых условий съемки.

1.2. Трансмиссионно-сканирующая электронная микроскопия (ПРЭМ)

В последние десятилетия широкое распространение получил метод исследования микроструктуры материалов в просвечивающем электронном микроскопе, при котором используется чрезвычайно локализованный пучок электронов, сфокусированный на образце в точку (электронный зонд), который сканирует изучаемый участок, и информация собирается детектором последовательно для всех точек образца по мере прохождения пучка через них. Результирующая картинка представляет собой растровое изображение, в котором интенсивность в каждой точке модулирована сигналом с детектора. Однако поскольку при этом электронный пучок проходит сквозь образец, данная методика получила название трансмиссионно-сканирующей или просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) (в англоязычной литературе STEM).

1.2.1. Принципы формирования контраста в ПРЭМ

Основным достоинством ПРЭМ является использование электронного зонда малых размеров, что позволяет получать аналитическую информацию от областей с поперечными размерами от 0,1–0,2 нм.

В режиме ПРЭМ задача осветительной системы микроскопа – сформировать в плоскости образца точно сфокусированный электронный зонд с оптимальными параметрами интенсивности и угла сходимости. Чем совершеннее будет электронный зонд, тем лучше будет качество анализа. Под совершенством зонда понимается точность фокусировки луча на образце, минимизация искажений, обусловленных несовершенством электронной оптики (астигматизма конденсорной системы и объективной линзы).

Поскольку в режиме ПРЭМ на образец падают электроны под разными углами (пучок характеризуется половинным углом сходимости α , который лежит в диапазоне 5–30 мрад), после взаимодействия с кристаллом электроны распределены с соответствующим углом расходимости вокруг каждого брэгговского угла, т.е. в задней фокальной плоскости объективной линзы формируется дифракционная картина в виде дисков, радиус которых определяется углом α , в то время как расстояния между центральным и дифракционными дисками зависят от межплоскостных расстояний в соответствии с законом Вульфа–Брэгга. Для проведения исследований в ПРЭМ необходимо, чтобы дифракционные диски не перекрывались с центральным диском. Это условие достигается выбором правильного значения угла сходимости пучка α .

Регистрация изображения проводится при помощи различных детекторов. Если детектор установлен так, что на него попадают электроны из центрального дифракционного диска, он называется светлопольным детектором и формирует светлопольное изображение. Если на детектор попадают только электроны из дифракционных дисков, он называется темнопольным и формирует темнопольное изображение. Темнопольные детекторы выполнены в виде кольца, при этом электроны из центрального дифракционного диска не попадают на детектор. Существует много типов кольцевых темнопольных детекторов, имеющих различные внешние и внутренние радиусы. Наибольшее распространение получил детектор,

позволяющий регистрировать электроны, дифрагированные на большие углы. По этой причине он назван «высокоугловой темнопольный детектор» (в англоязычной литературе HAADF). Основным преимуществом этого типа детектора является его эффективность, определяемая так называемым Z-контрастом – зависимостью вероятности угловой дифракции электронов от атомного номера элемента. Следует отметить, что различие «большие»-«малые» углы в данном случае весьма условно, поскольку угловой диапазон регистрации детектора зависит от длины камеры, которая может варьироваться в весьма широких пределах (от нескольких сантиметров до нескольких метров). Например, даже светлопольное изображение может быть получено на таком детекторе при использовании больших длин камер.

На рис. 10 показан ход лучей в микроскопе в режиме ПРЭМ. Электронная пушка и конденсорная система вместе с предполем объективной линзы формируют на образце точечный электронный зонд. Электроны падают на образец внутри конуса с углом полураствора α . Для простоты можно считать, что в режиме ПРЭМ микроскоп работает в режиме электронографа, т.е. вся проекционная система выключена, и темнопольный детектор собирает конусы дифрагированных электронов. Изменение длины камеры эквивалентно изменению расстояния от плоскости образца до детектора, хотя в реальном приборе детектор неподвижен, и меняется оптическая сила проекционной системы.

Фактическое отсутствие влияния поля объективной линзы на электроны, прошедшие сквозь образец, исключает возникновение искажений изображения, обусловленных ее несовершенством. В результате, качество изображения в ПРЭМ определяется исключительно точностью фокусировки электронного зонда на образце и отсутствием астигматизма конденсорной системы.

Поскольку в ПРЭМ изображение образца является растровым, изменение увеличения на изображении достигается изменением размера области сканирования, при этом электронный зонд остается неизменным.

Основная задача при проведении юстировочных процедур в ПРЭМ – точно сфокусировать электронный зонд на образце, минимизировав его размер за счет уменьшения астигматизма конденсорной системы микроскопа. Важно также выбрать правильное

значение угла сходимости электронного зонда в зависимости планируемых работ: использование энерго-дисперсионного рентгеновского анализа и спектроскопии энергетических потерь электронов требует большого тока и, соответственно, больших углов сходимости пучка, в то время как для получения атомного разрешения требуются меньшие углы сходимости пучка.

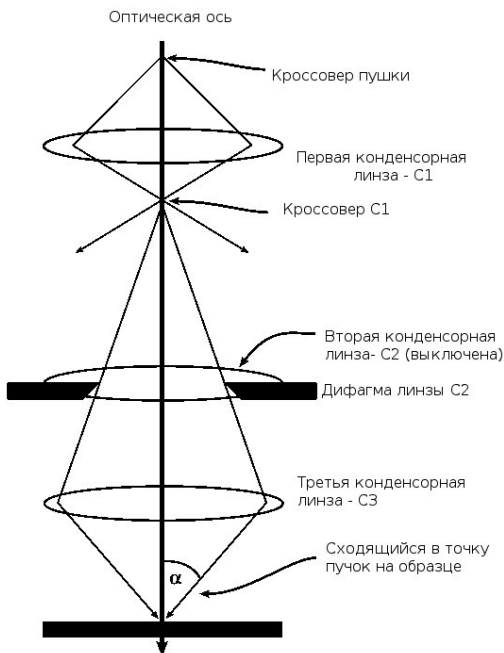


Рис. 10. Ход лучей в микроскопе в режиме ПРЭМ

1.2.2. Энергодисперсионный рентгеновский анализ в ПРЭМ

Основное преимущество ПРЭМ – высокая локальность анализа в полной мере реализуется при регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего в результате возбуждения атомов высокоэнергетичными электронами пучка. Как хорошо известно [3], спектр испускаемых энергий рентгеновских квантов, практически уникален для каждого типа атомов и его анализ может быть использован как для выявления состава образца, так и для анализа количества элементов разного типа.

Очевидным главным достоинством энергодисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения в ПРЭМ по сравнению с аналогичным анализом на массивных образцах в растровой электронной микроскопии (РЭМ), является малая толщина образца на просвечиваемом участке ($10\div 50$ нм) и высокая энергия электронов ($200\div 300$ кэВ). Сочетание этих двух факторов приводит к минимизации потери разрешения за счет рассеяния электронов в материале образца, поскольку при таких параметрах электрон либо претерпевает упругое рассеяние, либо теряет часть энергии, возбуждая электронную подсистему материала (что инициирует в дальнейшем испускание рентгеновского кванта), но только один раз. Другими словами, в ПРЭМ отсутствует так называемая «груша рассеяния», являющаяся основным фактором, ограничивающим элементный анализ в РЭМ.

Следует сразу подчеркнуть, что высокая локальность, достижимая в ПРЭМ из-за малого размера зонда и малой толщины образца, в конечном итоге определяет и основную трудность использования этого метода – слабый рентгеновский сигнал. Поэтому при проведении анализа в ПРЭМ данным методом необходимо искать разумный компромисс между толщиной образца на изучаемом участке и величиной рентгеновского сигнала. Обычно приходится выбирать для анализа участки с несколько большей толщиной, чем это требуется для получения высококачественных изображений.

Конкретные операции, которые необходимо провести для использования микроанализа в ПРЭМ отличаются для разных типов микроскопов, однако принята общая схема основных этапов, которой следует придерживаться при выполнении подобных аналитических работ.

1. Настоятельно рекомендуется использовать так называемые держатели для «аналитических работ». Во-первых, такие держатели снабжаются специальными вырезами для облегчения сбора рентгеновского сигнала в сторону детектора. Во-вторых, в большинстве подобных держателей ложе образца, крепежные гайки и скобы сделаны из бериллия, который не дает вклада в регистрируемый рентгеновский спектр из-за малой энергии характеристического излучения. Применение обычных держателей приводит к появлению в спектрах линий элементов, не содержащихся в образце,

а также существенному уменьшению эффективности сбора полезного сигнала.

2. Поскольку большинство микроскопов оснащается только одним рентгеновский спектрометром, для каждого микроскопа существует оптимальный угол наклона образца по оси держателя, обеспечивающий максимальную эффективность сбора сигнала рентгеновским детектором. Типичное значение оптимального угла $+15^\circ$ (угол поворота держателя по своей оси обозначается α). Рекомендуется сразу повернуть держатель к детектору на величину оптимального угла, чтобы потом не пришлось переделывать юстировки перед началом анализа.

3. В соответствии с инструкцией к микроскопу исследуемый участок образца выставляют по высоте в стандартное положение для ПРЭМ, поскольку возможности точной фокусировки электронного зонда ограничены и обычно реализуются в узком створе комбинации силы тока объективной линзы и линз конденсорной системы.

4. Проводятся стандартные юстировки для режима ПРЭМ (в случае изучения магнитных образцов юстировки надо делать на изучаемом участке образца или в непосредственной близости от него), причем особое внимание обращают на изображение пучка при больших увеличениях ($\times 50000$ и более). Здесь необходимо отметить, что поскольку стандартным состоянием проекционной системы микроскопа в ПРЭМ является режим микродифракции, для наблюдения непосредственно пучка следует переключить микроскоп в режим изображения.

Во-первых, проверяют правильность установки конденсорной диафрагмы. Диафрагма должна быть центрирована относительно пучка.

Во-вторых, следует обратить внимание на форму максимально сфокусированного пучка при больших увеличениях. Это должна быть яркая точка минимальных размеров. Распределение интенсивности в центральной точке обычно имеет ось симметрии 3-го порядка. Если наблюдается ось симметрии большего порядка, необходимо скорректировать астигматизм объективной линзы, а если наблюдается ось симметрии второго порядка – астигматизм конденсорной линзы. Последовательной корректировкой астигматизма

объективной и конденсорных линз должен быть минимизирован размер центральной точки изображения пучка.

В-третьих, важной юстировкой является проверка и установка так называемого «центра токов» (rotation center). По своему физическому смыслу данная юстировка – регулировка двух дополнительных катушек, компенсирующих смещение изображения при колебаниях силы тока линз вблизи положения фокуса. Принято говорить о «центре тока» объектива или конденсора в зависимости от того, в какой линзе варьируется сила тока.

5. После проведения предварительных юстировок пучка в режиме изображения, необходимо вернуться в режим дифракции, вставить темнопольный детектор и выставить центральный диск дифракционной картины по центру внутреннего отверстия детектора. Здесь имеет смысл подобрать правильную длину камеры, поскольку на экране видна картина дифракции от изучаемого образца. При оптимальной длине камеры все центральное отверстие детектора занято центральным диском дифракционной картины. Следует подчеркнуть, что диаметр центрального диска зависит от выбранного половинного угла сходимости пучка α . При изменении этого угла может потребоваться корректировка длины камеры для выполнения последнего условия.

6. Теперь можно переходить непосредственно к сканированию. После получения изображения необходимо добиться его максимальной резкости при минимальном отклонении токов линз от стандартных значений для режима ПРЭМ путем небольших корректировок положения образца по высоте. Критерием является минимальное значение дефокусировки (относительно стандартного значения) в положении точного фокуса. В современных микроскопах значение величины дефокусировки отображается программным обеспечением управления микроскопом.

7. Необходимо добиться наиболее резкого изображения деталей структуры путем корректировки астигматизма конденсорной линзы в положении точного фокуса при максимально больших увеличениях (или при увеличениях превышающих увеличения, используемые при проведении анализа). Обычно корректировка астигматизма проводится последовательно с ростом увеличения.

После того, как получено изображение максимально достижимого качества на рабочем увеличении, можно приступить к сбору

экспериментальных рентгеновских спектров и их обработке. Еще раз подчеркнем, что наилучшее качество ПРЭМ изображения – необходимое условие проведения качественного микроанализа! Если изображение плохое, это может свидетельствовать о неправильной фокусировке электронного зонда на образце или о наличии сильного астигматизма (вызывающего размытие зонда), что ухудшает локальность анализа. Однако точная фокусировка зонда на образце, особенно в сочетании с большими токами пучка, обеспечивающими увеличение рентгеновского сигнала, может привести к повреждению изучаемого образца (например, распылению с образованием сквозного отверстия в точке анализа). В подобной ситуации, надо принять меры по уменьшению тока пучка или уменьшению времени анализа в каждой точке или оптимизации схемы сканирования при съемке спектров.

Съемка экспериментальных спектров в любом случае происходит в отдельных точках образца, называемых точками анализа. Можно позиционировать точки анализа вручную, можно программно задавать последовательность точек анализа в линию (для получения профиля распределения элементов) или по площади (для получения карты распределения элементов), но в любом случае это делается по полученному ПРЭМ изображению. Следует учитывать, что перед тем, как позиционировать точки анализа, необходимо провести съемку ПРЭМ изображения с большим временем считывания (такому критерию удовлетворяют параметры окончательной высококачественной съемки). В противном случае есть вероятность несовпадения точки анализа намеченному месту на образце.

Следующий важный фактор, влияющий на проведение исследований с большим количеством точек анализа, что характерно при построении карт распределения элементов, – это дрейф образца, который проявляется в смещении изображения в одном направлении с течением времени. Основная причина дрейфа – разность температуры держателя образца до момента, когда он был помещен в колонну микроскопа, и его температуры внутри колонны. Выравнивание температур занимает несколько часов, поэтому начинать времяёмкие исследования непосредственно сразу после установки держателя в микроскоп, практически невозможно. Хорошей практикой является минимизация разности температур в колонне мик-

роскопа и в окружающем помещении, что достигается варьированием стационарных температур окружающей среды и воды, охлаждающей линзы микроскопа. Фактором стабильности является применение на современных микроскопах специальных систем, обеспечивающих фиксированное тепловое выделение линз вне зависимости от режима их работы. Можно дождаться термостабилизации держателя внутри микроскопа за счет увеличения времени выдержки внутри колонны. На первый взгляд, логичным кажется решение о загрузке образца вечером предыдущего дня до начала анализа, но следует помнить, что проведение крио-циклов со вставленными держателями может привести к дополнительному загрязнению поверхности образца адсорбированными газами с криолоушки, что особенно актуально в режиме ПРЭМ.

