

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕЙТРОН-ДЕТЕКТИРУЮЩИХ УЛЬТРАТОНКИХ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.В. Сахаров*, П.Б. Басков*, И.В. Мосягина*, Н.Н. Фролов*,
И.И. Курбаткин**, Т.И. Муравьева**, Е.В. Торская**, О.В. Ивкина*,
М.А. Шарипова*

**ОАО Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, г. Москва*

***Институт проблем механики РАН им. А.Ю. Ишлинского, г. Москва*



Представлены результаты проблемно ориентированных исследований по разработке технологии химического низкотемпературного термодеструкционного модифицирования поверхности для получения инновационных материалов радиационной фотоники – радиационно-люминесцентных наноразмерных оксидных покрытий. Выявлены базисные структурные типы наноразмерных оксидных многокомпонентных покрытий, проведено их детальное исследование с использованием сканирующего зондового микроскопа, обнаружено формирование глобулярных структур в двухслойных покрытиях с поверхностным слоем оксида меди. Показаны основные закономерности структурообразования оксидных покрытий. Исследованы возможности применения химико-структурного модифицирования для заравнивания микро- и нанорельефа поверхности модифицируемого объекта. Определены модули упругости оксидных наноразмерных покрытий с учетом модели двухслойного тела.

Ключевые слова: радиационно-люминесцентные материалы, химико-структурная модификация, многокомпонентные оксиды, оксидные покрытия, карбоксилатный метод, термодеструкция карбоксилатов, нанорельеф покрытия, модуль упругости нанопленок.

Key words: radiation-luminescent materials, chemical-structural modification, multicomponent oxides, oxide coating, carboxylate method, carboxylate thermodecomposition, nanofilms modulus of elasticity.

ВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день большое количество прогрессивных материаловедческих направлений посвящены получению новых материалов, используемых в экстремальных условиях. Подавляющая часть разработок в данной области приходится на конструкционные материалы. Однако в развитии других направлений, например, материалы радиационной фотоники, детектирующие материалы, наблюдается определенная стагнация. Для детектирования высокоинтенсивных ионизирующих излучений в системах управления и защиты (СУЗ) ядерных реакторов тради-

© *В.В. Сахаров, П.Б. Басков, И.В. Мосягина, Н.Н. Фролов, И.И. Курбаткин, Т.И. Муравьева, Е.В. Торская, О.В. Ивкина, М.А. Шарипова, 2012*

ционно используются ионизационные камеры деления и газоразрядные счетчики на основе ^3He . К недостаткам первых относятся интенсивное «выгорание» рабочего материала, массивная конструкция, неселективность регистрации, отсутствие конструктивной вариативности (широкое применение нашли лишь трубчатые и пластинчатые разновидности камер деления). Сравнительно лучшими функциональными характеристиками обладают газоразрядные счетчики, однако в настоящее время в мире наблюдается дефицит ^3He , что практически в ближайшее время приведет к свертыванию производства высокочувствительных нейтронных счетчиков. Существует значительное количество научно-технических разработок в области создания детекторов на основе кристаллических радиационно-люминесцентных материалов для регистрации нейтронных потоков в активной зоне реактора, но практического внедрения такие системы на сегодняшний день не имеют. Другие радиационно-люминесцентные материалы (Li-6-силикатные волокна) нашли успешное применение для детектирования ряда радиоактивных излучений (портальные PUMA-панели), однако их применение ограничивается низкоинтенсивными потоками. При переходе к реакторным условиям (плотность потоков нейтронов до 10^{17} н/см²·с, гамма-излучение – до 10^4 Гр/с) важнейшим аспектом при конструировании материала становится не только его радиационная чувствительность, но и его радиационная стойкость.

Развиваемый нами подход к конструированию новых детектирующих материалов основан на объединении физических принципов эффективной регистрации ионизирующих излучений и возможностей химической технологии поверхностного модифицирования неорганических материалов. Базисными постулатами при таком подходе являются многокомпонентность, наномасштабирование и комбинаторность.

