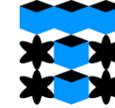




ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



ИНЖЕНЕРНАЯ
ШКОЛА ЯДЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

IN SITU ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО- ГРАДИЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОДОРОДНОЙ И ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Руководитель: д.т.н., профессор Лидер А.М.

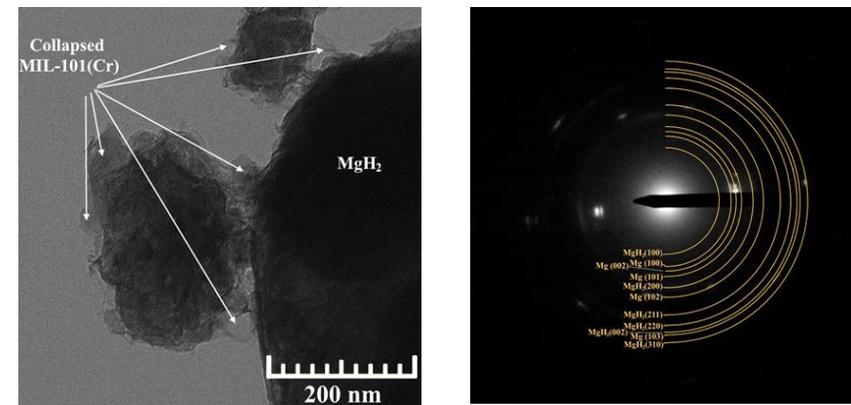
Докладчик: к.т.н., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ
Лаптев Роман Сергеевич
laptevr@tpu.ru

17/05/2023

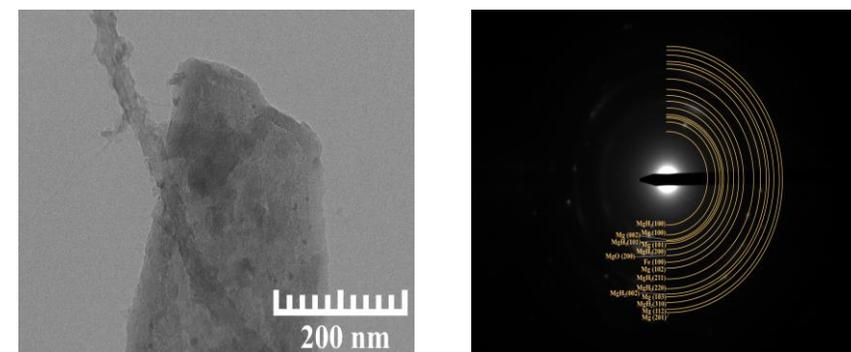
АКТУАЛЬНОСТЬ

- Одним из перспективных направлений в разработке материалов водородной и ядерной энергетики с повышенными физико-механическими свойствами является создание функционально-градиентных материалов (ФГМ);
- Управление структурой и дефектами, позволяет создавать условия при которых возникающие дефекты либо аннигилируют, либо являются ловушками и изменяют ключевые свойства ФГМ;
- Для разработки научных основ создания ФГМ водородной и ядерной энергетики актуально применение методов позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС), позволяющие исследовать механизмы и осуществлять контроль динамики возникновения, превращения и исчезновения дефектов различной размерности (от точечных до протяженных) в широком диапазоне концентраций;
- Возможно изучение условий и механизмов эволюции дефектов методами ПАС непосредственно в процессе воздействия (*in situ*). Необходимо повысить эффективность регистрации и разработать методики.

Пространственные ФГМ на основе гидрида магния

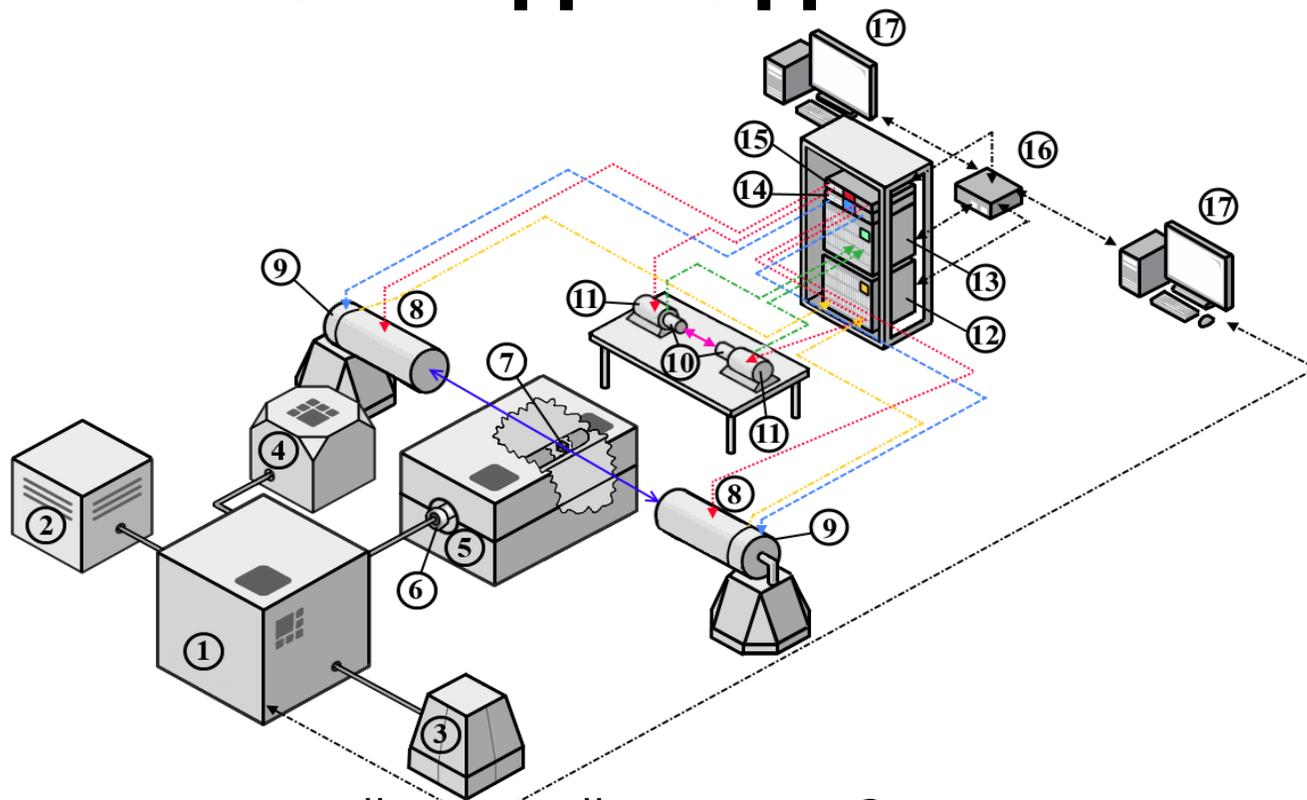


Композит MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr)



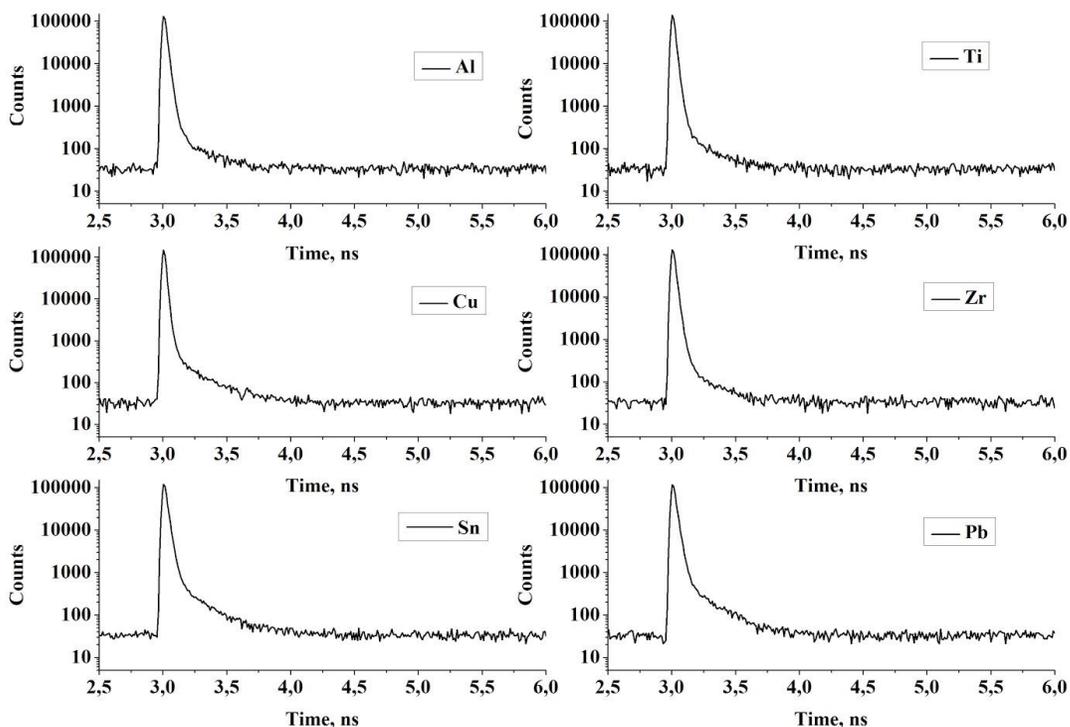
Композит MgH₂-5 масс.% ОУНТ

КОМПЛЕКС ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДЕФЕКТОВ В СИСТЕМАХ МЕТАЛЛ-ВОДОРОД



- 1 - управляемый газовый реактор, 2 - генератор водорода, 3 - компрессор, 4 - вакуумный насос, 5 - высокотемпературная печь, 6 - камера, 7 - образец в виде "сэндвич" геометрии (образец - источник- образец), 8 - HpGe детекторы, 9 - предусилители, 10 - сцинтилляторы ВаF₂, 11 - фотоумножители, 12 - модуль спектроскопии ДУАЛ АРV8002, 13 - модуль ВРАП АРV8702, 14 - предусилитель питания АРV4004, 15 - высоковольтный блок питания АРV3304, 16 - сетевой коммутатор, 17 - персональные компьютеры

СПЕКТРЫ ВРЕМЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ (ВРАП) ДЛЯ КАЛИБРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦОВ



Материал	Время жизни, пс	Индекс корреляции	Скорость счета, соб.\с	Время жизни, пс [1]
Al	162 ± 3	1,01 ± 0,01	98	165
Ti	146 ± 2	1,02 ± 0,02	90	150
Cu	115 ± 2	1,02 ± 0,01	85	120
Zr	163 ± 3	1,05 ± 0,01	83	164
Sn	196 ± 4	1,07 ± 0,02	78	200
Pb	208 ± 4	1,04 ± 0,02	75	204

Материал	FWHM1	FWHM2	Интенсивность, %	FWHM
Al	133	224	50	229
Cu	239	212		226
Zr	126	202		222
Sn	130	232		219
Pb	130	214		223

[1] Robles J.M.C., Ogando E., Plazaola F. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table // J. Phys. Condens. Matter. 2007. Vol. 19, № 17. P. 176222.