Даже при одинаковой температуре держателя и колонны микроскопа, на больших увеличениях может наблюдаться слабый дрейф. Для борьбы с дрейфом разработаны специальные алгоритмы (дрейф коррекции), позволяющие периодически корректировать смещение точек анализа, обусловленных дрейфом образца. При этом важно понимать, что программная коррекция дрейфа не перемещает образец (поскольку механическое перемещение образца также является дополнительным источником дрейфа), а только измеряет направление и величину реального смещения образца и изменяет в соответствующую сторону положение электронного зонда при анализе. Измерение дрейфа проводится по элементам изображения, задаваемым оператором. Для этих целей нужно выбирать достаточно четкие объекты, расположенные таким образом, чтобы с учетом длительности анализа во всех точках объекты коррекции дрейфа не уходили полностью или частично из поля зрения сканирования всего изображения. В противном случае, проведение коррекции будет невозможным, и система прекратит анализ, не выполнив задачу до конца.

До начала анализа также необходимо обратить внимание на величину времени считывания сигнала энергодисперсионным детектором. При больших интенсивностях рентгеновского сигнала может оказаться, что детектор не успевает производить считывание, что приводит к задержке электронного зонда в каждой точке больше заданного времени, что нежелательно из-за возможных повреждений образца. Существует простой критерий оптимальных усло-

вий считывания детектором: величина «мертвого времени» считывания не должно превышать 50%. Этот эффект не так важен на больших увеличениях и тонких участках, поскольку в этих условиях скорее будет недостаток интенсивности рентгеновского сигнала, чем его избыток.

После выбора алгоритма (желательно с учетом коррекции дрейфа) запускается программа автоматического набора спектров. В результате работы программы пользователь получает набор рентгеновских спектров в точках анализа. На рис. 11 показан рентгеновский спектр, полученный от одной точки анализа в режиме ПРЭМ. Каждый из этих спектров может быть обработан, и получена информация относительно состава материала в данной точке и соотношения различных элементов в атомных и весовых процентах.

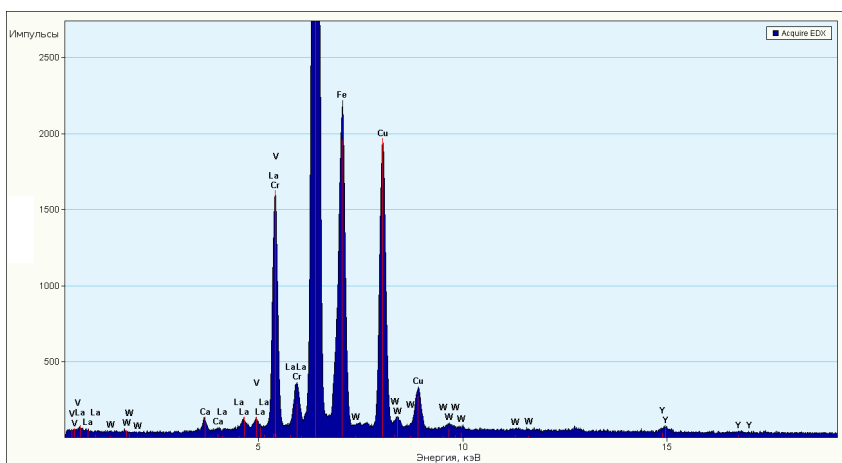


Рис. 11. Рентгеновский спектр от одной точки анализа, полученный в режиме ПРЭМ

После обработки каждого спектра строится либо профиль распределения элементов (состава) по выбранной пространственной координате, либо карта распределения элементов (состава) на выбранной площади образца. Пример карты распределения элементов показан на рис. 12. Следует помнить, что любая карта распределения элементов (рис. 12, В, С, D) характеризуется меньшим разрешением, чем разрешение растрового ПРЭМ изображения (рис. 12, А), поскольку карта построена из точек анализа, которых существенно

меньше, чем точек растра. В результате карта распределения элементов является более грубым изображением, состоящим из квадратов, внутри которых значение сигнала постоянно и соответствует значению соответствующей экспериментальной точки. Чем больше экспериментальных точек, тем лучше карта, но при этом квадратично растет время съемки.

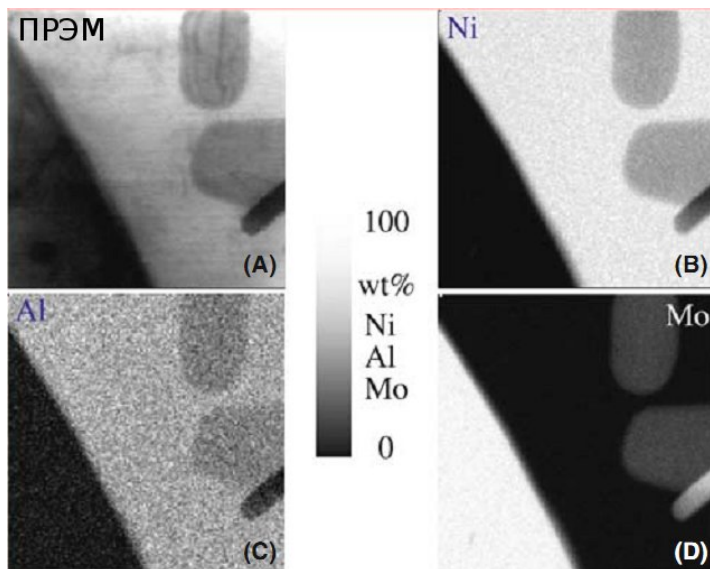


Рис. 12. ПРЭМ изображение (А) и карта распределения Ni (В), Al(С) и Мо (D), полученное при помощи ЭДС анализа

Методики обработки спектров в каждой точке анализа в большинстве случаев являются стандартными, и алгоритмы количественного анализа являются частью программного обеспечения, поставляемого с микроскопом. Следует обратить внимание на правильность идентификации рентгеновских пиков (в большинстве случаев приходится указывать элементы вручную), а также на модели, используемые программой при проведении количественного анализа. Основные рекомендации состоят в отказе от использования полиномов высокого порядка при аппроксимации фона между пиками, поскольку это приводит к артефактам. Также для «слабых» спектров с малой статистикой возможна существенная нехватка информации, особенно для линий элементов с малой концентраци-

ей. В этом случае необходимо уменьшать величину минимально значимого по отношению к фону сигнала, тогда слабые линии будут лучше учитываться при анализе. Полезно визуально оценивать проведение фона программой обработки, а также сравнивать расчетный суммарный спектр с экспериментальным. Как правило, большинство программ позволяет изменять параметры обработки «в режиме реального времени» и отслеживать влияние соответствующих изменений.

Модели, используемые для обработки рентгеновских спектров при проведении количественного микроанализа в ПРЭМ, достаточно развиты, учитывают много факторов и поправок и хорошо описаны в литературе [2,3]. Основным уравнением, позволяющим оценить отношение концентрации двух элементов, является выражение

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (5)$$

где I_A и I_B – интегральные интенсивности характеристических пиков за вычетом фона элементов A и B соответственно. Коэффициент k_{AB} , зависящий от энергии электронов, серии используемой рентгеновской линии, сечений взаимодействия, атомных номеров элементов A и B и т.п., либо рассчитывается теоретически, либо измеряется экспериментально путем съемки эталонных образцов с известной концентрацией элементов. Все программные пакеты вычисляют этот коэффициент в рамках заложенных в текущей версии допущений. Коррекция программного обеспечения от версии к версии может влиять на конечный результат расчетов даже при использовании идентичных экспериментальных спектров. Если не требуется большая точность, можно использовать расчетные модели, предлагаемые программным обеспечением, для определения коэффициента k_{AB} . Для повышения точности рекомендуется экспериментально определять значение k_{AB} с использованием соответствующих эталонов.

1.2.3. Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) в ПРЭМ

Использование ПРЭМ для получения информации об объектах с локальностью, определяемой размерами сфокусированного элек-

тронного зонда, нашло широкое применение в области спектроскопии энергетических потерь электронов СЭПЭ. Основным отличием получения аналитической информации путем анализа спектров ЭПЭ от аналогичной методики в ПЭМ (см.п.1.1.4), является именно точечная локализация информационной зоны образца, в то время как все способы качественного и количественного анализов, определения толщины в точке анализа и т.п. остаются неизменными. Аналогично построению профилей и карт распределения элементов по рентгеновским эмиссионным спектрам в ПРЭ, можно строить профили и карты распределения элементов по спектрам ЭПЭ. Причем в данном случае такой способ анализа не только не конкурирует с анализом рентгеновских спектров, но и дополняет его, поскольку по спектрам ЭПЭ лучше анализировать легкие элементы, в отличие от ЭДС, где точность и чувствительность детектирования легких атомов мала из-за поглощения в материале защитного окна детектора и малой энергии рентгеновских K -линий.

1.2.4. Дифракция электронов в сходящемся пучке

В процессе исследования микроструктуры многокомпонентных материалов, особенно сталей и сплавов, в которых присутствует большое количество мелких выделений, встает вопрос о том, с какой минимальной площади возможно получение дифракционной информации. Если рассматривать дифракцию пучка параллельных электронов, то минимальная площадь соответствует минимальному размеру селекторной диафрагмы, т.е. составляет несколько микрометров. Это достаточно большая величина по сравнению с размерами выделений, соответственно, дифракционная картина, полученная таким способом, всегда содержит информацию как о выделениях (могут быть выделения различного типа), так и о матрице. В этом случае для разделения структурных компонент, как было описано в п. 1.1.2, требуется идентификация дифракционной картины и последующее построение соответствующих темнопольных изображений. Существует другой способ получить дифракционную картину непосредственно от выделения малого размера, основанный на использовании сфокусированного в точку электронного зонда, применяемого в ПРЭМ.

Процедура получения точечного зонда, сфокусированного на образце, аналогична проведению настроек для работы в режиме ПРЭМ (см. п. 1.2.1). При этом удобно производить поиск интересующего объекта и позиционирование в режиме ПРЭМ, тем более, что при этом микроскоп работает в режиме дифракции. Фактически в ПРЭМ на экране формируется картина дифракции электронов в сходящемся пучке, характеризующемся половинным углом сходимости α . Соответственно, дифракционные рефлексы представляют собой диски, радиус которых определяется данным углом. Обычно в ПРЭМ используется диапазон углов α от 5 до 40 мрад в зависимости от решаемых задач, при этом дифракционные диски, как правило, большие и часто накладываются друг на друга. Чтобы приблизить дифракционную картину к точечной, необходимо, во-первых, выбрать минимальную конденсорную диафрагму, а во-вторых, минимизировать угол сходимости α (например, для микроскопа «Titan» в базовой конфигурации минимальное значение данного угла может составлять $\sim 0,1$ мрад). После позиционирования электронного зонда в интересующей точке образца при минимальном α , на экране формируется дифракционная картина от области, размер которой составляет $\sim 0,14$ нм (рис. 13)!

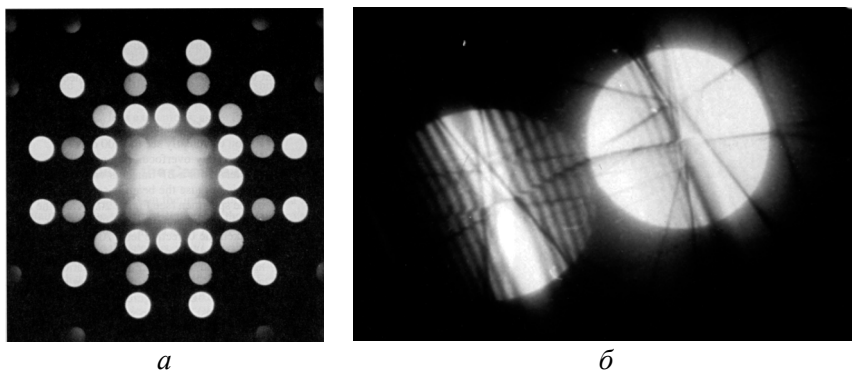


Рис. 13. Картина нанодифракции с использованием сходящегося пучка электронов от кристаллов σ -фазы в стали 316 (угол сходимости $\alpha = 1$ мрад) (а) и матричная двухлучевая дифракция в стали X18H10T (угол сходимости $\alpha = 30$ мрад) (б)

Конечно, точечной такая дифракционная картина не будет, но все равно можно измерить расстояния между дисками, оценить межплоскостные расстояния, а также определить углы между век-

торами обратной решетки, другими словами, произвести идентификацию картины микродифракции. Точность определения параметров решетки будет зависеть от значения угла α ; уменьшение точности измерений – неизбежная плата за минимизацию размеров области формирования дифракционной картины.

Весьма полезным представляется метод определения толщины фольги по данным дифракции электронов в сходящемся пучке (СВЭД), поскольку толщину фольги надо знать всякий раз, когда проводятся количественные исследования. Метод обладает рядом преимуществ, к числу которых относятся простота использования и возможность его реализации на любом электронном микроскопе (даже при отсутствии режима ПРЭМ, а также спектрометра энергетических потерь) и определение толщины непосредственно для исследуемого зерна. Данный метод позволяет также экспериментально определять длину экстинкции для исследуемого отражения; точность анализа при прочих благоприятных обстоятельствах достигает 2 % [2]. Разработка метода определения толщины из анализа картин СВЭД и его комплексное исследование были проведены в работе [5], где можно найти подробное описание методики измерений.

Сущность метода заключается в получении картин дифракции электронов в сходящемся пучке в двухлучевом приближении при большом угле сходимости падающего пучка (см. рис. 13, б). При этих условиях внутри дифракционного диска наблюдается система чередующихся темных и светлых полос (внутри центрального диска – комплиментарная система чередующихся полос). Экспериментально измеряют расстояния от центра системы полос до каждого минимума интенсивности L_i (в дифрагированном диске), а также расстояние между центральным и дифрагированным дисками L_0 . Положение полос описывается уравнением:

$$n^2 = \left(s_n^2 + \frac{1}{\xi_g^2} \right) \cdot t^2, \quad (6)$$

где величина отклонения от точных брэгговских условий

$$s_i = \frac{\lambda}{d^2} \left(\frac{L_i}{L_0} \right). \quad (7)$$

Для определения толщины образца и длины экстинкции строят систему графиков зависимости $(s_i / n_i)^2$ от $(1 / n_i)^2$ для разного номера первой зарегистрированной линии минимума интенсивности. Из полученной системы графиков выбирают тот, для которого точки лучше всего ложатся на линейную зависимость. По тангенсу угла наклона прямой находят длину экстинкции для данного кристаллографического направления, а по свободному члену – толщину фольги на просвечиваемом участке.