Многокомпонентность. Как показала практика, реализация принципа радиационно-индуцированной люминесценции при детектировании ионизирующих излучений является отдельной материаловедческой проблемой: необходимо не только правильно подобрать компонентный состав чувствительного материала, но и обеспечить оптимальные соотношения между активными добавками для повышения квантового выхода люминофора, предотвращения концентрационного тушения и т.д. Применяемая технология поверхностного химико-структурного модифицирования поверхности неорганических материалов позволяет получать радиационно-люминесцентные материалы в виде оксидных покрытий широкого компонентного состава и соотношения.

Наномасштабирование. Переход от микро- к наномасштабу синтезируемых объектов (пленочных покрытий) необходим для развития новых направлений функционализации материалов. Важнейшей проблемой применения Li-6-силикатных волокон в ядерных энергетических установках является сильнейшая деградация кварцевого материала под воздействием высокоинтенсивных ионизирующих излучений. Синтезируемые в процессе химико-структурного модифицирования оксидные покрытия являются в большинстве своем аморфными структурами, однако за счет минимизации объема радиационно-люминесцентного материала (толщина покрытия при однократном нанесении составляет не более 200 нм) «максимизируется» эффект поверхностной аннигиляции радиационно-индуцированных дефектов, что по сути обеспечивает радиационную стойкость радиационно-чувствительных элементов.

Комбинаторность. Этот принцип функционализации реализует «привилегии» химических технологий при конструировании важнейших неорганических материалов на микромасштабе, таких, например, как гетеропереходы в полупроводниках [1], среды с требуемым профилем показателя преломления в CVD-техноло-

гии химического парофазного осаждения [2] или градиентные линзы ионообменного синтеза [3, 4]. Технология химико-структурного модифицирования позволяет неоднократно повторять цикл «нанесение-термолиз», что обеспечивает кратное увеличение толщины покрытия и структурированность наносимых слоев. Этот фактор позволяет учитывать тип процессов радиационно-люминесцентного детектирования. Для конкретных детектирующих систем (U-235...Nd³⁺(Ce³⁺); Li-6...Nd³⁺(Ce³⁺) и т.д.) меняются условия протекания процессов возбуждения люминофора, что требует увеличения (уменьшения) толщины оксидного покрытия и структурированность слоев структур.

ТЕРМОДЕСТРУКЦИОННЫЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАТОНКИХ ПОКРЫТИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Химические методы получения пленок позволяют реализовать ряд преимуществ: возможность широкого варьирования составов, отсутствие необходимости использования сложного вакуумного оборудования, легкость технологической организации процессов и их масштабирования, контроль любого этапа технологического цикла, а также нанесение покрытий на материалы любой формы. Эксклюзивные возможности «карбоксилатного метода», рассмотренные в [5, 6], основаны на использовании растворов более пятидесяти карбоксилатов металлов для получения оксидных материалов непосредственно термодеструкцией пленкообразующих растворов. При этом реализуется ряд возможностей, недостижимых в альтернативных методах получения ультратонких покрытий.

К методическим особенностям технологических операций синтеза оксидных пленочных покрытий, использованным в настоящей работе, относятся

- нанесение пленкообразующего раствора целевого карбоксилата металла на поверхность подложки, которая может быть выполнена из кварцевого стекла, металлических сплавов, оптических волокон и капиллярно-волоконных элементов;
- термическое разложение жидкого карбоксилата металла на поверхности подложки в неокисляющей атмосфере. В некоторых случаях возможно применение процесса термического разложения в инертной среде.

Химико-структурная оксидная модификация поверхности, осуществляемая при термодеструкционном разложении карбоксилатов металлов, обеспечивает ряд технологических возможностей, необходимых при комбинаторном конструировании радиационно-люминесцентных оксидных покрытий:

- формирование оксидных слоев заданной толщины варьированием концентраций карбоксилатов, а также многократным повторением цикла «нанесение-термолиз»;
- формирование оксидных композиций заданного состава при использовании многокомпонентных смесей карбоксилатов на стадии нанесения их на модифицируемую поверхность;
- сборка функциональных оксидных покрытий при чередовании термодеструкции растворов карбоксилатов различных металлов (либо их смесей) в процессе повторения цикла «нанесение-термолиз».