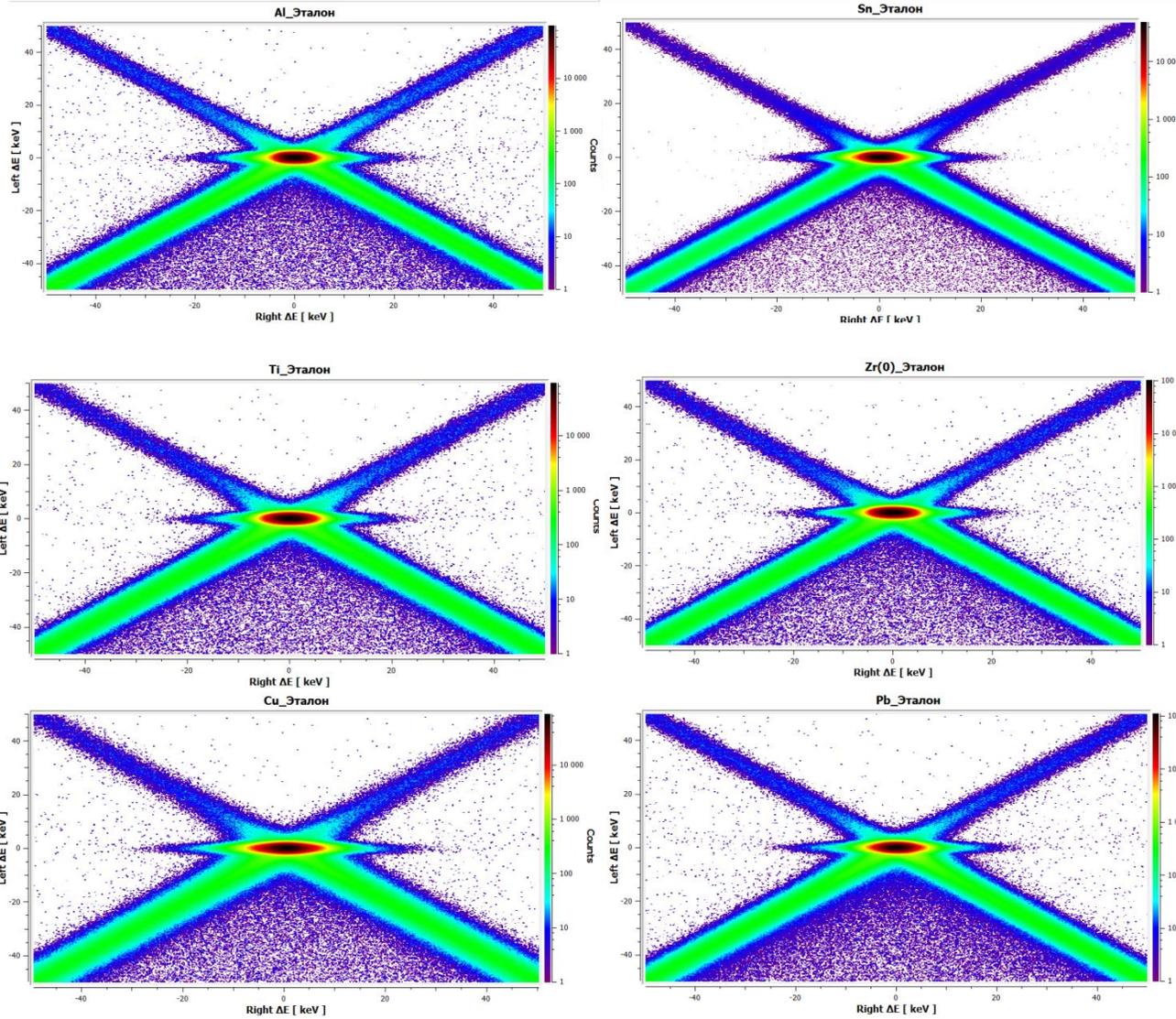
СПЕКТРЫ ДОПЛЕРОВСКОГО УШИРЕНИЯ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЛИНИИ (ДУАЛ) В КАЛИБРОВОЧНЫХ ОБРАЗЦАХ

Одноканальный режим

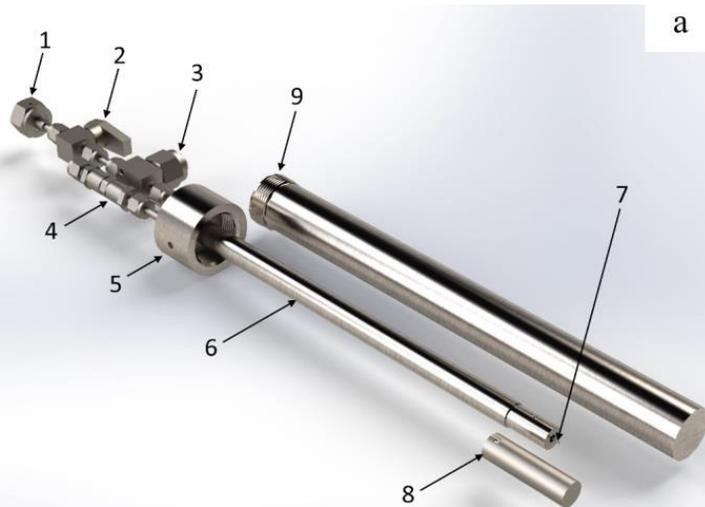
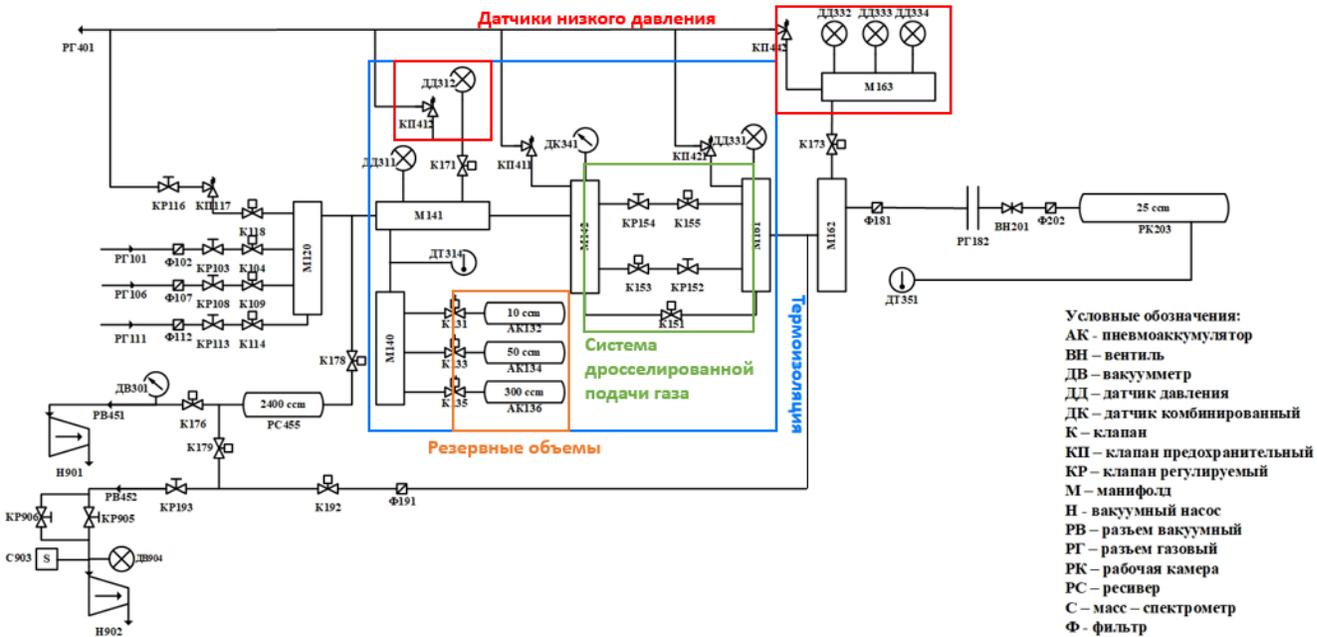
Образец	S, \pm 0,0002	W, \pm 0,00005	Скорость счета, соб./с	Разрешен ие, кэВ
Al	0,5759	0,02296	535	$1,70 \pm 0,04$
Ti	0,5270	0,03193	568	$1,71 \pm 0,04$
Cu	0,4708	0,08758	564	$1,73 \pm 0,07$
Zr	0,54274	0,02330	501	$1,74 \pm 0,08$
Sn	0,5726	0,03351	396	$1,81 \pm 0,08$
Pb	0,5598	0,03286	383	$1,87 \pm 0,09$

Режим совпадений

Детектор №1	Детектор №2	СДУАЛ
		$W_{CDB}, \text{кэВ}$
$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$



УПРАВЛЯЕМЫЙ ГАЗОВЫЙ РЕАКТОР (УГР)



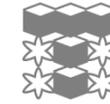
Внешний вид разработанной вакуумной камеры: 1 - соединительный штуцер; 2 - ручной клапан; 3 - фильтр; 4 - соединительный резьбовой фланец; 5 - вытеснитель; 6 - тигель; 7 - термопара; 8 - внешняя оболочка

Характеристики	Значение
Максимальное рабочее давление	50 атм.
Максимальная рабочая температура	900 °C
Точность измерения давления	± 2 %
Точность измерения температуры	± 2 °C
Автоматические режимы работы	PCI, сорбция, десорбция
Поддержание вакуума	1 · 10 ⁻⁷ бар

ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ПОЗИТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

- ✓ Регистрация сигналов осуществляется с помощью высокоскоростных цифровых систем сбора данных, что позволяет реализовать одновременный сбор спектров ВРАП и ДУАЛ. Это позволяет получать наиболее полные качественные и количественные данные о дефектной структуре материала. Есть возможность анализировать время-импульсную корреляцию (ВИК).
- ✓ При использовании источника на основе изотопа титана-44 с активностью 1.2 МБк:
 - Сбор спектров ВРАП с разрешением 224 ± 3 пс и средней скоростью 85 ± 8 соб./с.
 - Сбор спектров СДУАЛ (режим совпадений) с разрешением $1,2 \pm 0,1$ кэВ и средней скоростью 145 ± 27 соб./с.
 - **Сбор спектров ДУАЛ (одноканальный режим) с разрешением $1,8 \pm 0,1$ кэВ и средней скоростью 491 ± 75 соб./с. => высокая скорость – возможность in situ!**
- ✓ УГР позволяет осуществлять нагрев и охлаждение на воздухе, в среде водорода и инертных газов от комнатной температуры до 900 °С с различными скоростями при максимальном давлении 50 атм.
- ✓ Возможность осуществления термостимулированной десорбции с записью масс-спектров.