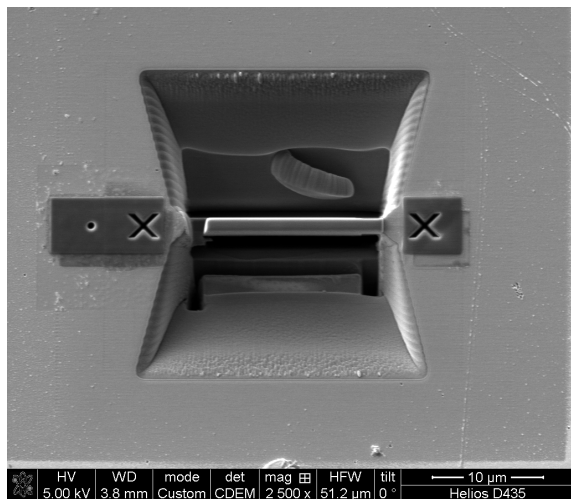
1.2.5. Методы изготовления образцов для микроструктурных исследований

Наряду с традиционными методами изготовления образцов для трансмиссионной микроскопии (электрохимической полировки для металлов и сплавов [3], ионной полировки для всех остальных материалов [2]) в последние годы широкое распространение получил метод с использованием установок с сфокусированным ионным пучком (FIB). Специализированные установки такого типа выпускаются всеми основными производителями электронных микроскопов. Сущность метода заключается в совместном использовании электронного пучка для визуализации поверхности во вторичных электронах и остро сфокусированного пучка ионов галлия с энергией 40 кэВ, способного производить травление любого материала в заданной области.

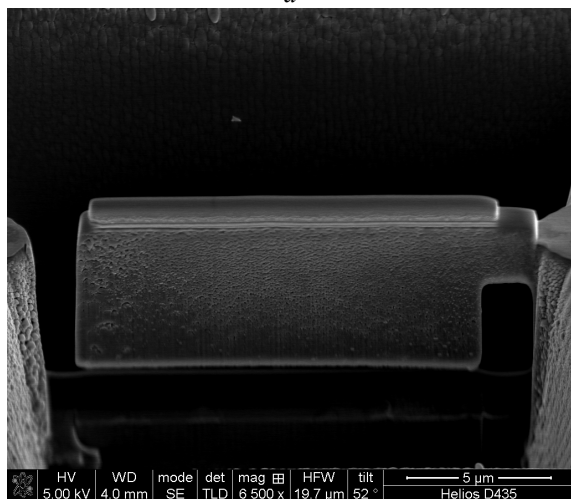
Последовательность изготовления образца заключается в выборе интересующего участка на образце и формировании тонкой пластины (ламели) для ПЭМ исследований в направлении, перпендикулярном поверхности, путем травления материала вокруг ламели (рис.14, а). Как видно из рисунка, размеры вырезаемой ламели составляют несколько десятков микрон при толщине 10–50 нм. После вырезки ламель (рис. 14, б) при помощи микроманипулятора прикрепляется к объектной сетке, и на ней устанавливается в электронный микроскоп.

Важным аспектом использования подобного метода для задач реакторного материаловедения – возможность вырезки ламели непосредственно из проблемного или интересного места образца. Например, есть возможность вырезать образец для исследования границы зерен, проведя предварительное травление поверхности для

выявления границы. В ряде случаев подобным образом проводят вырезку тонких иглонок для последующего исследования методом атомной томографии (см. п.1.4).



a



b

Рис. 14. Вырезка тонкой пластины из интересующего участка материала ионным пучком на микроскопе “Helios NanoLab” (FEI): начальный этап вырезки ламели (а); перед изъятием ламели после ее отрезания от массивного материала (б)

1.3. Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) является одним из самых распространенных методов исследования поверхности материалов. Это обусловлено относительной простотой технической организации растрового микроскопа с учетом современного уровня развития техники. Особенность РЭМ – большая глубина резкости, что позволяет наблюдать объекты целиком при перепаде высот в несколько десятков микрон. Принципы РЭМ используются во многих приборах для визуализации поверхности материалов. Номенклатура РЭМ микроскопов простирается от высокоразрешающих приборов с корректорами сферических aberrаций до миниатюрных устройств, способных уместиться на лабораторном столе. Диапазон энергий электронов, используемых в растровых микроскопах, варьируется от 0,1 до 30–50 кэВ. В ряде приборов можно наблюдать объекты в естественной среде, т.е. при 100% относительной влажности, что особенно актуально для биологических образцов, или в условиях низкого вакуума в газовой атмосфере. Можно сказать, что РЭМ в настоящее время является динамично развивающейся отраслью приборостроения, и выпускаются специализированные микроскопы практически для каждого направления естествознания: от биологии до минералогии. Важную роль играет РЭМ в реакторном материаловедении.

Принцип работы растрового микроскопа аналогичен принципу работы трансмиссионного микроскопа в режиме ПРЭМ. На поверхности образца формируется точечный электронный зонд, который сканирует поверхность. В результате взаимодействия электронов пучка с атомами из материала имитируются вторичные электроны, которые собираются специальным детектором. Изображение поверхности строится синхронно с процессом сканирования, и яркость каждой точки модулируется сигналом с детектора вторичных электронов. Таким образом, на РЭМ изображении интенсивность тем выше, чем больше вторичных электронов попало в детектор в тот момент, когда электронный зонд находился в соответствующей точке образца. Важным обстоятельством является тот факт, что энергия вторичных электронов не превышает 50 эВ. В связи с малой энергией выход вторичных электронов из материала возможен только с определенной глубины, которая составляет 5–

50 нм. Поэтому пространственное разрешение РЭМ с использованием сигнала вторичных электронов, составляет несколько нанометров. На рис. 15 показана схема взаимодействия электронов с массивным образцом. Необходимо понимать, что взаимодействие электронов с большой энергией с массивным образцом носит характер множественного рассеяния, по этой причине и формируется так называемая «груша» рассеяния (рис. 15).



Рис. 15. Схема взаимодействия электронного пучка с массивным образцом в РЭМ с указанием областей генерации сигналов

Существует также возможность строить соответствующие РЭМ изображения, используя не вторичные, а обратно рассеянные электроны, энергия которых соответствует энергии пучка. В этом случае увеличивается глубина генерации сигнала и ухудшается пространственное разрешение. Отличительной особенностью изображений в обратно рассеянных электронах – ярко выраженный контраст, обусловленный атомным номером: участки поверхности, содержащие элементы с большими атомными номерами, с большей вероятностью рассеивают падающие электроны назад. В связи с

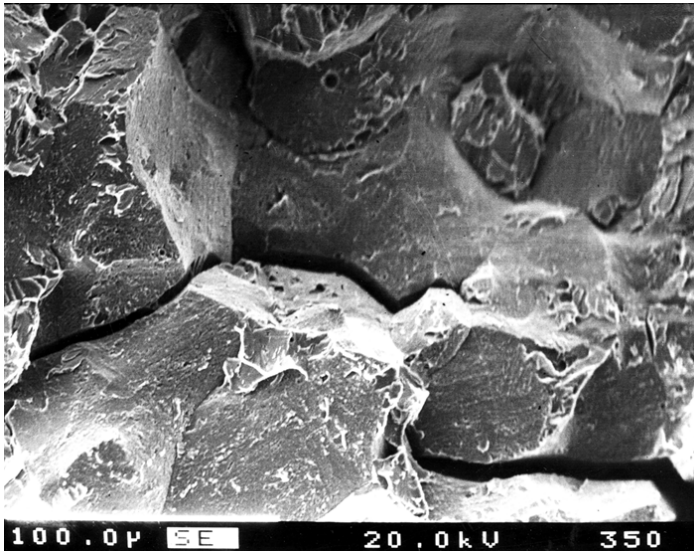
этим фазы, в состав которых входят тяжелые элементы, выглядят более яркими на изображениях в обратно рассеянных электронах.

Существенным обстоятельством для формирования контраста в РЭМ является наличие зависимости вероятности выхода вторичных электронов из материала от угла падения первичного электронного пучка на его поверхность: эта вероятность тем больше, чем больше угол падения. По этой причине фасетки, ориентированные под разными углами к падающему пучку электронов, имитируют разное количество вторичных электронов, и возникает контраст, соответствующий рельефу поверхности. Также наблюдается эффект локального увеличения сигнала вторичных электронов на всех острых или тонких отдельно стоящих элементах структуры поверхности. Это обусловлено отсутствием экранировки массивным материалом вторичных электронов, имитированных вблизи острия, для попадания их в детектор.

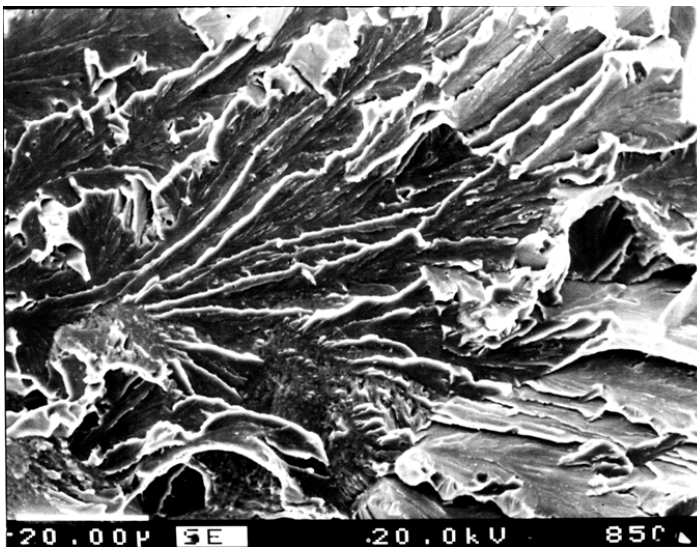
На рис. 16 и 17 показаны РЭМ изображения основных структурных составляющих изломов образцов сталей корпусов реакторов типа ВВЭР после испытаний на ударный изгиб.

На рис. 16, *а* видно, что характер разрушения является хрупким, т.е. произошло разупрочнение границ зерен вследствие образования зернограницных сегрегаций примесей. Хорошо проявляется рельеф поверхности излома, поскольку сильно различается вероятность выхода вторичных электронов для фасеток, по-разному ориентированных к пучку падающих электронов. На рис. 16, *б* показана поверхность разрушения типа «квазискол», когда имеет место транскристаллитное разрушение примерно в одной плоскости и поверхность покрыта характерными «вязкими перевязками» – тонкими «гребешками», в вершине которых произошло окончательное разрушение по вязкому механизму.

На рис.17,*а* представлен характерный вязкий характер излома, где вся поверхность покрыта сплошной сеткой «вязких перевязок»– следов окончательного разрыва материала по вязкому механизму. На каждой такой перевязке виден эффект увеличения яркости, обусловленный малой толщиной материала по линии разрыва. Особый интерес для анализа механизмов разрушения корпусных сталей представляет тип разрушения «вязкое межзеренное», показанный на рис.17,*б*. Как видно из рисунка, несмотря на вязкий характер разрушения, оно происходит по границам зерен.

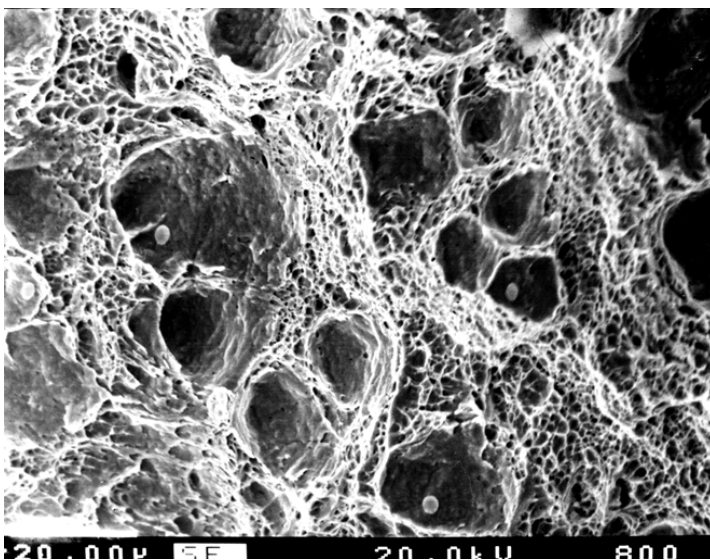


a

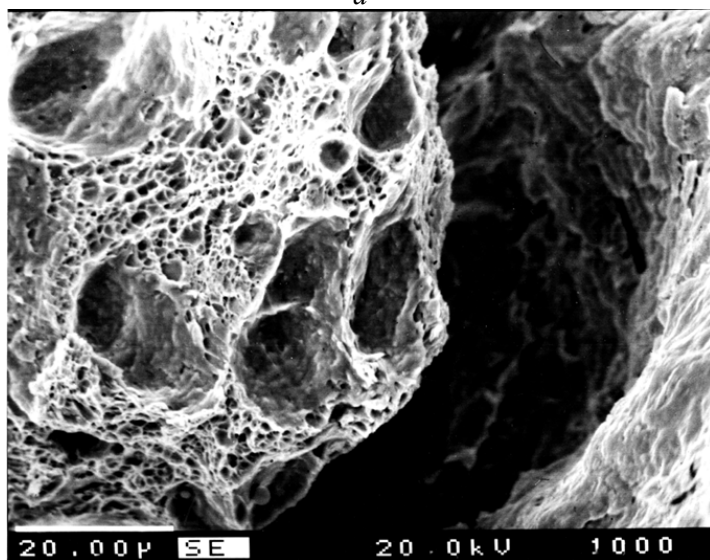


б

Рис. 16. Хрупкое разрушение (*a*) и разрушение типа «квазискол» (*б*) материала корпуса реактора в ходе ударных испытаний. РЭМ изображение во вторичных электронах [23]



a



б

Рис. 17. Вязкое (*a*) и вязкое межзеренное (*б*) разрушение материала корпуса реактора в ходе ударных испытаний. РЭМ изображение во вторичных электронах [23]

1.4. Метод атомно-зондовой томографии облученных материалов

1.4.1. Физические основы и развитие метода

В конце 20 века широкое распространение при исследовании тонкой структуры реакторных материалов получил метод атомного зонда (АЗ, в англоязычной литературе используется термин atom probe – AP). АЗ является дальнейшим развитием автоионного микроскопа – первого в истории науки прибора, позволившего наблюдать отдельные атомы, изобретенного в 1955 г. Э. Мюллером [6].