Диапазон концентраций растворов карбоксилатов металлов, использованных для модифицирования, составлял 0,025–0,65 моль/л (в расчете на моль металла). Синтезированы нано- и микроуровневые слои оксидов SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Nd₂O₃, Li₂O, CeO₂, HfO₂ и ряда многокомпонентных фаз на их основе.

Методики исследования одно- и многокомпонентных слоев включали в себя микроструктурный спектрофотометрический анализ для определения структуры и толщины покрытия [7], анализ микро- и нанорельефа зондовым сканирующим

микроскопом, проведение испытаний для определения модуля упругости на испытательном комплексе NanoTest-600.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПУТИ ОБЪЕМНОГО И ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

При осуществлении термодеструкции карбоксилатов металлов фазообразование оксидных структур может протекать по нескольким альтернативным направлениям. Ранее была выведена типология получаемой микроструктуры поверхности кварцевого стекла [5]. Согласно данной типологии, наблюдается широкий спектр морфологий: от хлопьевидных торосообразных объемных структур (рис.1а), до высокоадгезионных плотных слоев (рис.1б) и промежуточных псевдоэвтектических двухфазных покрытий (рис.1г).

При термолизе карбоксилата кремния на поверхности тугоплавких подложек из кварцевого стекла возможно образование рыхлых аморфных слоев диоксида кремния (рис.1а). Подобное протекание процесса объясняется объемным зародышеобразованием диоксида кремния вблизи поверхности и в приповерхностном слое подложки кварцевого стекла. В результате оксидное покрытие имеет крайне низкую адгезию к подложке.

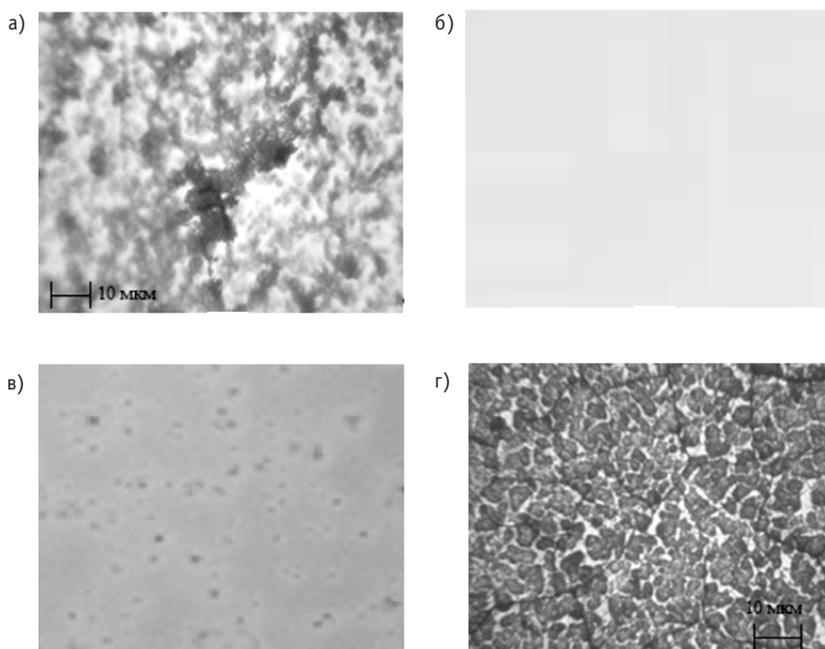


Рис. 1. Морфология наноуровневых термодеструкционных оксидных слоев на поверхности кварцевого стекла (x400), синтезированных из ВИК-карбоксилатов: а) – кремния; б) – циркония; в) – кремния и циркония (1:3); г) – кремния, лития и циркония (1:1:1)