ИСТОЧНИК ПОЗИТРОНОВ ДЛЯ *IN SITU* АНАЛИЗА



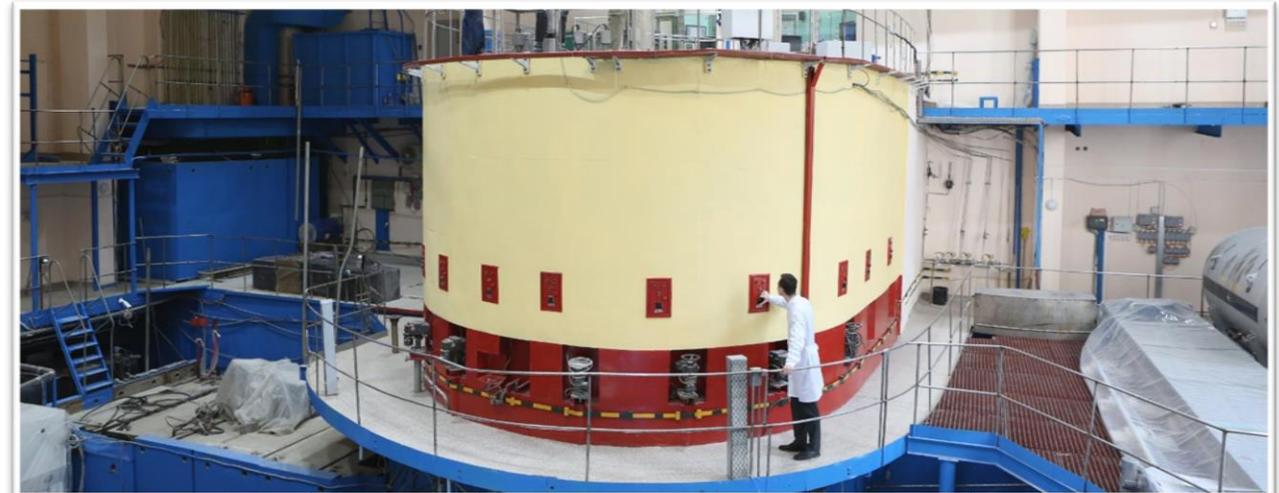
ИНЖЕНЕРНАЯ
ШКОЛА ЯДЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

- ❑ Источник позитронов – изотоп **меди-64**.
- ❑ Способ получения - облучение тепловыми нейтронами $63\text{Cu}(n,\gamma)64\text{Cu}$.

Особенности

- Высокая чистота $\sim 99,99\%$
- Высокая температура плавления - $1083\text{ }^\circ\text{C}$;
- Низкое поглощение водорода;
- Оптимальная энергия позитронов – до $0,573\text{ МэВ}$;
- Малый период полураспада – $12,7$ часов (\pm).

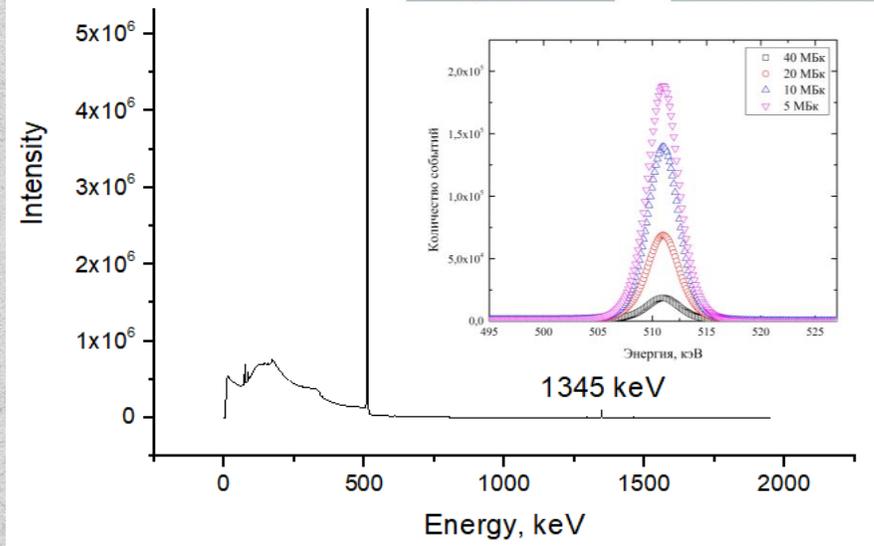
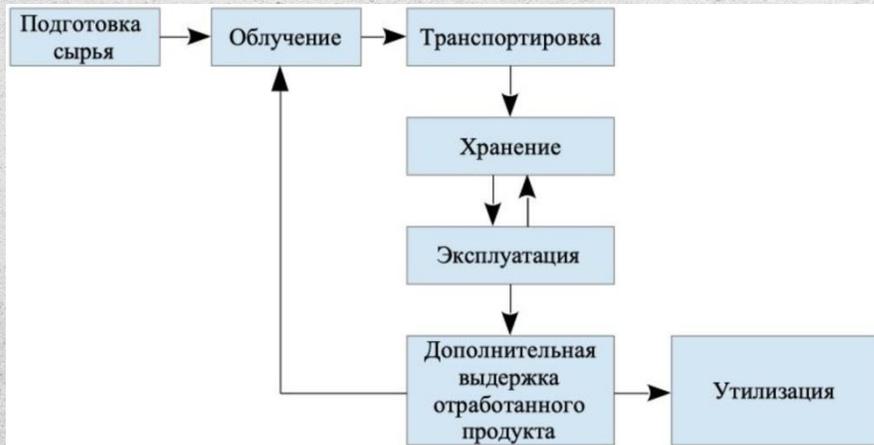
- Тип реактора – бассейновый
- Мощность реактора – 6 МВт
- Количество экспериментальных каналов – 10 горизонтальных и 14 вертикальных
- Отражатель: металлический бериллий
- Замедлитель и теплоноситель: вода
- Макс, поток быстрых нейтронов: $2 \cdot 10^{13}$ н/см²·сек
- Макс, поток тепловых нейтронов: $2,1 \cdot 10^{14}$ н/см²·сек
- Среднегодовая выработка: 3600 часов



ИСТОЧНИК ПОЗИТРОНОВ ДЛЯ *IN SITU* АНАЛИЗА



ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ



Предварительная подготовка: химическое травление 2М HCl и отжиг (850 °С, 3 часа).

Масса: ~ 5 мг.

Толщина: 10 мкм.

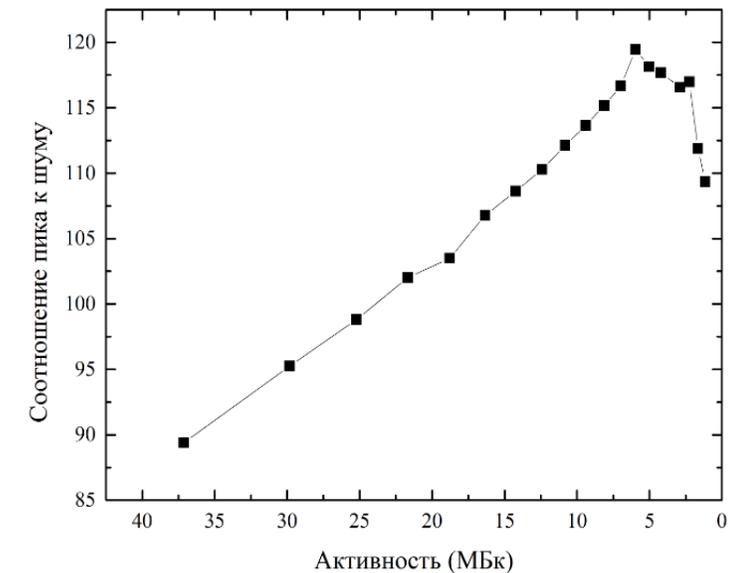
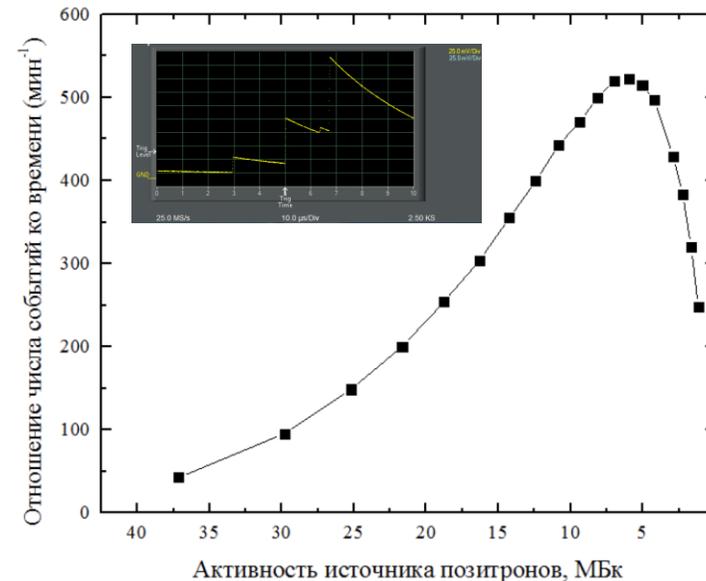
Облучение в потоке: 10^{13} н · с/см² (ВЭК-6, сухой).

Время облучения: 25±5 мин.