В автоионной микроскопии образец исследуемого металла изготавливается методом электрополировки в виде острой иглы с радиусом кривизны 50–100 нм, что позволяет получать высокие значения напряженности поля 20–60 Вт/нм, необходимые для повышения вероятности ионизации. На образец, помещенный в вакуумную камеру, подается высокий положительный потенциал (3–30 кВ). Поскольку разрешающая способность автоионного микроскопа возрастает с уменьшением кинетической энергии ионизирующейся частицы, образец охлаждается до криогенных температур. В камеру напускается так называемый изображающий газ (обычно гелий или неон) при давлении $\sim 10^{-3}$ Па. Под действием поля атомы изображающего газа поляризуются и притягиваются к поверхности иглы и, в конечном итоге, адсорбируются полем на поверхности иглы. Затем происходит автоионизация этих атомов за счет туннелирования электронов в иглу, а образовавшиеся ионы ускоряются полем в сторону флуоресцентного экрана (позже замененного на микроканальную пластину), где и формируется изображение поверхности–эмиттера. Вероятность ионизации атомов на участках поверхности иглы с повышенной локальной напряженностью поля увеличивается. Таким образом, увеличивается и число ионов, образующихся над выступающими участками поверхности – ступеньками кристаллической решетки, отдельными выступающими атомами, что обеспечивает образование контрастного изображения поверхности. Более подробно описание метода можно найти в специальной литературе, например в [7].

В конце 1960-х годов был создан АЗ – прибор, позволяющий идентифицировать природу атомов поверхности образца с помо-

щью времяпролетного масс-спектрометра. Поверхностные атомы испаряются путем приложения к образцу серии импульсов высокого напряжения наносекундной длительности. В масс-спектрометр попадают ионы, траектории которых проходят через зондовое отверстие в микроканальной пластине, на которой предварительно получается автоионное изображение, что позволяет анализировать выбранную область поверхности образца [7]. Масс-спектрометр позволяет анализировать отношение массы иона к заряду на основании соотношения, получаемого путем приравнивания потенциальной энергии иона на поверхности образца при напряжении V к кинетической энергии иона, прилетающего на детектор:

$$m/n = 2eVt^2/d^2, \quad (8)$$

где d – расстояние между образцом и детектором, t – время движения иона, e – заряд электрона [7].

Применение электростатических линз или зеркал, называемых системами компенсации энергии, значительно улучшает разрешение по массам. Так называемая линза Пошенридера позволила достичь разрешения $M/\Delta M = 2000$ и однозначно идентифицировать все примеси, в частности никель, молибден и медь, для которых разница в положении пиков масса/заряд на масс-спектре составляет 1/6 атомных единиц массы. АЗ, оборудованный подобной линзой, позволяет получить профили концентраций для каждого элемента. Разрешение по поверхности выбирается в интервале от 0,3 до 3 нм и поддерживается в течение эксперимента, при этом разрешение по глубине составляет ровно один монослой [8].

Дальнейшее развитие метода АЗ связано с использованием позиционно чувствительных детекторов. Подобная система позволяет, помимо идентификации ионов, получить данные об их положении на поверхности образца даже в случае одновременной регистрации ионов детектором [9].

Идея, запатентованная в 1974 г. Дж. Ф. Паницем (J. A. Panitz) [10, 11], была развита и реализована в виде прототипа М. Миллером в 1986 [12]. После доработки в 1988 г. фирмой Oxford Nanoscience Ltd. (Великобритания) был выпущен первый коммерческий прибор. В дальнейшем технологические разработки Oxford Nanoscience и М. Миллера с коллегами в Национальной лаборатории Ок-Ридж (США) реализовывались фирмой IMAGO (США). Другим центром разработки современных АЗ является Руанский

университет и фирма CAMECA Instruments, Inc. (Франция). С момента приобретения в 2010 г. фирмы IMAGO CAMECA остается единственным разработчиком коммерческих приборов этого типа.

Схема современного прибора, названного томографическим атомным зондом (в зарубежной литературе – TAP или 3DAP), представлена на рис. 18.

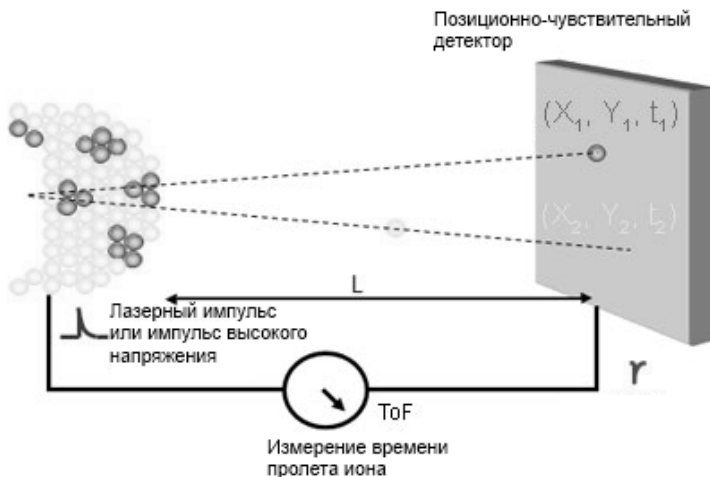


Рис. 18. Схема томографического атомного зонда

На металлический образец, находящийся при температуре до 100 К, подается высокий положительный потенциал (5–20 кВ). На острие иглы создается поле высокой напряженности, немного ниже необходимого для испарения атомов. При подаче импульсного напряжения (частота 2 кГц, напряжение 15–25 % от постоянного) происходит испарение атомов с поверхности. Вылетающие ионы попадают на позиционно чувствительный детектор. Детектор одновременно измеряет:

- время пролета ионов, что позволяет определить соотношение массы иона к его заряду, т.е. идентифицировать природу атома;
- координаты (X , Y) точки соударения иона с детектором, что позволяет определить исходное положение атома на поверхности образца.

Соударение иона с детектором локализуется с точностью 0,1 мм. Это соответствует точности определения положения атома на по-

верхности иглы менее 0,1 нм. Реальная величина несколько ниже из-за искажения траекторий ионов вблизи поверхности иглы. Максимальное разрешение составляет 0,3–0,5 нм. Благодаря импульсному испарению полем атомов поверхности материал исследуется в глубину, слой за слоем. Для каждого испарённого слоя с помощью соответствующего программного обеспечения составляется двухмерная картограмма, а затем проводится реконструкция всего исследованного объёма, типичные размеры которого в современных приборах составляют приблизительно 50×50 нм² в сечении и глубиной в несколько сотен нм (несколько десятков млн. атомов). Такой подход позволяет создавать трехмерное изображение исследуемого образца с атомным разрешением и идентификацией каждого атома.

Следует отметить, что в современных приборах, помимо использования импульсного напряжения, испарение атомов с поверхности образца может производиться лазерным импульсом, что позволяет проводить исследования полупроводниковых материалов, в частности, в области микроэлектроники.

В России методы АЗ и автоионной микроскопии получили признание во многом благодаря энтузиазму А.Л. Суворова (1943–2005), с 2001 по 2005 гг. возглавлявшего Институт теоретической и экспериментальной физики, профессора МИФИ, и его коллег, продолжающих начатую им работу (А.Г. Залужный, С.В. Рогожкин и др.).

1.4.2. Атомный зонд в реакторном материаловедении

Систематическое применение АЗ для решения задач реакторно-материаловедения началось в 90-х годах прошлого века. Основным объектом исследований были и до сих пор остаются материалы для корпусов реакторов (КР) водо-водяного типа. Так, в нескольких работах (напр. [13–15]) было продемонстрировано, как под действием облучения происходит образование наноразмерных элементов тонкой структуры корпусных сталей, в частности, формирование мелких (~2 нм) меднообогатенных кластеров и более крупных карбидов (~10–20 нм), вносящих значительный вклад в деградацию механических свойств таких материалов.

В работах [16, 17] было проведено исследование материала шва (МШ) КР ВВЭР-440 первого поколения с относительно высоким содержанием меди и фосфора (0,16 и 0,029 мас. % соответственно). Методом атомного зонда были исследованы образцы, изготовленные из темплетов МШ реального КР ВВЭР-440 в трех состояниях:

– облученный материал – облучен до флюенса быстрых ($E > 0,5$ МэВ) нейтронов $9,7 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

– отожженный материал – отожжен вместе с реактором при 475 °С в течение 150 ч после облучения до флюенса быстрых ($E > 0,5$ МэВ) нейтронов $9,7 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

– дооблученный материал – отожженный материал, повторно облученный до флюенса быстрых ($E > 0,5$ МэВ) нейтронов $1,5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока нейтронов $1,5 \times 10^{15} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

На рис. 19 изображена динамика охрупчивания материала в процессе эксплуатации КР, характеризуемая коэффициентом радиационного охрупчивания A_f в соответствии с действующими нормативами.

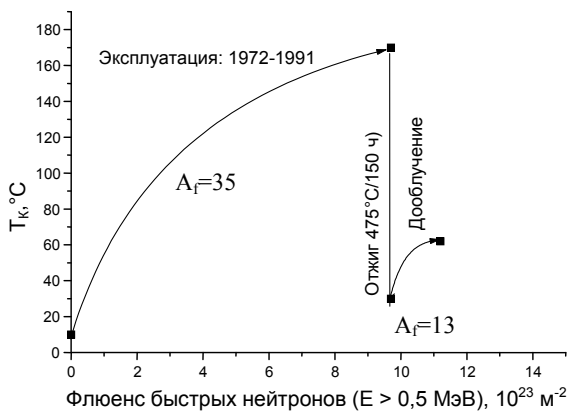


Рис. 19. Динамика охрупчивания МШ КР ВВЭР-440

На рис. 20 представлено полученное методом томографического АЗ распределение ряда элементов в объеме $15 \times 15 \times 48 \text{ нм}^3$ облученного материала. На рисунке видны сформировавшиеся под дейст-

вием облучения меднообогащенные кластеры, крупный дискообразный карбид и винтовая дислокация. Содержание меди в кластерах составило 10–30 ат. %. Помимо меди, кластеры обогащены фосфором, кремнием, никелем и марганцем. Содержание меди в ферритной матрице составило приблизительно 0,05 ат. %.

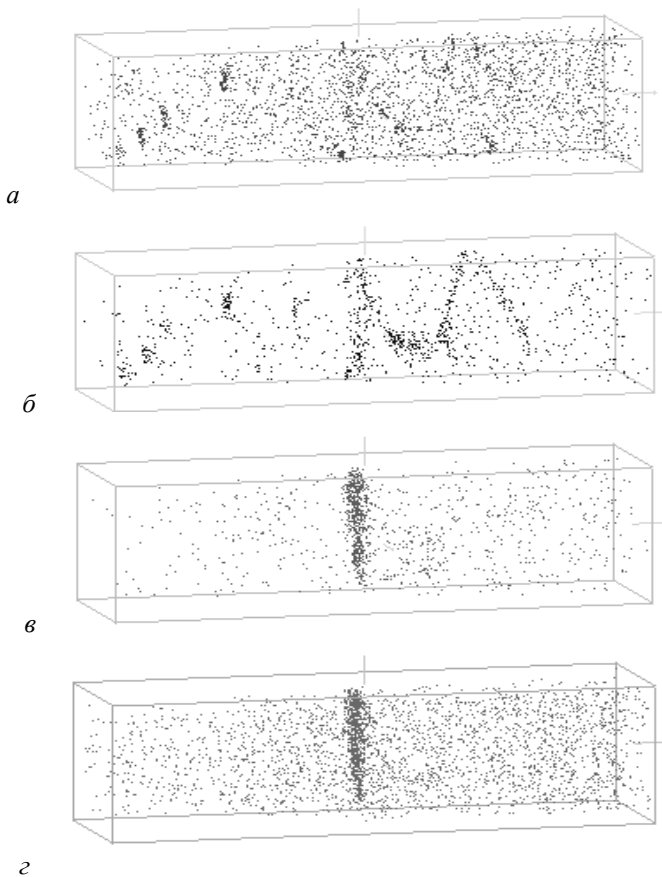


Рис. 20. Распределение элементов по объему облученного материала МШ КР ВВЭР-440: *a* – Cu; *б* – P; *в* – C; *г* – V

Для материала 2 (отожженный материал) удалось получить изображение только одного небольшого объема $13 \times 13 \times 16 \text{ нм}^3$, состоящего из ферритной матрицы и не содержащего каких-либо

элементов тонкой структуры. Показано, что отжиг не привел к возврату меди в ферритную матрицу, в то время как распределение фосфора в материале было крайне неоднородным.

Для материала 3 (дооблученный материал) было получено изображение объема размером $15 \times 15 \times 102 \text{ нм}^3$, которое представлено на рис. 21.

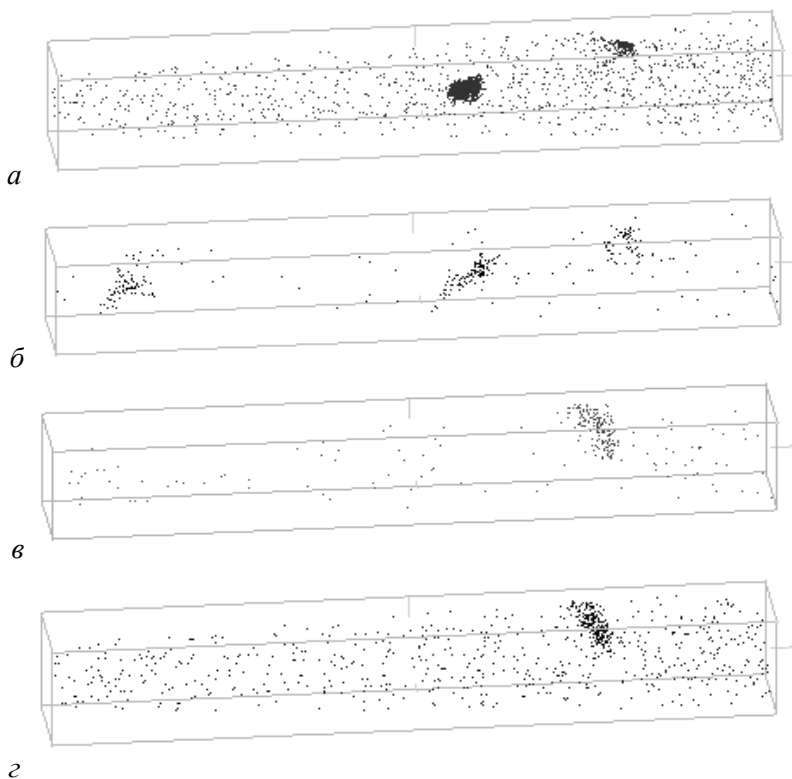


Рис. 21. Распределение элементов по исследованному объёму образца, повторно облученного после восстановительного отжига:

a – медь; *б* – фосфор; *в* – углерод; *г* – ванадий

На рисунке видны крупные, порядка 5 нм, почти полностью (около 80 ат.%) медные преципитаты, образовавшиеся, по-видимому, в процессе восстановительного отжига, количество которых на порядок меньше количества мелких меднообогащенных кластеров в

облученном МШ. Причем мелкие меднообогащенные кластеры в повторно облученном материале не обнаружены, по крайней мере, при исследованных флюенсах, а концентрация меди в ферритной матрице не изменилась по сравнению с отожженным материалом.