Для получения более полной информации о формируемых структурах были проведены исследования морфологии различных типов поверхности на зондовом сканирующем микроскопе для образцов, изготовленных с использованием подложек из кварцевого стекла и металлических подложек из стали 12Х18Н10Т. Процесс исследования включал в себя следующие этапы: очистка поверхности от грязи и статического электричества; сканирование участка $30 \times 30 \text{ мкм}^2$; проведение секущей и определение рельефа поверхности пленки. Затем определялось место для наночастицы размером $1,5 \times 1,5 \text{ мкм}^2$, проводилась секущая и исследовался

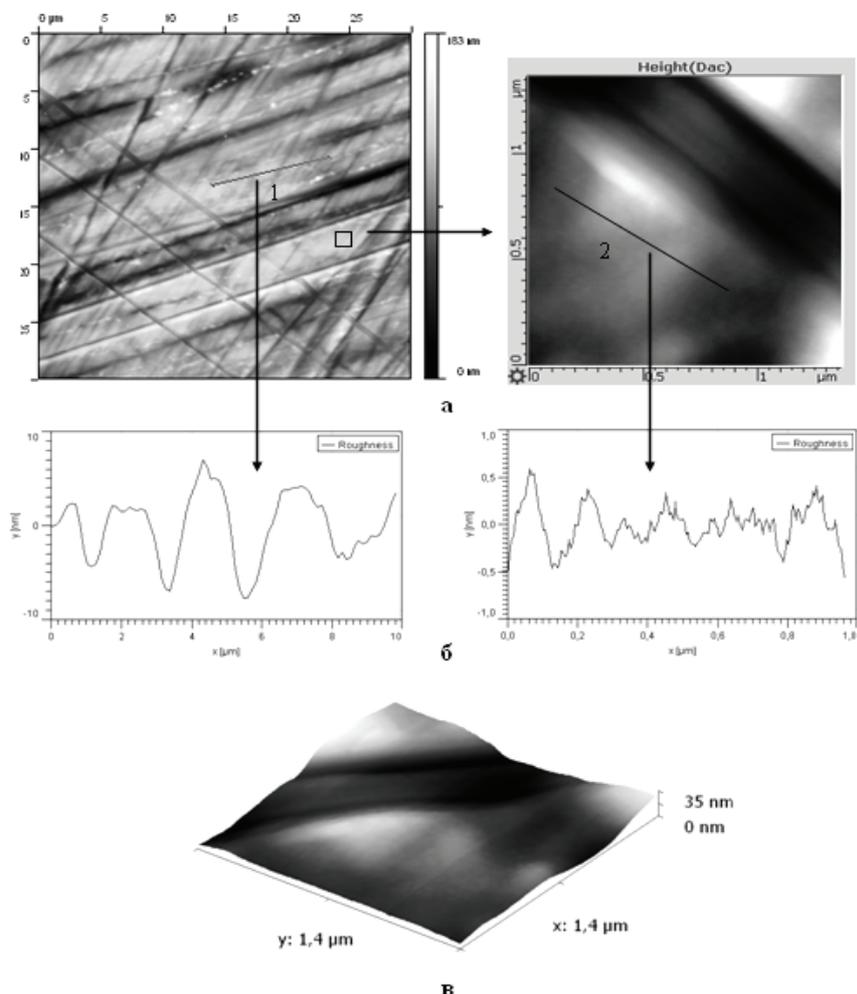


Рис. 2. Морфология поверхности и шероховатость образца Zr+Y (95:5) на металлической подложке: а) – исследование поверхности в микро- и нанодиапазонах; б) – профилограммы в микро- и нанодиапазонах, в) – 3D-поверхность в нанодиапазоне

нанорельеф. Данная методология исследования обусловлена необходимостью исключить из рассмотрения собственный рельеф подложки, играющий для образцов на металле ключевую роль в формировании рельефа поверхности. Результаты в целом подтвердили предложенную классификацию. Для покрытий, нанесенных на кварцевую подложку, обнаружены высокоадгезионные плотные слои (рис. 2) и псевдоэвтектические двухфазные покрытия (рис. 3); показано, что трещины проникают вглубь на всю толщину покрытия. Выявлена глобулярная морфология покрытия, возникающая в отдельных случаях формирования двухслойных покрытий.