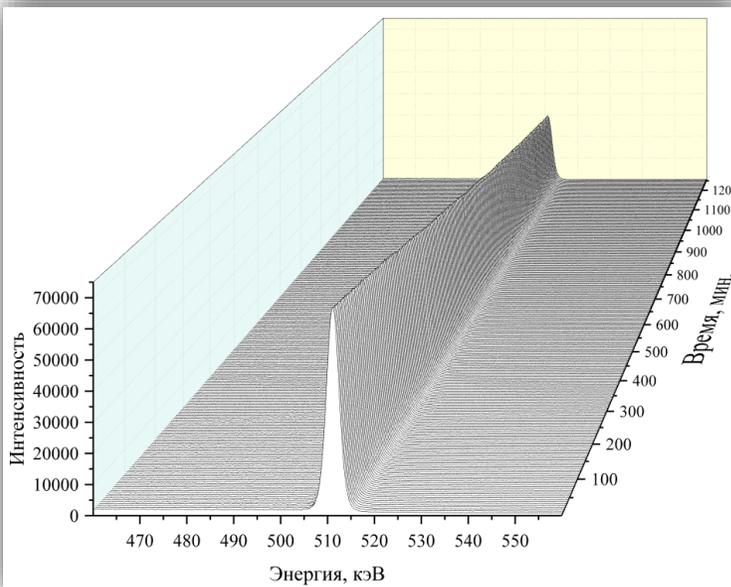
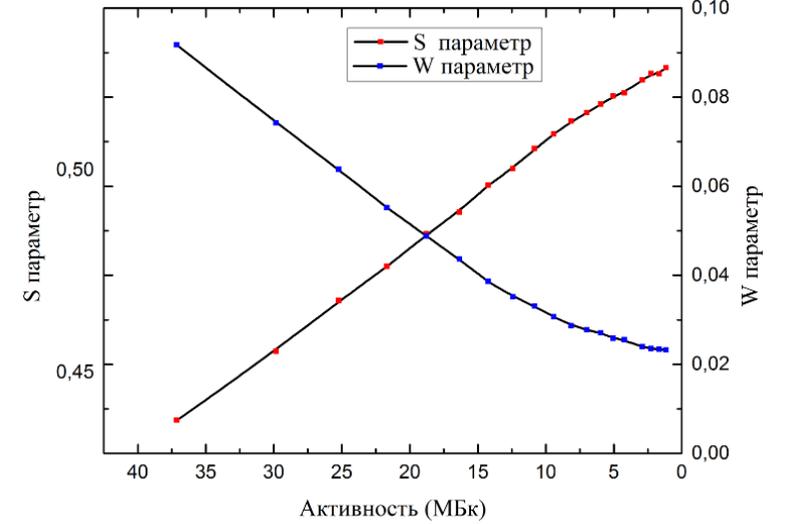
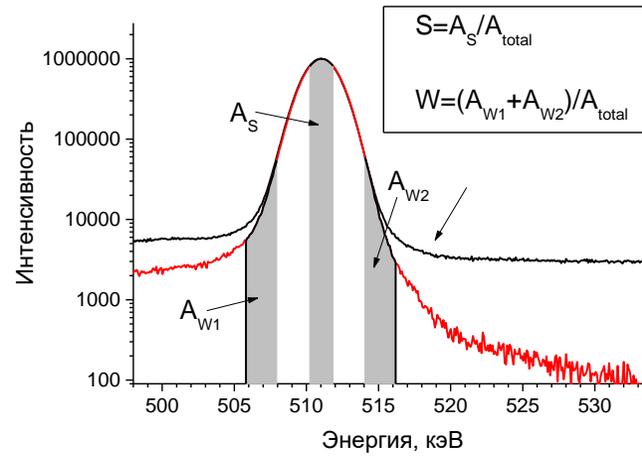
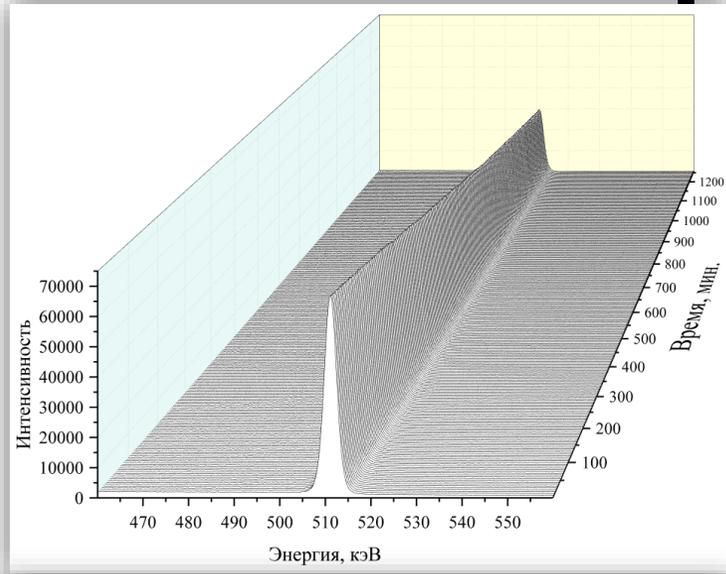
Выдержка вне нейтронного поля: 20 часов.

Активность в начале эксперимента: 60±5 МБк.

Возможная длительность эксперимента: ~ 2500 мин.



АПРОБАЦИЯ *IN SITU* АНАЛИЗА



The SP program for 16K

File Calculations Calibration Configuration Save Help Exit

File: spectrum 501.txt

S= 0.59948
+/- 0.00384

W r= 0.010002
+/- 0.000394

W= 0.020979
+/- 0.000807

R= 1

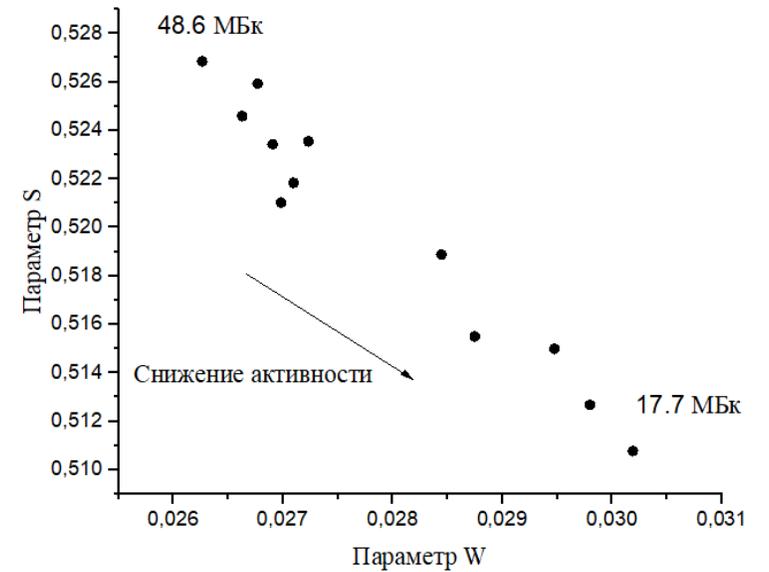
Peak Area=65108.4+255.2
max=247 (200)

Width's definitions

dS= 6
dW= 8
dA= 40
Bg= 400
range= 400
in channel unit

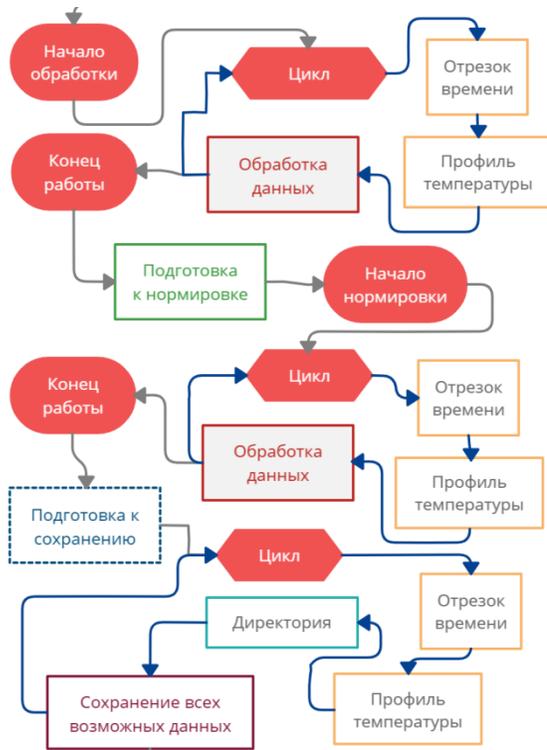
R_range: 1 - 500 channel number

Wr	dWr	W	dW	Area	Max	FWHM
383	10586	405	21002	807	65105,04	246,8195
383	10806	409	21964	825	65288,44	246,8346

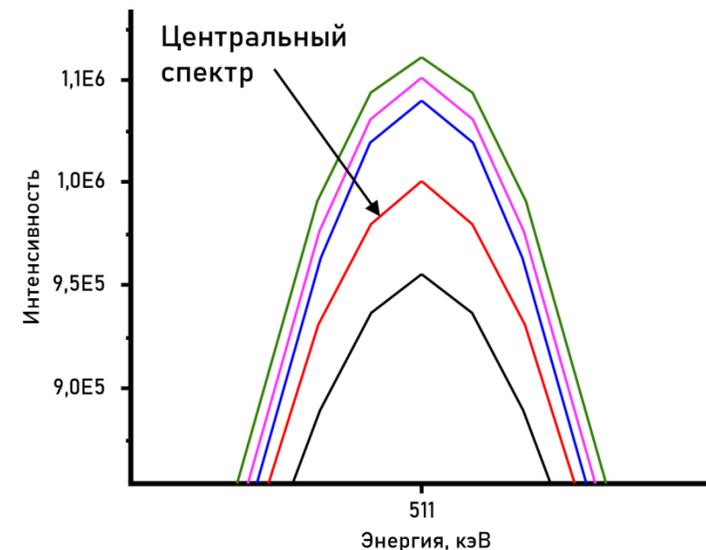
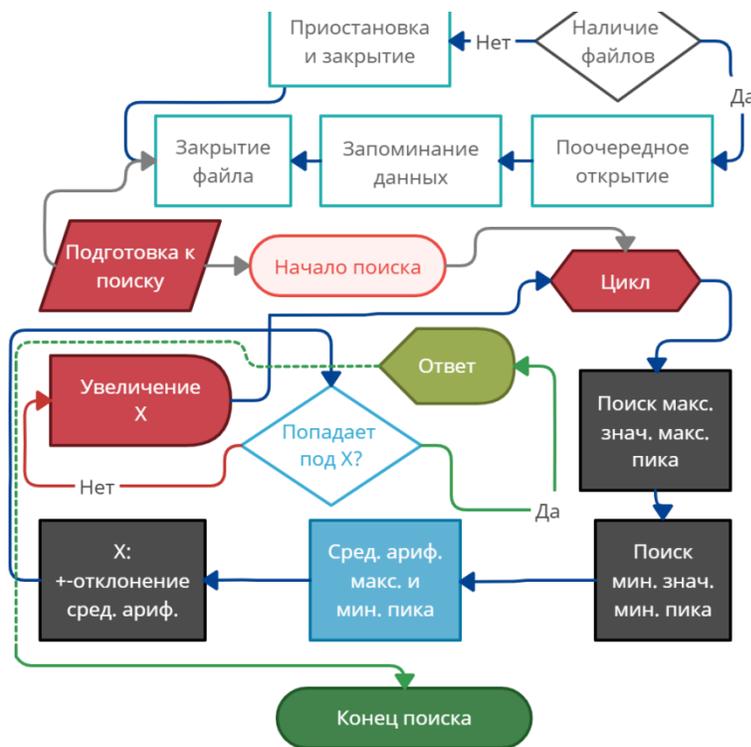


РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА И ПО ДЛЯ АНАЛИЗА *IN SITU* ДУАЛ

Алгоритм SNW



Алгоритм CSF



Оптимальные параметры:

$dS = 7;$

$dW = 6;$

$dA = 40;$

Фон = 253 канала

Общее количество каналов: 420

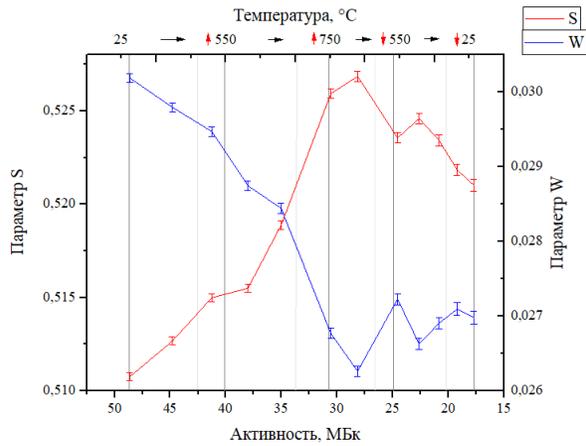
- ✓ Сохранение обработанных и нормированных спектров
- ✓ Сохранение по профилю температуры
- ✓ Сохранение по сумме спектров