Таким образом, можно предположить, что основной вклад в деградацию механических свойств МШ под действием облучения вносит образование меднообогащенных кластеров по механизму торможения дислокаций. При этом медь выходит из ферритной матрицы. В процессе восстановительного отжига происходит возврат механических свойств материала за счет значительного снижения числа медных преципитатов. Поскольку эти преципитаты практически полностью состоят из меди, ее возврата в ферритную матрицу не наблюдается. Таким образом, при повторном после отжига облучении число вновь образующихся медных кластеров незначительно по сравнению с первичным облучением, поскольку содержание меди в ферритной матрице значительно ниже, чем в исходном материале, матрица которого пересыщена медью. Это объясняет более низкий уровень охрупчивания материала при повторном облучении (см. рис. 19: $A_T = 35$ при первичном облучении и 15 – при повторном после отжига облучении). В этой и других работах было отмечено также влияние фосфора для сталей КР ВВЭР-440 первого поколения за счет образования кластеров, атмосфер, сегрегации на меднообогащенные преципитаты, карбиды, дислокации, границы зерен и межфазного раздела.

Метод АЗ позволил выявить характерные особенности трансформации тонкой структуры материалов КР ВВЭР-1000 и ее существенные отличия от тонкой структуры материалов КР ВВЭР-440, связанные с различием химического состава сплавов. Поскольку содержание меди в основном металле (ОМ) и МШ КР ВВЭР-1000 невелико (менее 0,1 мас. %), основным элементом, отвечающим за изменение механических свойств, является никель, содержание которого в МШ может достигать 1,8 мас. % и выше. Основным механизмом упрочнения стали является образование Ni-Mn-Si кластеров [18, 19]. Так, в ряде работ представлены результаты исследования ОМ и МШ ВВЭР-1000 с высоким содержанием никеля (1,34 и 1,77 мас. % соответственно), облученных до запроектных флюенсов быстрых нейтронов (до $15 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ при плотности потока нейтронов до $5 \times 10^{16} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Было показано, что в процессе облучения

МШ произошло формирование Ni-Mn-Si кластеров (рис. 22), что привело к значительному сдвигу температуры хрупко-вязкого перехода. В случае ОМ в составе кластеров не было отмечено существенного обогащения марганцем, что связано с более низким содержанием этого элемента в ОМ по сравнению с МШ (0,47 и 0,74 мас. % соответственно). Отжиг при температуре 450 °С в течение 24 ч привел практически к полному растворению кластеров, что показало принципиальную возможность восстановления механических свойств КР ВВЭР-1000 с помощью восстановительного отжига.

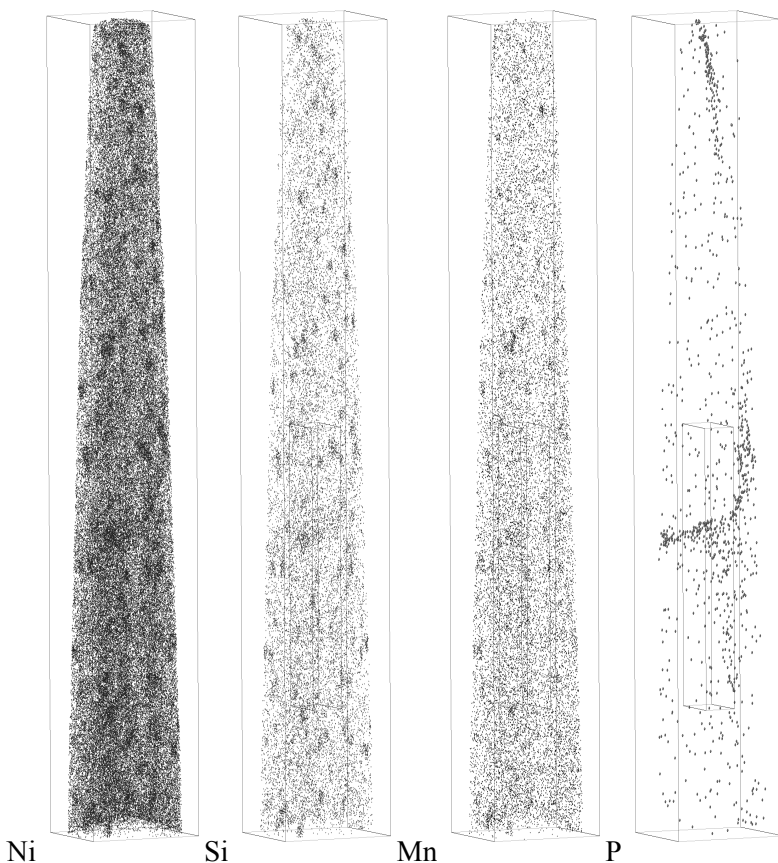


Рис. 22. Распределение элементов по объему $37 \times 37 \times 145$ нм образца облученного МШ ВВЭР-1000 (облучение флюенсом быстрых нейтронов $11,5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$)

Другим важным применением метода АЗ стало исследование ферритно-мартенситных дисперсионно-упрочненных сталей с высоким содержанием хрома, являющихся перспективным конструкционным материалом нового поколения для ядерных и термоядерных реакторов. Высокие прочностные характеристики таких материалов обеспечиваются за счет образования в процессе термообработки наночастиц дисперсной фазы. Очевидно, что АЗ является оптимальным методом для исследования химического состава дисперсных частиц в материалах подобного типа. В качестве примера использования метода приведем результаты исследования стали ЕК 181 (Fe–12 мас.%–Cr–W–V–Ta–B–C–N), в которой был измерен состав нанокластеров и распределение элементов по их объему. Показано, что основным элементом кластеров является V, а их образование приводит к обеднению твердого раствора такими элементами, как Cr, V, N.

1.5. Исследование химического состава поверхности методом оже-электронной спектроскопии

1.5.1. Метод оже-электронной спектроскопии

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) основана на эффекте, описанном в 1925 г. Пьером Оже. Под воздействием пучка электронов с типичной энергией 1–10 кэВ, происходит ионизация внутреннего электронного уровня (в общем случае – под воздействием частиц, энергия которых достаточна для ионизации, например ионов, гамма-квантов). На рис. 23 [20] представлена схема оже-эмиссии в случае ионизации *K*-уровня электроном, энергия которого должна превышать энергию связи E_K . Атом релаксирует за счет перехода электрона с внешнего уровня, в нашем случае – L_1 . Избыточная энергия ($E_K - E_{L1}$) может перейти в энергию фотона характеристического рентгеновского излучения (рентгеновская флуоресценция) или же быть передана другому электрону, находящемуся на том же или более высоком уровне, вследствие чего последний покидает атом (эмиссия оже-электрона). Вероятность второго процесса превышает вероятность рентгеновской флуоресценции при энергиях основных уровней ниже 2 кэВ. Энергия испускаемых оже-

электронов в примере на рис. 23 равна $E_K - E_{L1} - E_{L2,3}^*$, где $E_{L2,3}^*$ – энергия связи уровня $L_{2,3}$ в присутствии дырки на уровне L_1 [20].

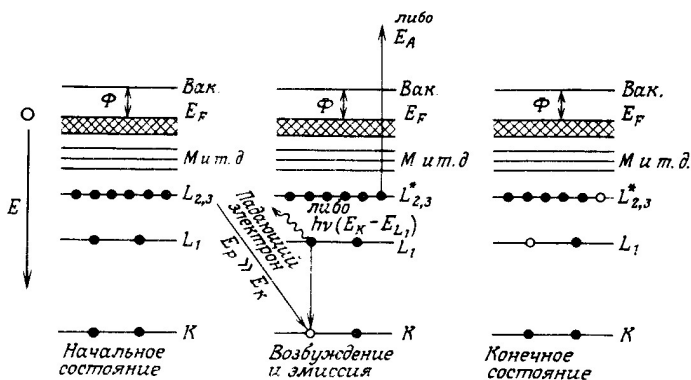


Рис. 23. Схема процесса оже-эмиссии

Поскольку энергия испускаемых оже-электронов зависит только от энергии связи определенных электронных уровней, положение оже-пика, а точнее – набора пиков характеристической серии, определяемой возможными для данного элемента оже-переходами, позволяет однозначно идентифицировать элемент. Небольшие отклонения (так называемые химические сдвиги) пиков от положения, характерного для чистых элементов, позволяют иногда определять не только элементный, но и химический состав исследуемого материала. При этом очевидно, что для процесса оже-эмиссии необходимо наличие минимум двух электронных оболочек, т.е. в Н и Не он невозможен.

Важной характеристикой, определяющей возможности практического применения метода ОЭС, является его информационная глубина, то есть характеристическая глубина, с которой могут быть испущены оже-электроны (или глубина выхода), связанная с длиной их свободного пробега до неупругого рассеяния. При типичных значениях энергии регистрируемых оже-электронов от нескольких десятков до приблизительно 2000 эВ значения глубины выхода лежат в диапазоне 2–10 атомных слоев [20]. Таким образом, ОЭС является поверхностно чувствительным методом, позволяющим исследовать свойства слоев с характеристической толщиной

от нескольких ангстрем. Этим также определяется необходимость использования сверхвысоковакуумных систем (рекомендуется рабочее давление в аналитической камере не хуже 10^{-9} торр). В противном случае, слой поверхностных загрязнений, адсорбированный из остаточной атмосферы вакуумной камеры (в основном углерод и кислород), исказит сигнал с поверхности. Для очистки поверхности используется бомбардировка пучком ионов (чаще всего Ar). Кроме того, современные ионные источники позволяют производить послойный анализ с высоким разрешением по глубине, удаляя слои с поверхности исследуемого образца. Схема оже-спектрометра РНІ 700 представлена на рис. 24.

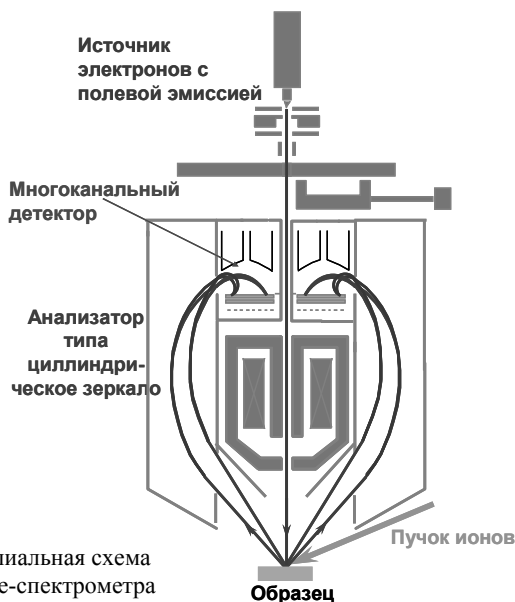


Рис. 24. Принципиальная схема современного оже-спектрометра

Современные оже-спектрометры представляют собой сканирующий электронный микроскоп с достаточно высоким разрешением (менее 10 нм), снабженный детектором вторичных электронов. Поскольку оже-пики имеют низкую интенсивность и довольно широки (от нескольких эВ), важной характеристикой детектора является его чувствительность. На ранних этапах развития метода она была невелика, поэтому регистрация спектра велась в диффе-

ренициальном режиме. До сих пор, несмотря на то, что чувствительность современных детекторов позволяет получать спектр в интегральном режиме, обработка спектра проводится после его численного дифференцирования. Количественный анализ проводится путем определения соотношений интенсивности пиков с учетом соотношения интенсивностей на эталонных спектрах, приведенных в специальных атласах [21]. В случае, когда тонкий поверхностный слой экранирует сигнал подложки (например, при анализе межзеренных сегрегаций), используются специальные методы, учитывающие этот эффект. Так, в [20] расчет концентрации элемента A , сегрегировавшего на поверхности матрицы элемента B , производился по формуле

$$\varphi_A = K_{AB} \frac{I_A}{I_B}, \quad (9)$$

где I_A, I_B – интенсивности пиков элементов A и B , K_{AB} – коэффициент, табулированный в [20] для элементов, образующих зернограничные сегрегации в железе. K_{AB} может быть представлен в виде

$$K_{AB} = 2 \left[\frac{\lambda_A(E_A) \cos \theta}{a_A} \right] \left[\frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_B(E_A)} \right] \frac{I_B^\infty}{I_A^\infty}, \quad (10)$$

где $\lambda_A(E_A)$ – средняя длина свободного пробега оже-электрона с энергией E_A в матрице, состоящей из элемента A , r_A и r_B – члены, описывающие обратное рассеяние, θ – угол эмиссии по отношению к нормали к поверхности образца, I_A и I_B – интенсивности сигнала от чистых элементов, представленные в [21].

1.5.2. Межзеренное охрупчивание материалов корпусов водо-водяных реакторов

Корпуса водо-водяных реакторов подвергаются длительному воздействию потока быстрых нейтронов и повышенных температур. Оба фактора приводят к усилению процессов диффузии примесных и легирующих элементов и их адсорбции на границы зерен (ГЗ) исходного аустенита и поверхности межфазного раздела [21, 22, 24]. Межзеренная сегрегация такого элемента, как фосфор, приводит к ослаблению границы зерна и при соответствующих условиях может привести к хрупкому межзеренному разрушению [20],

что отражается на увеличении критической температуры хрупкости материала в процессе эксплуатации реактора [23, 25]. Кроме того, никель, являющийся одним из основных легирующих элементов в сталях данного типа, также сегрегирует на ГЗ и, хотя этот процесс сам по себе не приводит к их ослаблению, никель способствует ко-сегрегации фосфора [26, 25], усиливая, тем самым, склонность сталей к межзеренному разрушению.