Псевдоэвтектические двухфазные покрытия были получены на кварцевых подложках при толщинах порядка 200 нм, в то время как аналогичные составы при толщине покрытия порядка 100 нм приводят к образованию плотных высокоадгезионных покрытий. Для металлических подложек образования такырообразных структур, присущих двухфазным псевдоэвтектическим структурам, происходит при толщинах покрытия свыше 350 нм. На рисунке 3 приведена поверхность покрытия из диоксида циркония на кварцевой подложке толщиной порядка 150 нм.

Пятым выявленным типом поверхностной морфологии является глобулярная морфология, возникающая при формировании двухслойных покрытий оксид цир-

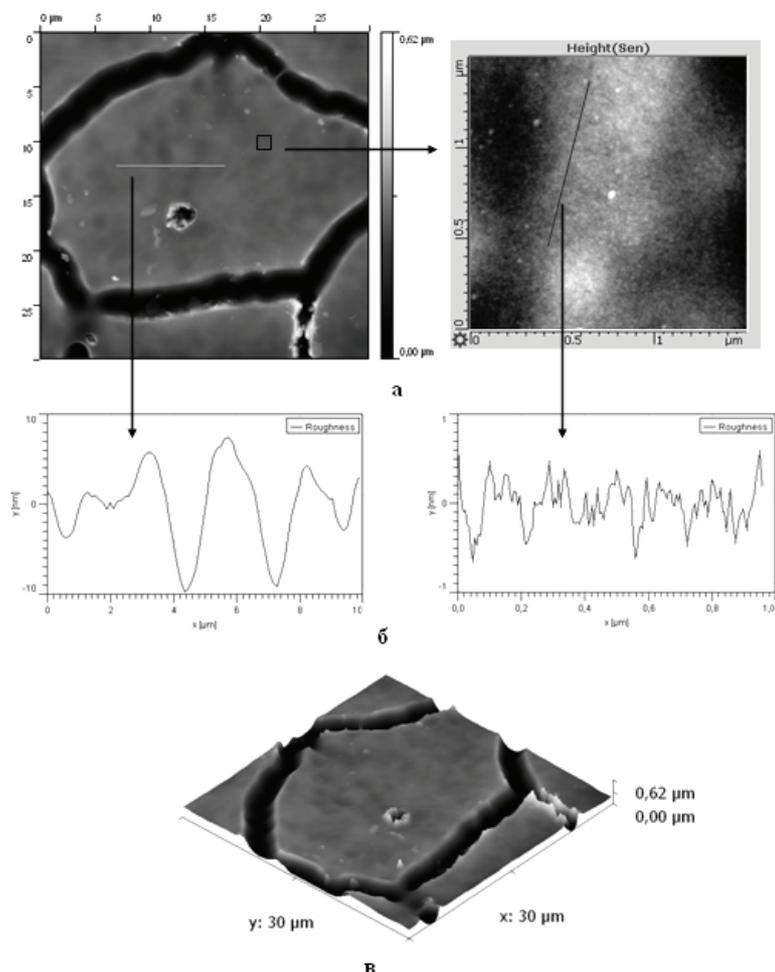


Рис. 3. Морфология поверхности и шероховатость образца Zr на кварцевой подложке: а) – исследование поверхности в микро- и нанодиапазонах; б) – профилограммы в микро- и нанодиапазонах, в) – 3D-поверхность в нанодиапазоне

кония – оксид меди (рис. 4) и оксид алюминия – оксид меди (полученная структура аналогична приведенной на рис. 4), слой оксида меди является первичным. Данный феномен объясняется, по всей видимости, теми же механизмами, что приводят к образованию глобулярных структур в разбавленных полимерных. Диаметр глобул составляет 50–100 нм в плоскости подложки, однако в направлении Z характерный размер на порядок меньше и не превышает 10 нм. Образование глобулярной структуры наблюдается только при послойном нанесении оксидных покрытий. Был проведен ряд экспериментов по нанесению многокомпонентного покрытия с различными процентными содержаниями меди и циркония (в процентах по содержанию атомов металла): 5:95; 25:75; 50:50, во всех рассмотренных случаях образования глобулярной структуры не наблюдалось, были получены плотные высокоадгезионные покрытия. Также глобулярная структура не наблюдается в случае формирования однослойных покрытий оксида меди.