Необходимо обеспечить:

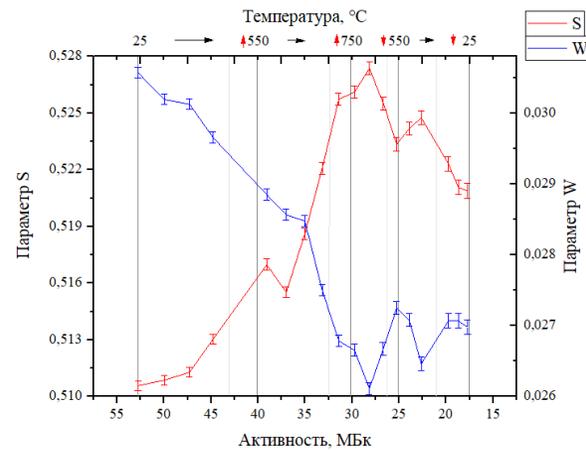
S параметр = ~ 0.5

W параметр = ~ 0.03

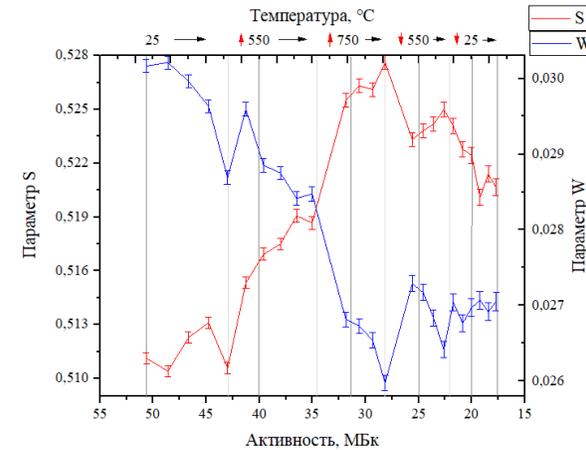
АПРОБАЦИЯ АЛГОРИТМА И ПО ДЛЯ АНАЛИЗА *IN SITU* ДУАЛ



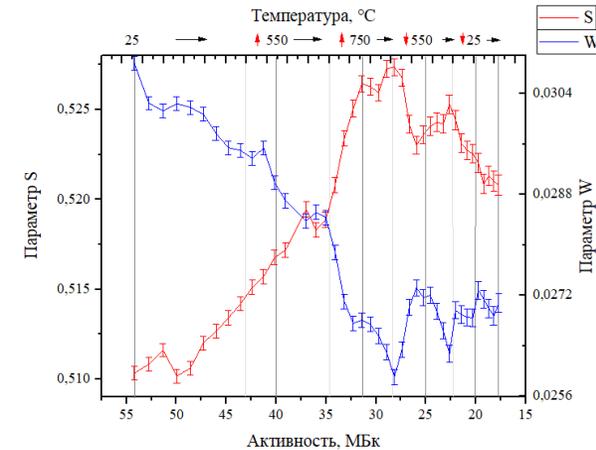
90 мин.



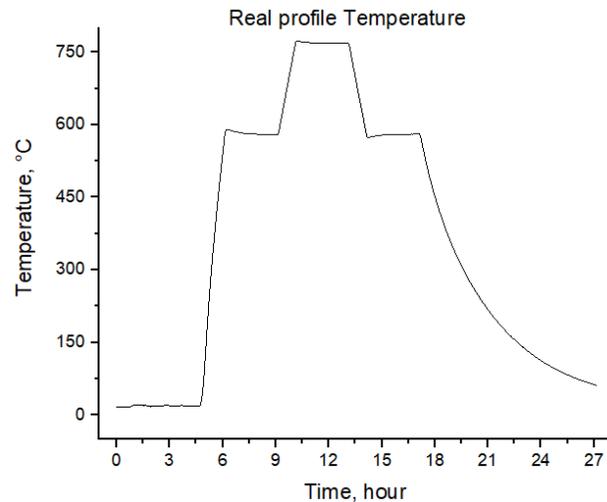
60 мин.



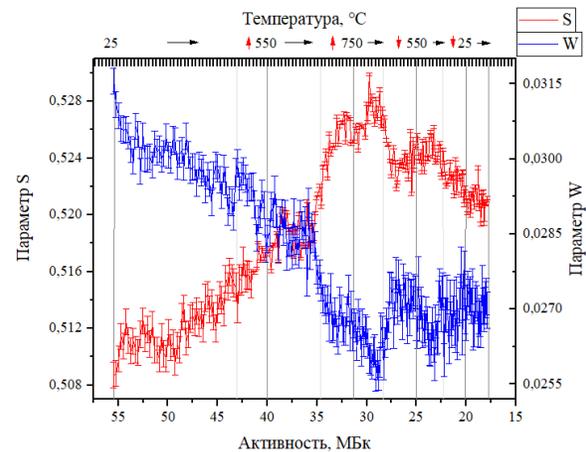
45 мин.



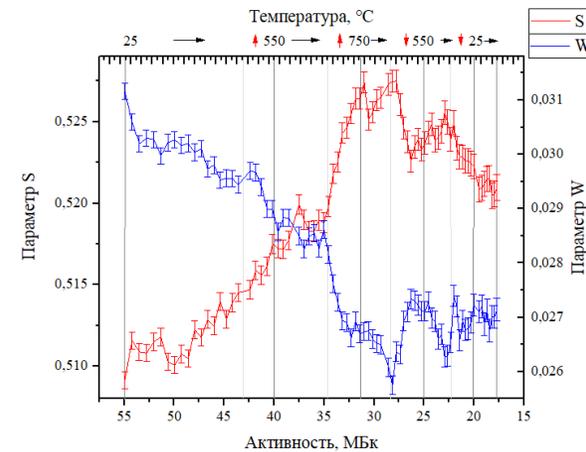
30 мин.



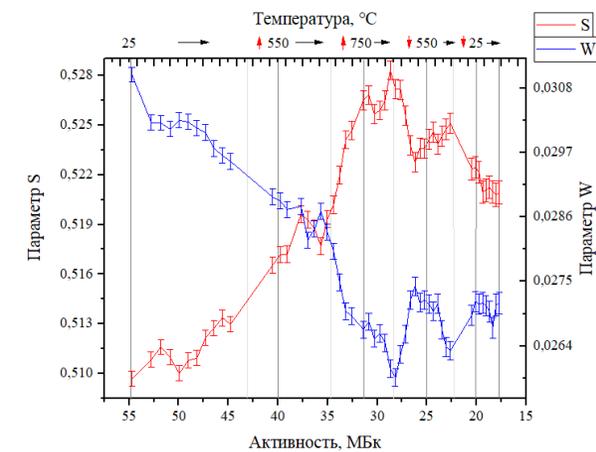
Нагрев титана ВТ1-0 в вакууме по профилю



5 мин.