Поскольку толщина слоя сегрегации фосфора в сталях КР составляет несколько ангстрем (до нескольких нанометров в случае радиационно-стимулированной сегрегации) [27], удобным методом измерения содержания фосфора и иных элементов на поверхности межзеренного разрушения образцов является ОЭС [20]. При этом следует принимать во внимание, что энергия основного оже-пика фосфора (LMM) составляет 123 эВ [21], чему соответствует длина свободного пробега электрона приблизительно в два атомных монослоя, т.е. информационная глубина невелика и даже незначительные поверхностные загрязнения могут существенно повлиять на погрешность измерения. Это приводит к необходимости использования специальных устройств, позволяющих производить разрушение образцов непосредственно в вакуумной камере с целью получения вакуумно-чистой поверхности. Чтобы обеспечить хрупкий характер поверхности разрушения, образцы охлаждают до температур, ниже критической температуры хрупкости данного материала. Конечно, и это не гарантирует межзеренного разрушения в случае, когда материал не имеет склонности к межзеренному охрупчиванию. В последнем случае иногда применяются специальные методы, ослабления ГЗ.

Метод ОЭС позволил исследовать процессы сегрегации фосфора и иных элементов на ГЗ под действием облучения и повышенных температур на широком спектре материалов, включая стали КР. Так, существенное влияние сегрегационных процессов на деградацию механических свойств корпусных материалов было выявлено на стали 25Х3НМ корпуса реактора-прототипа, эксплуатировавшегося в течение 30 лет при температуре 276 °С [25, 28]. Состав стали представлен в табл. 1.

После вывода реактора из эксплуатации из КР были вырезаны трепаны (сквозные пробы). Трепаны были нарезаны на слои, из которых были изготовлены образцы для механических испытаний,

которые показали, что на внутреннем слое КР в зоне максимальной нейтронной нагрузки при флюенсе быстрых ($E > 0,5$ МэВ) критическая температура хрупкости составила более 260 °С, т.е. находилась в области эксплуатационных температур КР. Фрактографические исследования показали, что характер поверхности разрушения образцов в основном – хрупкий межзеренный.

Таблица 1. Химический состав стали 25Х3НМ

Элемент	C	Cr	Mo	Ni	Mn	P	Cu	Si	S
Мас. %	0,24	3,30	0,40	1,07	0,49	0,018	0,10	0,28	0,040

Было проведено исследование образцов, вырезанных из различных слоев трепана, методом ОЭС. На спектрах поверхностей разрушения присутствовали пики фосфора, никеля и ряда других элементов (рис. 25).

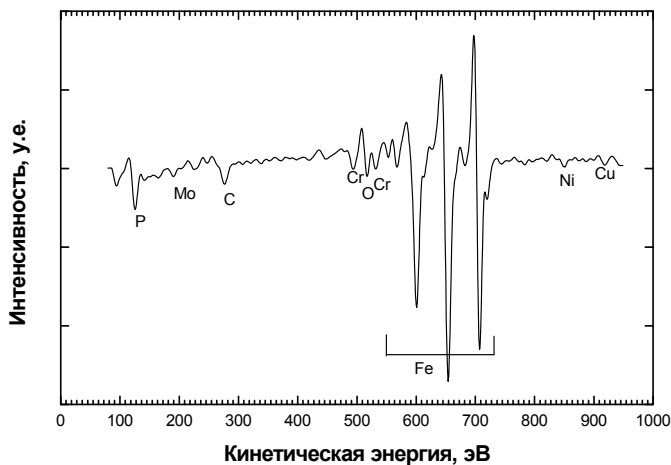


Рис. 25. Спектр оже-электронов межзеренной поверхности разрушения образца внутреннего слоя корпуса реактора-прототипа

На рис. 26 представлены значения содержания фосфора на ГЗ (в процентах покрытия подложки монослоем фосфора) при различных флюенсах быстрых нейтронов (по различным слоям трепана).

Видно, что по мере приближения к внутренней поверхности трепана, т.е. с ростом флюенса, уровень сегрегации фосфора на ГЗ растет, что сопровождается увеличением доли хрупкого межзеренного разрушения и крайне высоким уровнем охрупчивания материала.

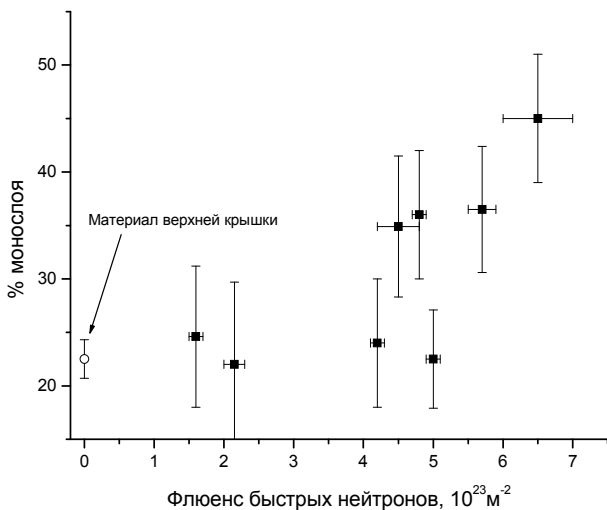


Рис. 26. Зависимость содержания фосфора на границах зёрен от флюенса в материале корпуса реактора-прототипа

Для материалов КР ВВЭР-440 межзеренное охрупчивание не играет решающей роли в связи с невысоким содержанием никеля (порядка 0,3 мас. %). Но в случае КР ВВЭР-1000 содержание никеля, особенно в материале сварного соединения обечаек, гораздо выше (например, до 1,88 мас. % на первом энергоблоке Балаковской АЭС). Поэтому, даже несмотря на низкое содержание фосфора (как правило, менее 0,01 мас. %), на поверхностях разрушения образцов этих сталей появляются участки межзеренного разрушения. Особенно актуальной эта проблема стала в связи с возможным продлением срока службы ряда энергоблоков, в том числе с использованием восстановительного отжига. Восстановительный отжиг реакторов ВВЭР-440 был проведен при температуре 475 °С в течение 100 ч. При такой температуре может происходить процесс отпускной хрупкости, что необходимо учитывать при выборе режима отжига для КР ВВЭР-1000.

В ряде работ методом ОЭС были исследованы материалы КР ВВЭР-1000, облученные до высоких флюенсов. Состав сталей представлен в табл. 2.

Таблица. 2. Химический состав исследованных материалов

Материал	Химический состав, мас. %									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	S	P	V	Mo
ОМ	0,17	0,29	0,47	2,24	1,34	0,05	0,014	0,009	0,09	0,51
МШ	0,08	0,26	0,74	1,8	1,77	0,07	0,013	0,006	0,02	0,64

При исследовании ОМ, облученного до флюенса быстрых нейтронов $14,9 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$, и МШ, облученного до флюенса $11,5 \times 10^{23} \text{ м}^{-2}$ в течение года (при плотностях потока быстрых нейтронов на 1–2 порядка выше, чем плотности потока на реальных КР ВВЭР-1000), были получены значения концентраций фосфора на ГЗ $19,6 \pm 2,7$ % монослоя и $15,2 \pm 1,5$ % монослоя соответственно. Оценки с использованием теоретической модели показывают, что в случае облучения при плотностях потока быстрых нейтронов, соответствующих реальным величинам, воздействующим на материал КР, при достижении такого флюенса, т.е. за гораздо более продолжительный промежуток времени, уровень сегрегации фосфора на ГЗ может значительно возрасти. Этот фактор следует учитывать при рассмотрении вопроса о продлении срока службы КР. Кроме того, в случае проведения восстановительного отжига необходимо иметь в виду, что еще до его начала уровень сегрегации фосфора на ГЗ повышен по сравнению с исходным необлученным материалом.

Исследования длительного термического воздействия на материалы КР были проведены в США на сталях, используемых в качестве ОМ КР, которые были подвергнуты термическому старению при различных температурах в течение промежутков времени от нескольких сотен до нескольких десятков тысяч часов. Содержание фосфора на ГЗ, измеренное методом ОЭС, не изменялось в процессе старения при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [29]. Аналогичное поведение продемонстрировал и МШ [30, 31]. Тем не менее, при продлении срока службы реактора до 60 лет и более, возможное влияние этого эффекта необходимо иметь в виду, особенно в отношении материала обечаек патрубковой зоны, температура эксплуатации которого составляет $330 \text{ }^\circ\text{C}$.

Глава 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Температурные поля в активной зоне и, следовательно, эффективность и безопасность эксплуатации ядерного реактора, определяются теплопроводностью конструкционных и топливных материалов. Коэффициент теплопроводности материала зависит от структурно-технологических параметров, температурного режима и претерпевает значительные изменения под воздействием излучений (для топлива – вследствие выгорания). В условиях быстрых нестационарных процессов (пуск, останов, маневренные режимы) важную роль играет также коэффициент температуропроводности, определяющий скорость выравнивания возмущений температурного поля, и теплоемкость. Поэтому изучение теплофизических свойств реакторных материалов и динамики их изменения чрезвычайно важно. Таким образом, возникает задача изучения теплофизических свойств с учетом специфики работы с высокоактивными материалами (как конструкционными, так и топливными).

Математической основой всех методов измерения теплофизических свойств является закон Фурье, связывающий вектор теплового потока \mathbf{q} с коэффициентом теплопроводности λ и температурным градиентом:

$$\mathbf{q} = -\lambda \cdot \nabla T, \quad (11)$$

и определение удельной теплоемкости при постоянном давлении

$$C_p = \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p=\text{const}}, \quad (12)$$

где m – масса тела; $H = U + p \cdot V$ – энтальпия; U – внутренняя энергия; p – давление; V – объем тела; T – температура.

Величинами, непосредственно измеряемыми в теплофизическом эксперименте, являются пространственные и временные изменения температуры в исследуемом теле и количество тепла, выделяемое источниками тепла в объеме или на поверхности тела [32, 33]. Однако измерение температур (в том числе, дистанционное) является более простой задачей, чем измерение количества тепла или потока тепла.

2.1. Измерение коэффициентов тепло- и температуропроводности

Существует большое количество методов определения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности твердого тела, однако все эти методы так или иначе основаны на решении уравнения теплопроводности для однородного изотропного твердого тела с соответствующими геометрическими параметрами (размеры и форма тела), временными (начальными) и граничными условиями:

$$\frac{\partial T(M,t)}{\partial t} = \alpha \cdot \nabla(\nabla T(M,t)) + F(M,t), \quad (13)$$

где $T(M,t)$ – температура тела в точке M в момент времени t ; α – коэффициент температуропроводности; $F(M,t)$ – объемная плотность источников тепла в точке M .

Коэффициенты тепло- и температуропроводности, являющиеся в общем случае функциями температуры и зависящие (для неоднородного тела) от координат точки тела, связаны между собой соотношением

$$\alpha(M,T) = \frac{\lambda(M,T)}{C_p(M,T) \cdot \rho(M,T)},$$

где $\rho(M,T)$ – плотность тела в точке M .

Методы измерения можно условно разделить на две основные группы: стационарные и нестационарные.

Математической основой стационарных методов является уравнение (13) с нулевой левой частью либо непосредственно закон Фурье (11). Стационарные методы делятся, в свою очередь, на абсолютные и относительные. В абсолютных методах измеряется удельный тепловой поток q через тело и соответствующий ему градиент температуры ∇T вдоль тела; из этих данных коэффициент теплопроводности может быть рассчитан в соответствии с уравнением (11). В относительных методах измеряется отношение градиентов температур в исследуемом теле и эталоне (с известным значением λ) в предположении одинаковой величины теплового потока через них.

В стационарных методах измерения коэффициента теплопроводности, как правило, используются образцы в виде тонких стержней или цилиндров, нагреваемые либо изнутри (электрическим током, токами СВЧ), либо снаружи (внешним нагревателем). При этом поток тепла в таком стержне может быть направлен как вдоль оси стержня (осевой поток), так и по радиусу цилиндрического образца (радиальный поток).

Одним из простых является метод измерения коэффициента теплопроводности в случае потока, направленного точно вдоль оси цилиндрического образца (стержня); при этом его боковая поверхность должна быть теплоизолирована. Тогда поток приблизительно является одномерным (линейным), и коэффициент теплопроводности определяется по формуле

$$\lambda = \frac{P \cdot L}{\Delta T \cdot S}, \quad (14)$$

где P – количество тепла, проходящее через поперечное сечение стержня S в единицу времени (мощность источника тепла); ΔT – разность температур в точках стержня, находящихся на расстоянии L друг от друга.

В относительном варианте этого метода используются два стержня – изучаемый и эталонный, теплопроводность которого хорошо известна. Если нагревать эти стержни в одинаковом режиме (одним нагревателем), то при условии теплоизоляции боковых поверхностей стержней из формулы (14) следует:

$$\lambda = \lambda_3 \cdot \frac{\Delta T_3}{\Delta T} \cdot \frac{L}{L_3} \cdot \frac{S_3}{S}, \quad (15)$$

где индекс «э» относится к эталонному стержню.

Коэффициент теплопроводности исследуемого стержня определяется по формуле (15) измерением разности температур в двух произвольных точках исследуемого и эталонного стержней. Однако применение этого метода при высоких температурах ограничивается наличием подходящих эталонных материалов.

Одним из самых распространенных стационарных методов измерения коэффициента теплопроводности является метод Кольрауша [33, 34], в котором используется нагрев электрическим током, пропускаемым через образец.

Вторую группу стационарных методов составляют методы радиального потока тепла, в которых при измерениях создаются градиенты температуры, направленные по радиусу цилиндрического образца. Решение уравнения теплопроводности $\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = 0$ в этом случае приводит к формуле:

$$\lambda = \frac{P \cdot \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{2\pi l \cdot (T_1 - T_2)}, \quad (16)$$

где P – мощность нагревателя; T_1, T_2 – температуры образца, измеряемые в точках на радиусах R_1, R_2 ; l – длина образца.

К общим недостаткам стационарных методов относятся:

- желательность использования для измерений крупных образцов (как правило, чем крупнее образец, тем точнее измерения);
- необходимость тщательной тепловой изоляции боковых поверхностей образцов или учета потерь тепла;
- большие времена измерений, обусловленные необходимостью установления теплового равновесия;
- образец должен обладать электропроводностью в случае использования нагрева электрическим током.

Этих недостатков во многом лишены импульсные методы.