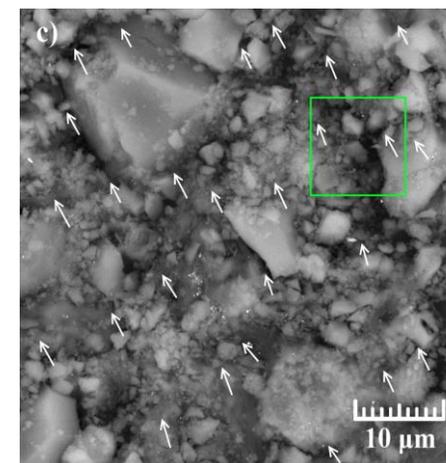
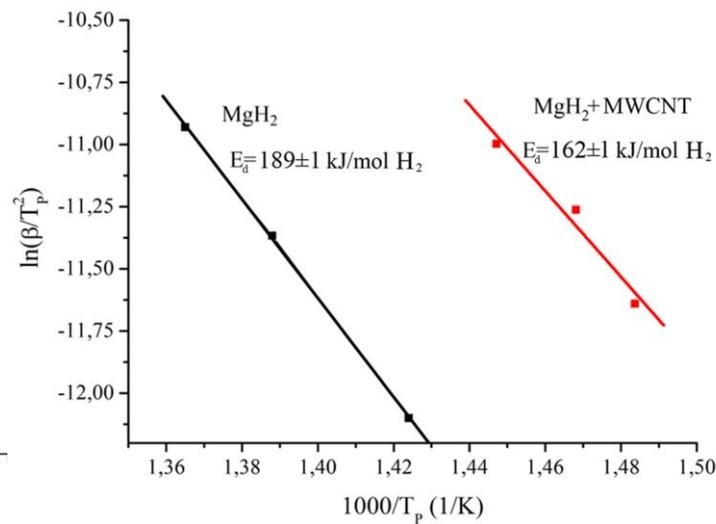
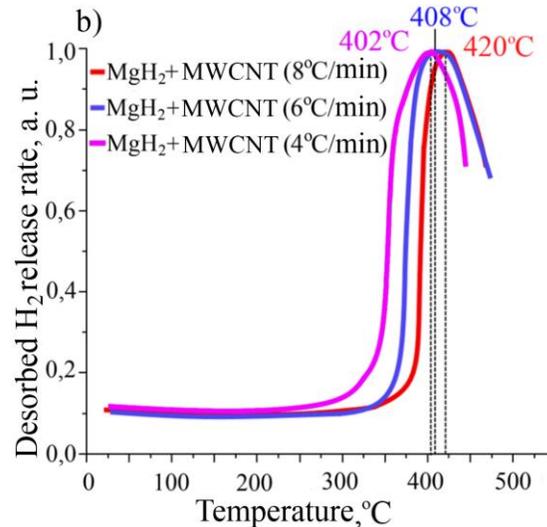
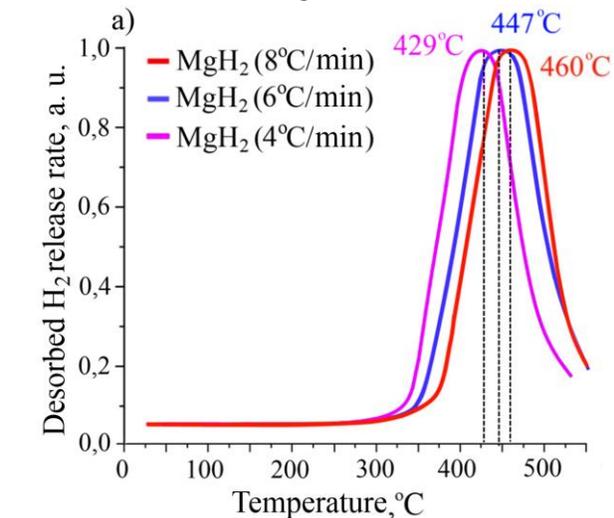
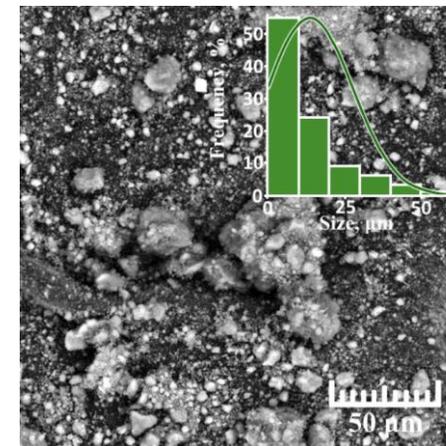
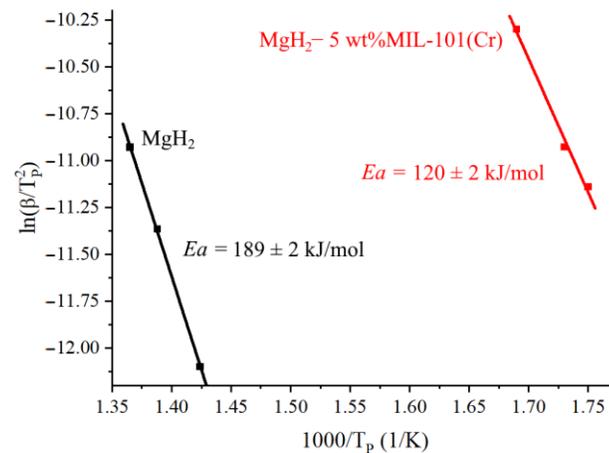
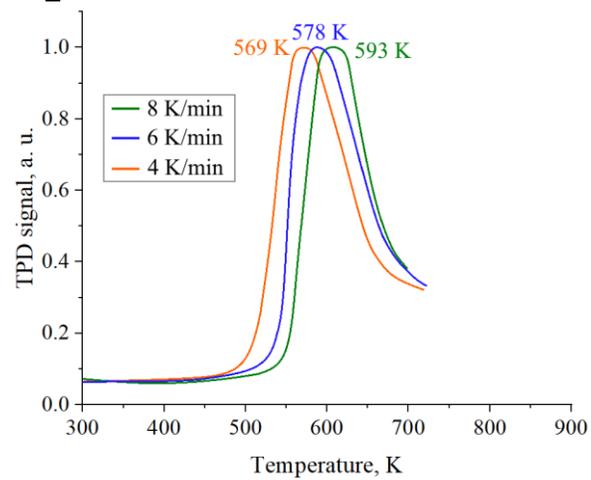
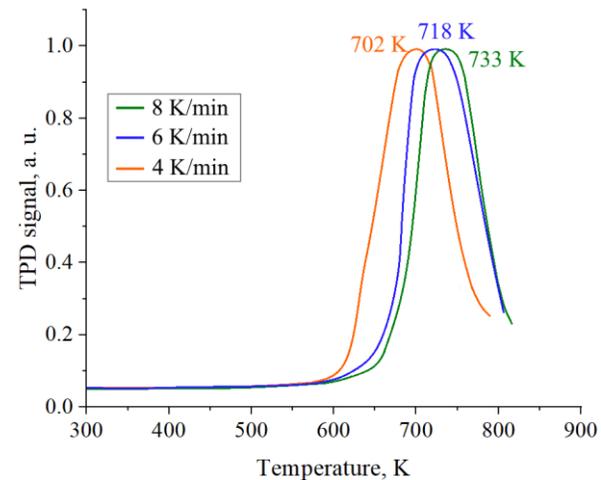


15 мин.



20 мин.

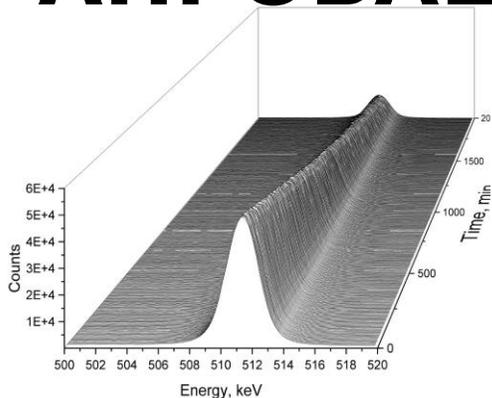
АПРОБАЦИЯ *IN SITU* АНАЛИЗА ФГМ



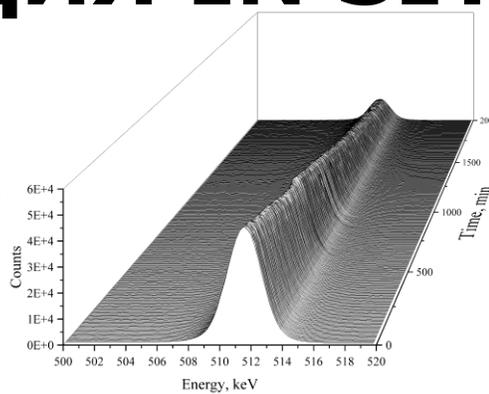
Возможные механизмы:

1. каталитический эффект наночастиц;
2. эффект спиллера (межфазной диффузии водорода);
3. захват H дефектами;
4. создание особой морфологии, усиливающей диффузию.

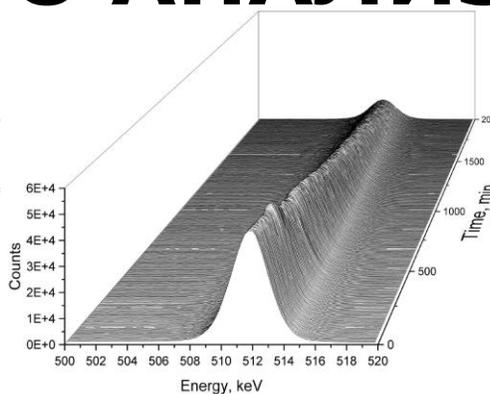
АПРОБАЦИЯ IN SITU АНАЛИЗА ФГМ



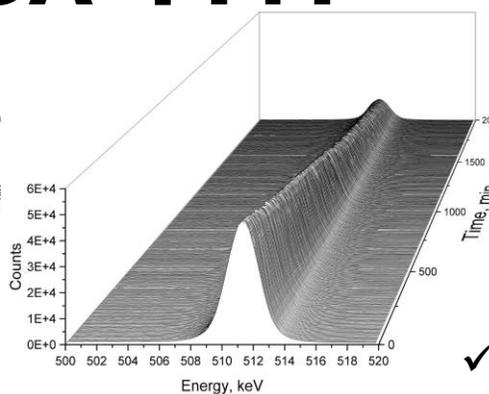
Mg в вакууме



Нагрев MgH2 в вакууме

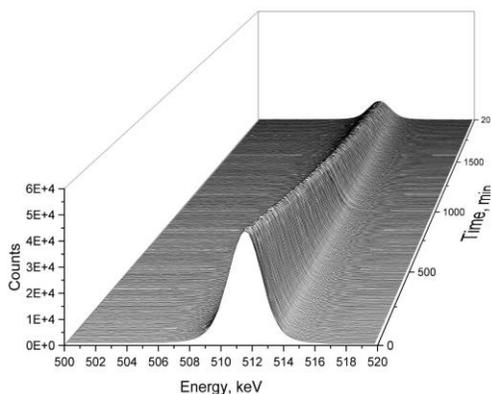


Нагрев MIL-101(Cr) в вакууме

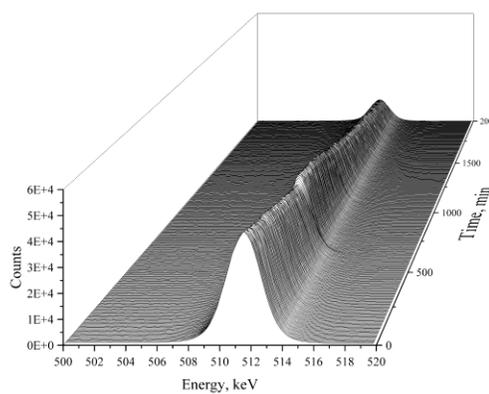


Нагрев Mg в вакууме

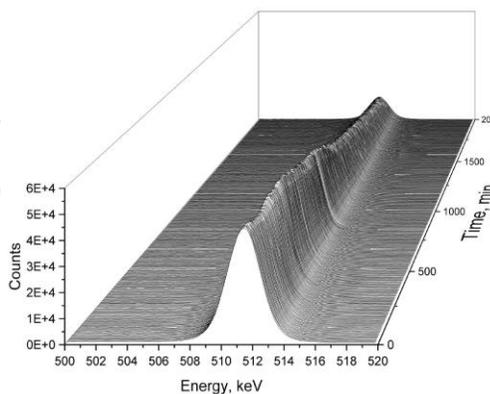
✓ Форма аннигиляционной линии со временем заметно меняется



MgH2-5 масс. % MIL-101(Cr) в вакууме



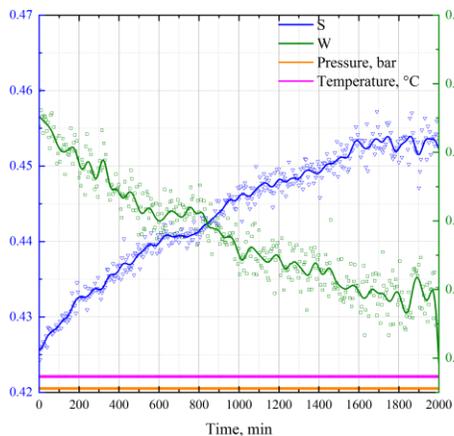
Нагрев MgH2-5 масс. % ОУНТ в вакууме



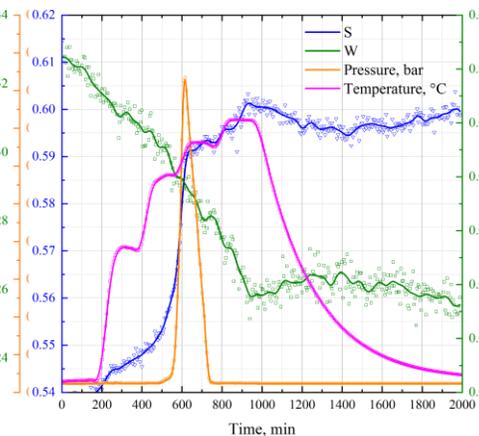
Нагрев MgH2-5 масс. % MIL-101(Cr) в вакууме

- Уменьшение интенсивности аннигиляционной линии и ее сужение со временем связано с источником ^{64}Cu .
- Снижение активности приводит к повышению эффективности регистрации из-за стабилизации загрузки детекторов.

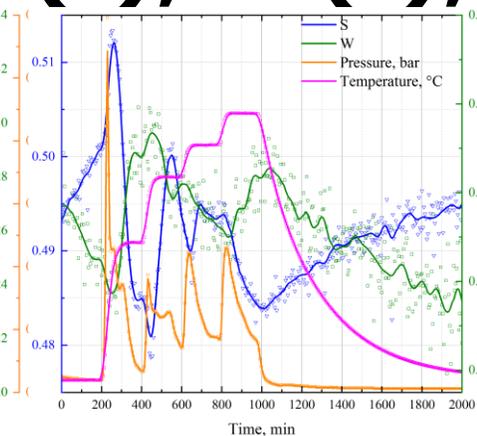
ЗАВИСИМОСТИ $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$



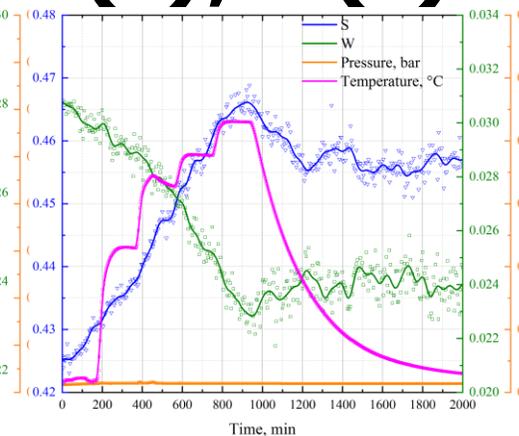
Мg в вакууме



Нагрев MgH₂ в вакууме

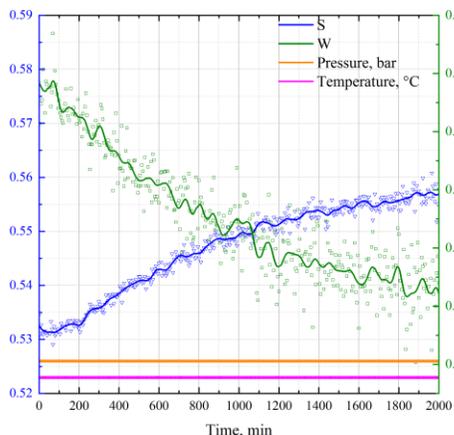


Нагрев MIL-101(Cr) в вакууме

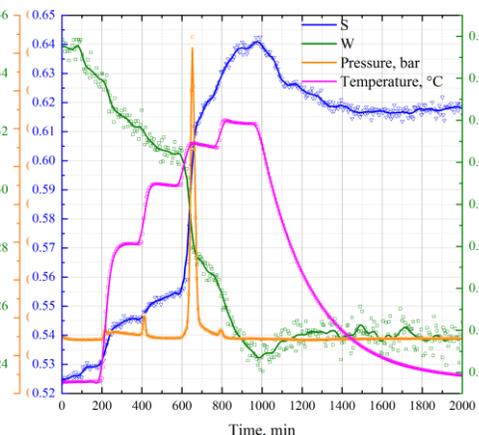


Нагрев Mg в вакууме

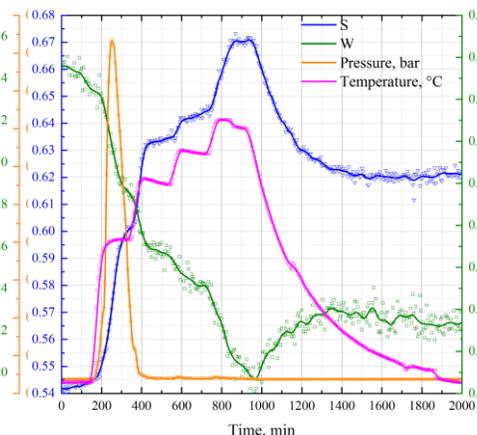
✓ Анализ SWPT позволяет контролировать внутренние и внешние изменения в каждый момент времени.



MgH₂-5 масс. % MIL-101(Cr) в вакууме



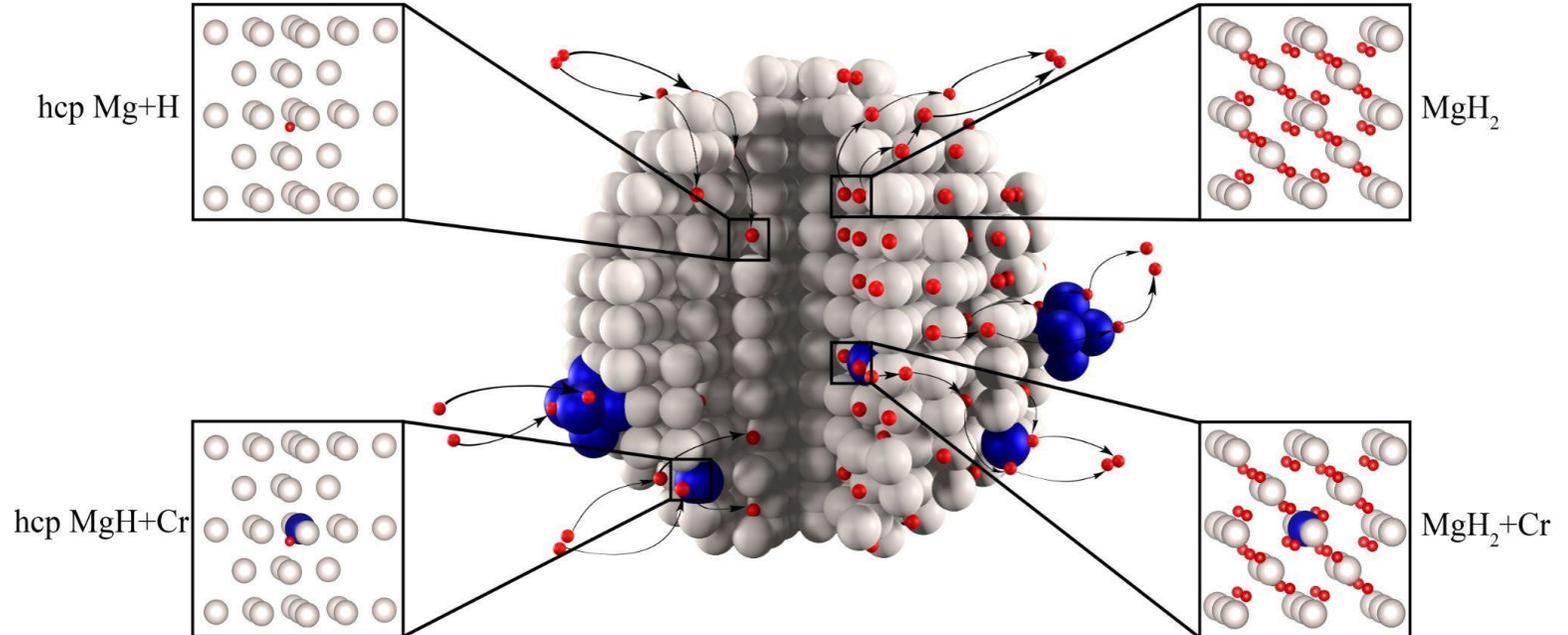
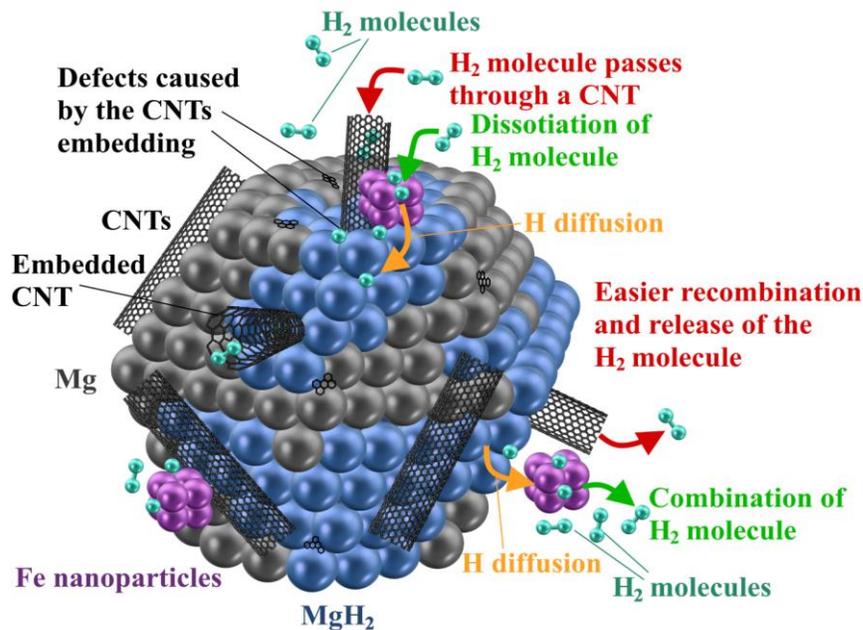
Нагрев MgH₂-5 масс. % ОУНТ в вакууме



Нагрев MgH₂-5 масс. % MIL-101(Cr) в вакууме

- Выдержка в вакууме приводит к плавному росту S параметра и понижению W за счет изменения активности.
- Паттерны SWPT зависимостей MgH₂, MgH₂-5 масс. % ОУНТ и MgH₂-5 масс. % MIL-101(Cr) имеют характерные особенности.
- МОКС MIL-101(Cr) разрушается при нагреве выше 140 °С.

МЕХАНИЗМЫ ПОВЫШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МНВ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ



✓ MgH₂-5 масс. % ОУНТ – зоны особой морфологии от внедрения ОУНТ, формирующие дефекты и диффузионные пути.

✓ MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr) - структура «ядро-оболочка», создающая эффект спилловера.