Один из наиболее распространенных импульсных методов измерений температуропроводности – метод лазерной вспышки или метод Паркера [35]. Метод лазерной вспышки заключается в быстром нагреве одной из поверхностей малого диска или пластины из исследуемого материала с помощью одиночного импульса лазера (или другого импульсного источника энергии) и регистрации температурного возмущения на противоположной поверхности диска как функции времени (рис. 27). Регистрация температуры задней поверхности диска может производиться как термопарой, так и дистанционно (например, с помощью пирометра).

Основные преимущества метода лазерной вспышки:

- быстрота измерений;
- использование образцов небольших размеров, что позволяет снизить мощность дозы излучения при исследовании радиоактивных материалов;

- возможность определения трех теплофизических свойств одновременно: теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости;
- для определения коэффициента температуропроводности нет необходимости измерять абсолютные температуры, достаточно измерений с точностью до произвольного множителя;
- большие удельные потоки, создаваемые импульсными источниками, и малые времена регистрации процесса уменьшают влияние утечек тепла с образца и расширяют диапазон измерений до температур ~ 2500 °С.

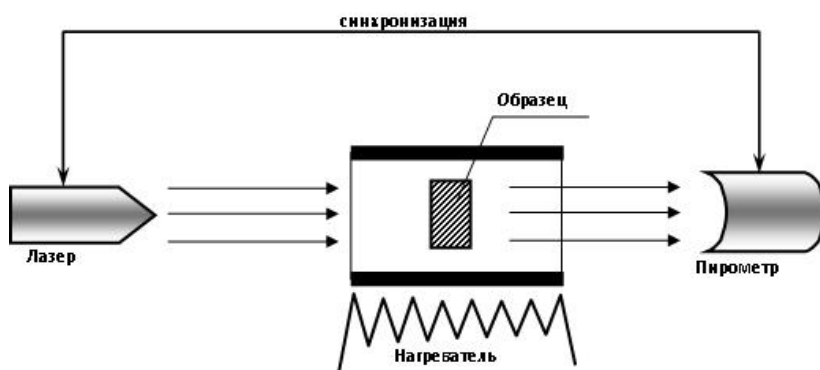


Рис. 27. Принцип метода лазерной вспышки

Упрощенная идеализированная модель метода лазерной вспышки основана на следующих предположениях [35]:

- образец однородный и изотропный; его теплофизические свойства (теплоемкость, теплопроводность, плотность) и размеры не изменяются при изменении температуры, которое обусловлено нагревом импульсом энергии;
- образец термически изолирован: не происходит потерь тепла с его передней, задней и боковых поверхностей;
- энергия теплового импульса равномерно распределяется по передней поверхности исследуемого образца;
- поглощение энергии импульса происходит в бесконечно тонком слое передней поверхности или, по крайней мере, толщина этого слоя пренебрежимо мала по сравнению с толщиной образца;

- лазерный импульс мгновенный или, по крайней мере, его длительность пренебрежимо мала по сравнению со временем распространения тепла через толщу образца.

При этих предположениях можно считать, что процесс распространения тепла в пластине описывается линейным (одномерным) уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right). \quad (17)$$

Пусть начальное распределение температуры в теле толщиной H (тонком диске) описывается функцией $T(x,0)$, и импульс энергии Q мгновенно и равномерно поглощается в тонком слое (толщиной $g \ll H$) передней поверхности образца $x=0$. Если при этом не происходит потерь тепла с поверхностей образца, то значение температуры задней поверхности образца ($x=H$) равно

$$T(H,t) = \frac{Q}{\rho \cdot C_p \cdot H} \cdot \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha \cdot t}{H^2} \right) \right]. \quad (18)$$

Введя безразмерное время $\omega = \frac{\pi^2 \alpha \cdot t}{H^2}$ и безразмерную температуру $V(H,t) = \frac{T(H,t)}{T_{\max}} = T(H,t) \cdot \frac{\rho \cdot C_p \cdot H}{Q}$, из (18) получим:

$$V(H,\omega) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot \exp(-n^2 \cdot \omega). \quad (19)$$

График зависимости безразмерной температуры от безразмерного времени (19) представлен на рис. 28 [35].

Учитывая, что $V(H,\omega) = 0,5 \cdot T_{\max}$ при $\omega = t_{1/2} \approx 1,37$, коэффициент теплопроводности может быть вычислен как:

$$\alpha = 1,37 \cdot \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t_{1/2}}, \quad (20)$$

где $t_{1/2}$ – время, за которое температура на задней поверхности образца достигает половины максимального значения (см. рис. 28).

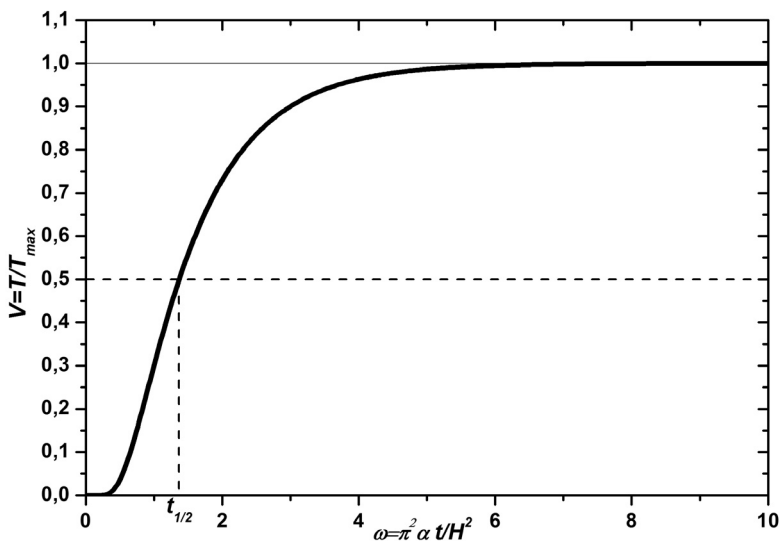


Рис. 28. Изменение относительной температуры на тыльной поверхности образца в зависимости от безразмерного времени

Однако упрощенные граничные условия, принятые Паркером [35], не соответствуют реальным экспериментальным условиям. Прежде всего, это касается предположений об отсутствии потерь тепла с поверхностями исследуемого образца и бесконечно малой длительности лазерного импульса. Вклад этих эффектов в результаты измерений коэффициента температуропроводности, а также способы обработки экспериментальных данных и коррекции результатов обсуждается во многих работах, например в [5–7]. Подробное теоретическое рассмотрение, включающее влияние геометрии образца, представлено в [36, 39].

Одним из простых и наиболее распространенных способов коррекции результатов измерений (в предположении линейного потока тепла) является логарифмический метод [37]. Этот метод заключается в том, что начальное значение коэффициента температуропроводности α_0 находится путем обработки результатов по $t_{1/2}$ по формуле (20).

Далее рассчитывается функция $g(t)$, имеющая следующее выражение:

$$g(t) = T(L, t) \cdot t^{1/2} \cdot \left[1 + \frac{\tau_{\text{imp}}}{3t} \cdot \left(\frac{1}{2} - \frac{L^2}{4\alpha_0 t} \right) \right] =$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{T_{\text{max}}}{(1+H^2)} \cdot \left(\frac{\lambda^2}{\alpha} \right) \cdot \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4\alpha t} \right), \quad (21)$$

где τ_{imp} – длительность импульса; $H = \sqrt{\left(\frac{\lambda_g \rho_g C_{pg}}{\lambda_s \rho_s C_{ps}} \right)}$.

Индекс «g» обозначает характеристики окружающей среды (газа), индекс «s» – характеристики образца. Для измерений в вакууме $H = 0$.

Величина коэффициента температуропроводности находится по тангенсу угла наклона зависимости:

$$\ln(g(t)) = f\left(\frac{\lambda^2}{t} \right). \quad (22)$$

Подстановкой α_0 в (21) получают первое значение итерации:

$$\alpha_1 = (4 \cdot \text{tg } \varphi)^{-1}. \quad (23)$$

Окончательное значение α находится путем нескольких итераций (обычно достаточно 3–5) из (21)–(23).

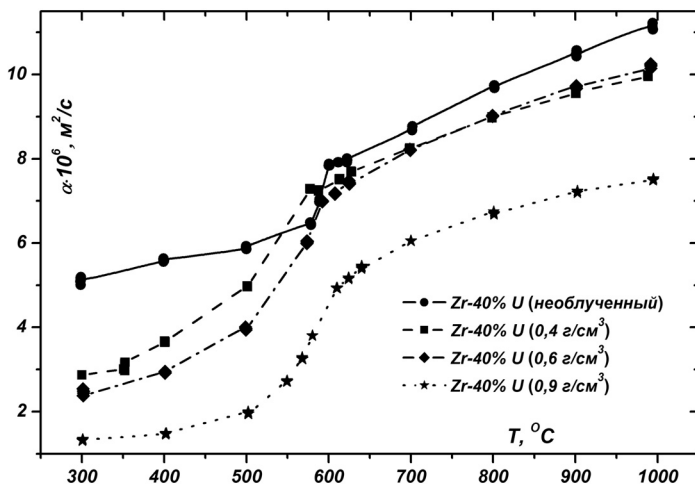


Рис. 29. Коэффициент температуропроводности облученного уран-циркониевого топлива с различным накоплением продуктов деления

На рис. 29 представлены результаты измерений коэффициента температуропроводности образцов облученного уран-циркониевого топлива с различным накоплением продуктов деления (в г/см³). Измерения проводились в РИЦ «Курчатовский институт» методом лазерной вспышки. Хорошо заметно уменьшение коэффициента температуропроводности с ростом выгорания топлива (накоплением продуктов деления), а также скачкообразное изменение коэффициента температуропроводности при температуре около 600 °С, связанное с фазовым переходом $\alpha\text{Zr}+\delta \rightarrow (\gamma\text{U}, \beta\text{Zr})$. Каждая из точек получена усреднением результатов серии из пяти измерений для каждой из температур.

2.2. Измерение удельной теплоемкости

Для измерения удельной теплоемкости при постоянном давлении наиболее часто применяются методы дифференциального термического анализа (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Применение этих методов позволяет охарактеризовать химические и физические процессы происходящими в них тепловыми эффектами и связанными с ними величинами, позволяя измерить удельную теплоемкость, температуру плавления, энтальпию, фазовые переходы, температуру кристаллизации, эффекты разложения, кинетику реакций, определить степень чистоты материала по его теплофизическим свойствам.

Понятие «дифференциальный» подразумевает измерение разности (температур или тепловых потоков) между исследуемым образцом и стандартным, принятым за эталон. Образец и эталон помещаются в тигли, устанавливаемые в ячейки держателя образца, снабженные термopарами. Держатель с тиглями помещается в адиабатическую оболочку и нагревается печью в соответствии с заданной температурной программой (рис. 30).

Методика ДТА основана на сравнении термических свойств исследуемого образца и термически инертного вещества, принятого за эталон. Регистрируемым параметром является разность температур тигля с образцом (эталонном) и пустого тигля, измеряемая в процессе нагревания или охлаждения образца и эталона с заданной постоянной скоростью, при этом оба тигля нагреваются одновременно общим нагревателем.

Эта разность может быть представлена в виде функции температуры образца, эталона или нагревателя:

$$\Delta T = T_S - T_R = f[T(t)], \quad (24)$$

где T_S – температура исследуемого образца; T_R – температура эталона; $T(t)$ – температура, заданная программой.

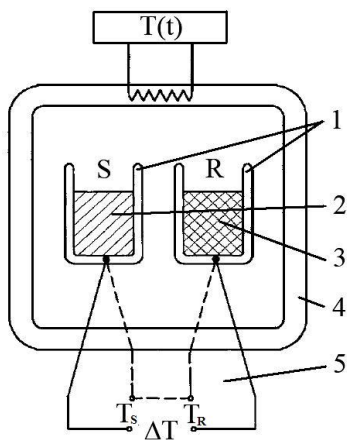


Рис. 30. Принципиальная схема метода ДТА [40]:
 1 – тигли; 2 – образец (S);
 3 – эталон (R); 4 – печь;
 5 – термопары;
 $\Delta T = T_S - T_R$ – разность температур между образцом и эталоном;
 $T(t)$ – заданная температурная программа

Изменения разности температур вызываются физическими процессами или химическими реакциями, происходящими в образце в процессе нагревания и связанными с изменениями энтальпии. Этими процессами могут быть фазовые переходы, плавление, перестройка кристаллической решетки, разложение, окисление и т.п. Все эти превращения сопровождаются выделением или поглощением некоторого количества теплоты, которое характеризует данное превращение. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость разности температур от заданной температуры (24).

Приборы ДТА/ДСК обладают следующими важными преимуществами.

- Поскольку термопары, измеряющие температуры образца T_S и эталона T_R , включены дифференциально, то можно зарегистрировать даже небольшую разницу температур: метод обладает высокой чувствительностью.

- Методы ДТА/ДСК позволяют использовать для измерений очень малые образцы (массой порядка десятков – сотен миллиграммов). Это особенно важно при исследованиях радиоактивных

образцов, поскольку позволяет снизить мощность дозы излучения. Образцы могут находиться как в твердом, так и в порошкообразном состоянии, а также в виде тонких пленок. Главным требованием является обеспечение хорошего теплового контакта между образцом и доннышком тигля.

- Аппаратура ДТА/ДСК позволяет изучать тепловые эффекты в широком диапазоне температур (от минусовых до ~ 2000 °С).

- Оба метода позволяют проводить измерения в режиме сканирования (непрерывно), что позволяет фиксировать даже незначительные тепловые эффекты в процессе нагрева, в отличие от поточечных измерений.

Определение удельной теплоемкости методом ДТА проводится в три этапа (три измерения, проводимые в идентичных условиях):

1. Измерение базовой линии для учета несбалансированности измерительной системы. Оба тигля пустые.

2. Измерение стандартного образца. Один тигель пустой, второй тигель – со стандартным образцом.

3. Измерение исследуемого образца. Один тигель пустой, второй тигель – с исследуемым образцом.

Под идентичными условиями понимаются: идентичные температурные программы (одинаковые скорости нагрева, одинаковые начальные и конечные температуры), использование одних и тех же тиглей и проведение измерений в одинаковой атмосфере.

Удельная теплоемкость исследуемого образца вычисляется методом отношений по формуле:

$$C_p(smp) = \frac{m_{ref}}{m_{smp}} \cdot \frac{DSC_{smp} - DSC_{base}}{DSC_{ref} - DSC_{base}} \cdot C_p(ref), \quad (25)$$

где $C_p(smp)$, $C_p(ref)$ – удельные теплоемкости образца и стандарта соответственно; m_{smp} , m_{ref} – массы образца и стандарта соответственно; DSC_{base} , DSC_{smp} , DSC_{ref} – величина ДСК-сигнала базовой линии, образца и стандарта соответственно в зависимости от температуры.