ВЫВОДЫ

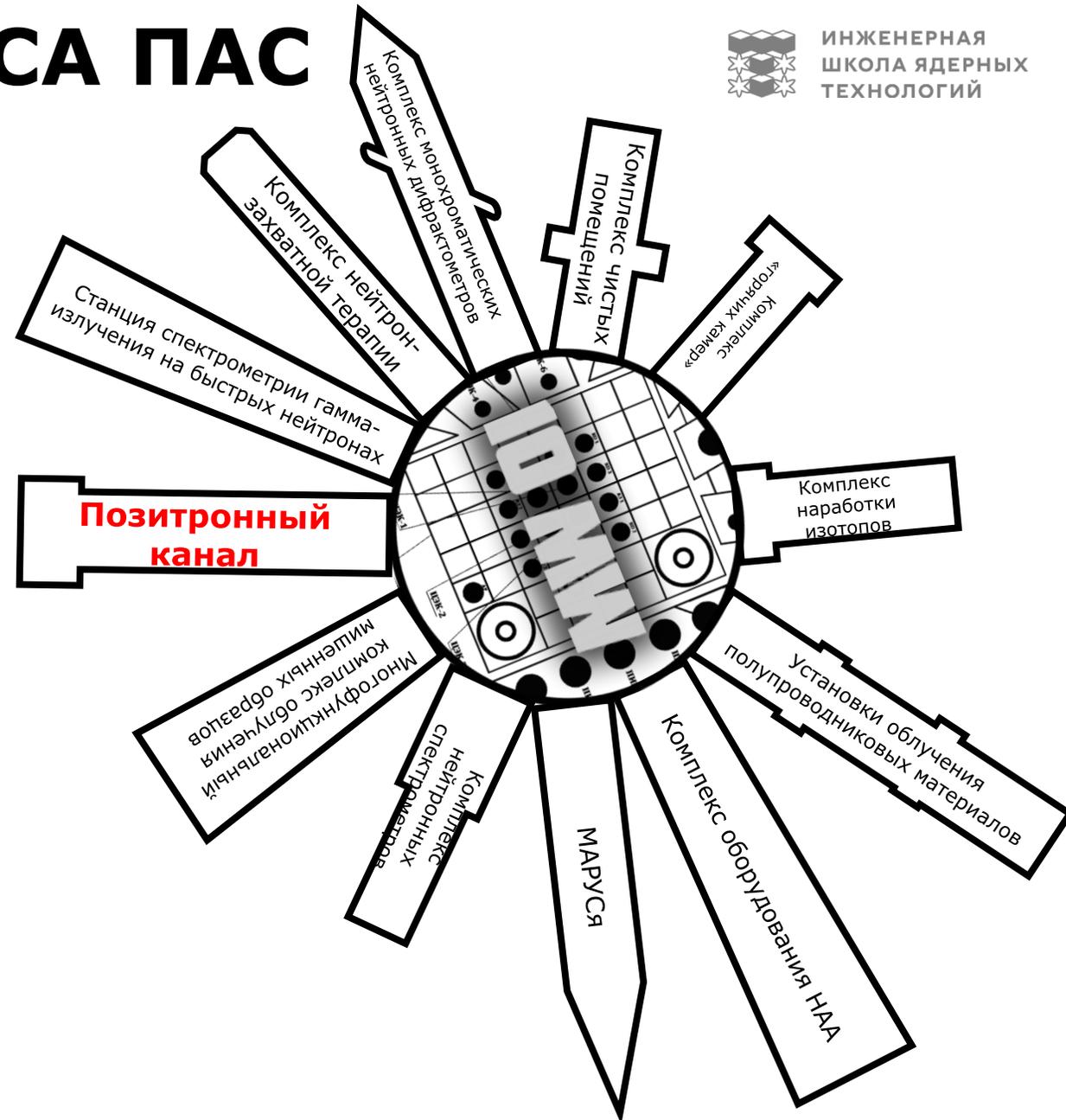


- Комплексный анализ временных корреляций параметров ДУАЛ, давления и температуры в процессах термического и водородного воздействия позволяет получить наиболее полные данные о сорбционных и десорбционных свойствах и внутренней структуре материалов.
- Установлено, что при синтезе ОУНТ встраиваются в частицы порошка гидрида магния, формируя зоны особой морфологии, которые выступают в качестве диффузионных путей.
- Установлено, что частицы МОКС MIL-101(Cr) внедряются в поверхность частиц порошка гидрида магния при синтезе, повышая сорбционные и десорбционные свойства за счет более развитой поверхности, при этом происходит измельчение порошка, что в совокупности приводит к образованию структуры «ядро-оболочка», создающей эффект спилловера.
- Идентификация центров захвата позитронов в данных *in situ* экспериментах требует дополнительных исследований параметров ДУАЛ для материалов, имеющих различные типы и концентрацию дефектов в режимах *ex situ* и *in situ*.
- Определение типа и концентрации дефектов в начальный и конечный момент времени, возможно, методом ВРАП, однако требуется разработка нового источника, либо разработка нового способа временной привязки.
- Возможности *in situ* анализа пористых материалов, особенно в газообразных средах, могут быть расширены за счет анализа вероятности трехфотонной аннигиляции орто-позитрония.

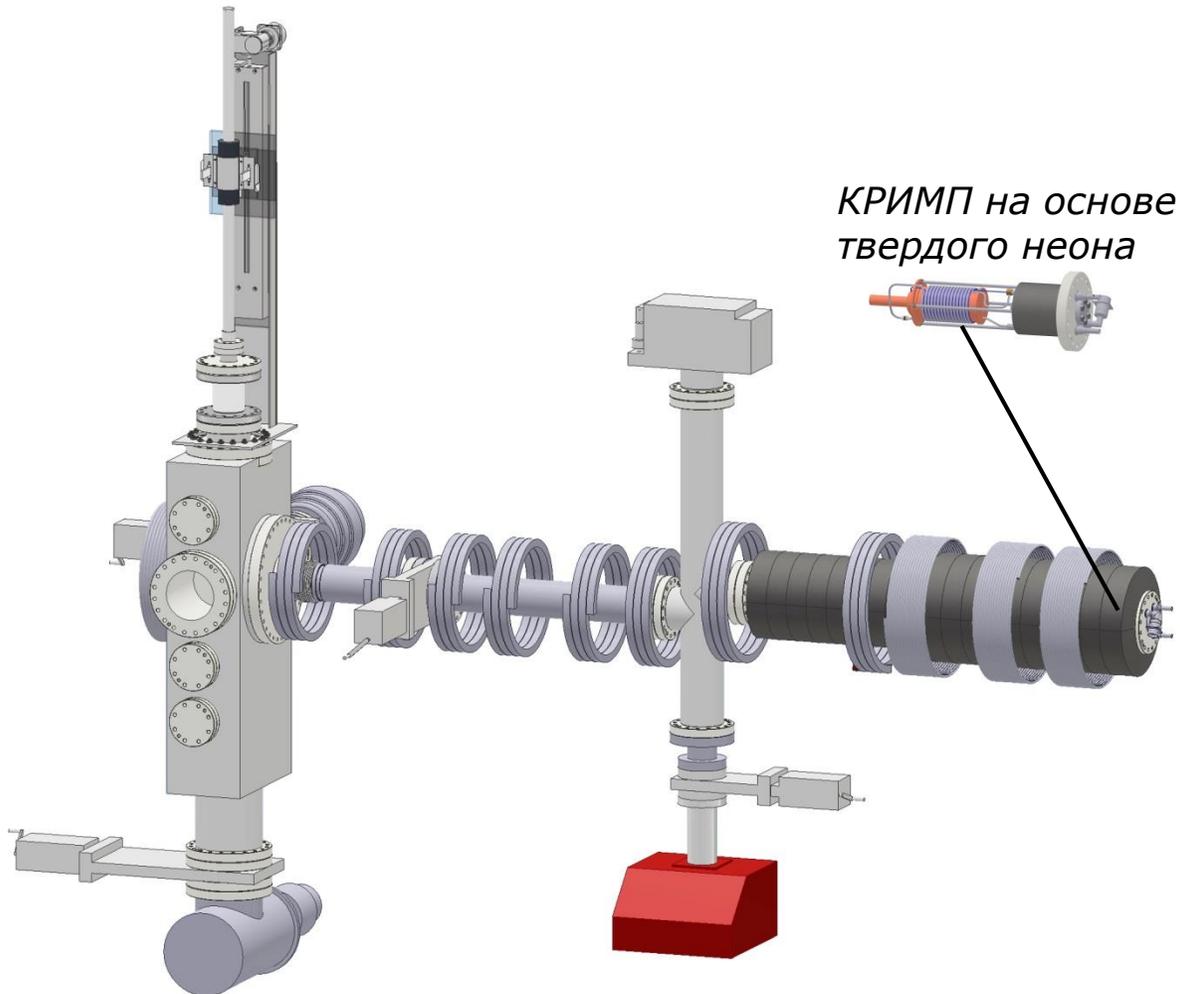
РАЗВИТИЕ КОМПЛЕКСА ПАС

Основные мероприятия 2023 – 2030 гг.

- ❑ Повышение эффективности регистрации аннигиляционного излучения (~ 1 минута на спектр), а также развитие способов и подходов анализа данных *in situ*;
- ❑ Развитие методик подготовки радиоизотопных источников для анализа ФГМ (точечные источники, источники для ВРАП);
- ❑ Разработка системы формирования пучков позитронов переменной энергии на основе криогенного источника медленных позитронов на базе ИРТ-Т;
- ❑ Повышение технических характеристик УГР (давление ~ 350 атм.), разработка системы металлгидридного компримирования водорода;
- ❑ Разработка способов повышения разрешения ВРАП (< 100 пс) за счет применения новых систем регистрации и подходов к временной привязки (кремниевые ФЭУ и тд.).



РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПУЧКОВ ПОЗИТРОНОВ ПЕРЕМЕННОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ КРИОГЕННОГО ИСТОЧНИКА МЕДЛЕННЫХ ПОЗИТРОНОВ НА БАЗЕ ИРТ-Т



- ❑ Повышение мощности ИРТ-Т до 10 МВт;
- ❑ Конверсия тепловых нейтронов на медной мишени $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$;
- ❑ Замедление быстрых позитронов в узле модератора на основе твердого неона;
- ❑ Формирование пучков позитронов переменной энергии от 0,1 до 30 кэВ;
- ❑ Высокая интенсивность нейтронного потока ИРТ-Т позволяет создать микрофокусный пучок с системой сканирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Разработан уникальный автоматизированный комплекс для анализа ФГМ методами позитронной аннигиляционной спектроскопии, в том числе *in situ* при термическом и водородном воздействии. Созданы алгоритмы, программное обеспечение, а также методики обработки результатов *in situ* ДУАЛ.
- Проведены *in situ* измерения ДУАЛ материалов накопителей водорода на основе магния (MgH_2 , MgH_{2-5} масс. % ОУНТ, MgH_{2-5} масс.% MIL-101(Cr) и МОКС MIL-101(Cr) при выдержке и нагреве в вакууме. Установлены механизмы повышения сорбционных и десорбционных свойств композитов MgH_{2-5} масс. % ОУНТ и MgH_{2-5} масс.% MIL-101(Cr);
- Развитие методов ПАС предполагает разработку новых высокоэффективных способов и подходов регистрации аннигиляционного излучения и временной привязки, что позволит повысить скорость набора спектров в режиме *in situ* и откроет возможность для анализа методом ВРАП;
- Разработка системы формирования пучков позитронов переменной энергии на основе криогенного источника медленных позитронов на базе ИРТ-Т за счет высокой интенсивности потока позволит анализировать структуру ФГМ на основе наноразмерных металлических мультислоев с высоким разрешением по глубине и возможностью сканирования поверхности.



ИНЖЕНЕРНАЯ
ШКОЛА ЯДЕРНЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Мы всегда открыты для сотрудничества и плодотворного взаимодействия

к.т.н., доцент ОЭФ ИЯТШ ТПУ
Лаптев Роман Сергеевич
laptevrs@tpu.ru