В качестве стандарта часто используется сапфир $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого известна теплоемкость в широком температурном диапазоне.

Основными факторами, влияющими на проведение измерений методами ДТА/ДСК, являются атмосфера, в которой проводятся измерения, и скорость нагрева при измерениях. При измерениях удельной теплоемкости обычно используется атмосфера инертного газа (He, Ar) или вакуума, исключая химическое взаимодействие с исследуемым образцом. Выбор скорости нагрева определяется температуропроводностью исследуемых материалов и кинетикой превращений в них. Как правило, увеличение скорости нагрева улучшает чувствительность метода, повышая амплитуду пиков температурной кривой, связанную с происходящими в образце изменениями. При этом также происходит незначительный сдвиг регистрируемого начала превращений (например, фазовых переходов) в сторону более высоких температур. В то же время уменьшение скорости нагрева улучшает разрешение пиков. Однако поскольку измерение теплоемкости, как правило, производится методом сравнения температурных кривых для образца и для эталона, полученных в одинаковых условиях, то скорость нагрева не оказывает существенного влияния на точность определения удельной теплоемкости и для большинства материалов (в частности, для металлов, обладающих сравнительно высокой теплопроводностью) выбирается в диапазоне 10–30 °С/мин [40, 41].

На рис. 31 представлены результаты измерения удельной теплоемкости облученного уран-циркониевого топлива с различным накоплением продуктов деления. На температурной зависимости удельной теплоемкости облученного топлива можно выделить три температурных интервала:

1. Спад теплоемкости, обусловленный отжигом радиационных дефектов (при температурах до 450 °С).

2. Пик теплоемкости, вызванный фазовым переходом (при температурах около 600 °С).

3. Пики, обусловленные поведением газообразных и летучих продуктов деления (при температурах 600–1000 °С).

Погрешности методов ДТА обусловлены двумя основными факторами: неравномерностью температурного поля, создаваемого нагревателем, и погрешностью измерения температур. Влияние неравномерности нагрева компенсируется с помощью измерения базовой линии, проводимого в отсутствие образца и эталона, и вычитания базовой линии из результатов измерений образца и

эталона. Влияние погрешности измерения температуры компенсируется путем калибровки прибора с помощью измерений стандартных образцов с известными свойствами, например, по температуре и энтальпии плавления эталонных материалов.

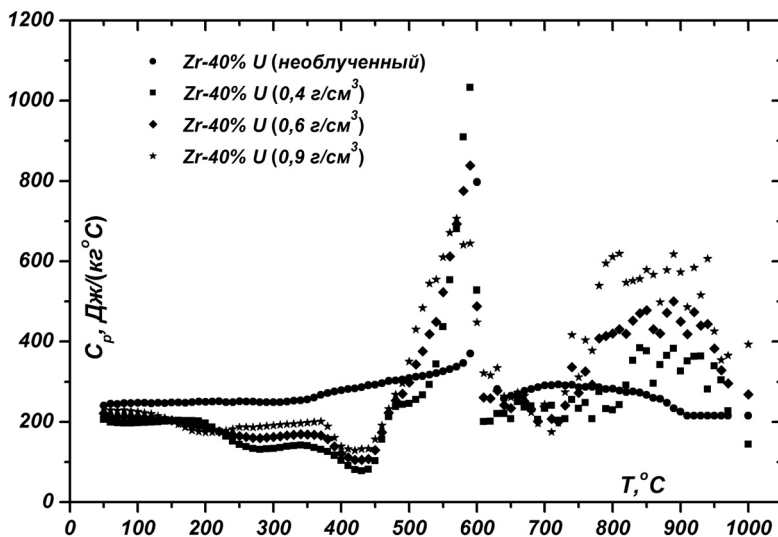


Рис. 31. Удельная теплоемкость облученного уран-циркониевого топлива с различным накоплением продуктов деления

2.3. Совмещенный термический анализ

Во многих случаях бывает необходимо связать тепловые эффекты, наблюдаемые в исследуемом образце, с изменением его массы и выходом газообразных и летучих веществ из образца при нагреве. Одновременное использование термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) является простейшим примером совмещенного термического анализа (СТА) и позволяет получать больше информации, чем при использовании двух отдельных приборов. При этом условия эксперимента для ТГ и ДСК сигналов полностью совпадают (одинаковая атмосфера, скорость потока, давление паров образца, скорость нагрева, термический контакт с тиглем и сенсором, излучение и т.д.) Это обеспечивает лучший анализ сигналов, так как в любой момент

доступны два и более набора данных, описывающих поведение образца, что позволяет отличить фазовый переход от реакции разложения, реакцию присоединения от конденсации, реакции пиролиза, окисления и горения, и т.д.

Для анализа состава выходящих из образца при нагреве продуктов к рабочей камере ДСК может быть присоединен масс-спектрометр. Масс-спектрометр соединяется с прибором ДСК/ТГ через линию, подогреваемую до 300 °С, что позволяет избежать конденсации выделившихся газов.

2.4. Дилатометрия

Дилатометрия – это метод, в котором измеряются изменения размеров образца в зависимости от температуры, при этом образец нагревается или охлаждается по определённой температурной программе. Для обеспечения контакта между образцом и толкателем прикладывается пренебрежимо малая нагрузка.

Образец помещается в однородное температурное поле печи. Температура печи контролируется соответствующей термопарой. Длина образца изменяется с изменением температуры. Температура образца измеряется термопарой образца. Длина держателя образца и толкателя также изменяются с изменением температуры. Таким образом, измеряемой и регистрируемой величиной является суммарное изменение в длине образца, держателя образца и толкателя. Эти изменения регистрируются с помощью толкателя индуктивным датчиком перемещения. Результирующее изменение преобразуется усилителем несущей частоты в постоянное напряжение, которое пропорционально изменению длины.

Сигнал регистрируется компьютером. В результате получается кривая зависимости относительного удлинения образца от температуры, по которой можно рассчитать значение коэффициента термического расширения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968.
2. Грен Дж. Основы аналитической электронной микроскопии. М.: Металлургия, 1990.
3. Williams D., Carter A. Electron microscopy. New York.: Springer. 2009.
4. Гурович Б.А.. Аналитическая электронная микроскопия, Учебное пособие. М.: МИФИ. 1992.
5. Kelly P.M. et al.// Phys. stat. sol. (a) V.31, P.771 (1975).
6. Müller E.W., Panitz J.A., McLane S.B.. The Atom-Probe Field Ion Microscope.// Review of Scientific Instruments, 1968. 39 (1). P. 83–86.
7. Миллер М., Смит Г. Зондовый анализ в автоионной микроскопии. М.: Мир. 1993.
8. Auger P., Pareige P., Welzel S., Van Duysen J-C. Synthesis of atom probe experiments on irradiation-induced solute segregation in French ferritic pressure vessel steels.// J. Nucl. Mater., 2000. V. 280. P. 331–344.
9. Blavette D., Deconihout B., Bostel A., Sarrau J.M., Bouet M., Menand A. The tomographic atom probe: A quantitative three-dimensional nanoanalytical instrument on an atomic scale.// Rev. Sci. Instrum, 1993. V. 64 (10). P. 2911–2919.
10. Panitz J.A. The Crystallographic Distribution of Field-Desorbed Species.// Journal of Vacuum Science and Technology, 1974. 11 (1). P. 207–210.
11. Panitz J.A. Imaging Atom-Probe Mass Spectroscopy.// Progress in Surface Science, 1978. 8 (6). P. 219–263.
12. Miller M.K., Burke M.G. Fine Scale Microstructural Characterization of Pressure Vessel Steels and Related Materials Using APFIM.// In: Effect of Radiation on Materials, ASTM STP 1046, American Society for Testing and Materials, PA, 1990. P. 107–126.
13. Miller M.K., Hetherington M.G., Burke M.G. Atom probe feild ion microscopy: A technique for microstructural characterization of irradiated materials on the atomic scale.// Metall. Trans., 1989. V. 20A. P. 2651–2661.
14. Pareige P., Stoller R.E., Russell K.F., Miller M.K. Atom probe characterization of the microstructure of nuclear pressure vessel surveillance materials after neutron irradiation and after annealing treatments.// J. Nucl. Mater., 1997. V. 249. P. 165–174.
15. Забусов О.О., Красиков Е.А., Козодаев М.А., Суворов А.Л., Pareige P., Radiguet B. Перераспределение примесных и легирующих элементов в стали корпуса реактора ВВЭР–440 под действием эксплуатационных факторов.// Вопросы атомной науки и техники, серия: Физика ра-

диационных повреждений и радиационное материаловедение, 2003. № 3 (83). С. 66–72.

16. Pareige P., Radiguet B., Suvorov A., Kozodaev M., Krasikov E., Zabusov O., Massoud J.P. Three-dimensional atom probe study of irradiated, annealed and re-irradiated VVER 440 weld metals.// *Surface and Interface Analysis*, 2004. 36(5/6). P. 581–584

17. Odette G.R., Lucas G.E. The Effect of Nickel on Irradiation Hardening of Pressure Vessel Steels.// In: *Effects of Radiation on Materials: 14th International Symposium (Volume II)*, ASTM STP–1046, N. H. Packan, R. E. Stoller, and A. S. Kumar, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990. P. 323–47.

18. Liu C.L., Odette G.R., Wirth B.D., Lucas G.E. A lattice Monte Carlo simulation of nanophase compositions and structures in irradiated pressure vessel Fe-Cu-Ni-Mn-Si steels.// *Mater. Sci. Eng.*, 1998. A 238. P. 202–209.

19. Odette G. R., Yamamoto T., Wirth B. D. Late Blooming Phases and Dose Rate Effects in RPV Steels: Integrated Experiments and Models.// *Proceedings of the Second International Conference on Multiscale Materials Modeling*, edited by N. M. Ghoniem, University of California, 2004. P. 355.

20. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/ Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир. 1987.

21. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*/Ed. by C.L. Hedberg. Physical Electronics, Inc., Minnesota, 1995.

22. Алексеенко Н.А., Амаев А.Д., Горынин И.В., Николаев В.А. Радиационное повреждение стали корпусов водо-водяных реакторов. М.: Энергоиздат, 1983.

23. Гурович Б.А., Кулешова Е.А., Николаев Ю.А., Штромбах Я.И. Оценка относительного вклада различных механизмов в радиационное охрупчивание материалов корпусов реакторов/Препринт. М.: ИАЭ-6025/11, 1997.

24. Николаева А.В., Николаев Ю.А., Кеворкян Ю.Р. Восстановление механических свойств облученной стали при термическом отжиге.// *Атомная энергия*, 2001. Т.90. Вып. 6. С. 457–460.

25. Николаев Ю.А., Кеворкян Ю.Р., Забусов О.О.. Влияние радиационно–стимулированной зернограничной сегрегации фосфора на эксплуатационные характеристики материалов корпусов ядерных реакторов.// *Атомная энергия*, 2001. Т. 91. Вып. 5. С. 343–353.

26. Guttman M., Dumoulin Ph., Wayman M.L.. The Thermodynamics of Interactive Co–Segregation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper-Brittle Steel.// *Metall. Trans.*, 1982. 13A. P. 1693–1711.

27. Печенкин В.А. О сегрегации на границах зёрен при облучении многокомпонентных сплавов/ Препринт. Обнинск: ФЭИ–2788, 1999.

28. Забусов О.О., Дементьев А.П., Королев Ю.Н., Красиков Е.А. Межзеренные сегрегации в облученной стали корпусного типа.// Известия академии наук. Металлы, 1995. №3. С. 141–146.
29. Hudson J.A., Druce S.G., Cage G., Wall M. Thermal ageing effects in structural steels.// Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 1988. V. 10. P. 123–133.
30. Jordan G.R., Hipsley C.P., Druce S.G. Thermal ageing effects in a PWR pressure vessel test weld/ AEA Technology Internal Report. AEA-TRS-4020. 1990.
31. Cage G., Jordan G.R., Hudson J.A. Effect of thermal ageing on mechanical properties of PWR PV steels and weldments.// In: Trans. 8th Int. Conf. on SMIRT. Brussels, 19-23 Aug. 1985. P. 401.
32. Одинцов А.А. Экспериментальные методы исследования теплотехнических свойств веществ: Уч. пособие. М.: МИФИ, 2000.
33. Филиппов Л.П. Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах. М.: Изд-во МГУ, 1967.
34. Харламов А.Г. Измерение теплопроводности твердых тел. М.: Атомиздат, 1973.
35. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity// J. Appl. Phys., 1961, V. 32. № 9. p. 1679 – 1684.
36. Cape J.A., Lehman G.W. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity// J. Appl. Phys., 1963, V. 34. № 7. P. 1909–1913.
37. James H.M. Some Extensions of the Flash Method of Measuring Thermal Diffusivity// J. Appl. Phys., 1980, V. 51. № 9. P. 4666–4672.
38. Tada Y., Harada M., Tanigaki M., Eguchi W. Laser Flash Method for Measuring Thermal Conductivity of Liquids – Application for Low Thermal Conductivity Liquids// Rev. Sci. Instrum., 1978, 49 (9). P. 1305–1314.
39. Watt D.A. Theory of Thermal Diffusivity by Pulse Technique/ Brit. J. Appl. Phys., 1966, V. 17. P. 231 – 240.
40. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 1: Principles and Practice// M.E. Brown, editor. Elsevier Science, 1998.
41. Wendlandt W. Thermal Analysis. NY: John Wiley & Sons, 1986.
42. Gurovich B.A., Kuleshova E.A., Lavfenchuk O.V., Shtrombakh Ya. I., Prikhodko K.E. The principal structural changes proceeding in Russian pressure vessel steels as a result of neutron irradiation, recovery annealing and reirradiation// J. Nucl. Mat. 1999. V.264. P. 333-353.

Кирилл Евгеньевич Приходько
Олег Олегович Забусов
Александр Борисович Гайдученко

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
РЕАКТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Редактор Е.Н. Кочубей

Подписано в печать 15.11.2011. Формат 60x84 1/16
Уч.-изд. л. 5,5. Печ. л. 5,5. Тираж 100 экз.
Изд. № 1/31. Заказ № 25.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».
115409, Москва, Каширское ш., 31.

ООО «Полиграфический комплекс «Курчатовский».
144000, Московская область, г. Электросталь, ул. Красная, д. 42