Характеристики рельефа исследованных покрытий на микро- и наномасштабе приведены в табл. 1. Независимо от материала подложки покрытия обладают малой собственной шероховатостью и хорошими оптическими характеристиками.

Альтернативный путь поверхностного фазообразования наблюдается для тер-

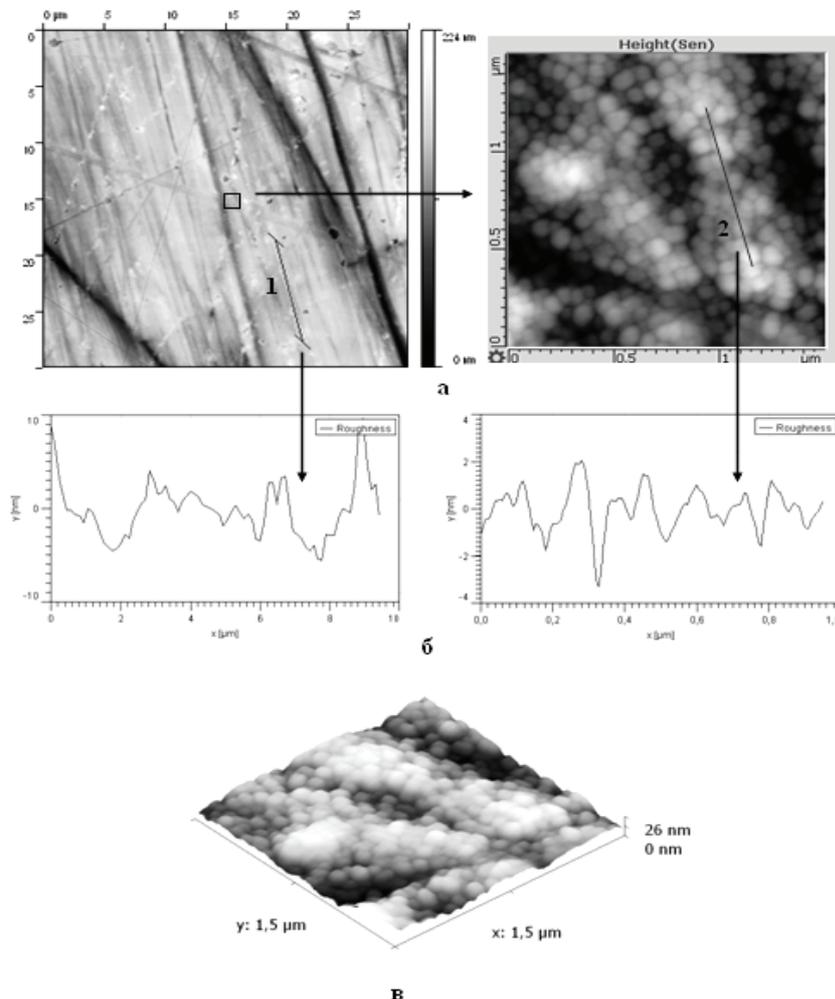


Рис. 4. Морфология поверхности и шероховатость двухслойного образца слой Zr + слой Cu на металлической подложке: а) – исследование поверхности в микро- и нанодиапазонах; б) – профилограммы в микро- и нанодиапазонах; в) – 3D-поверхность в нанодиапазоне

модеструкционных процессов пиролиза растворов ВИК-циркония с образованием диоксида циркония (рис. 1б), а также наноразмерных слоев Al_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 и других оксидов редкоземельных элементов. Структура прозрачных слоев однородна, плотно сцеплена с поверхностью подложки из кварцевого стекла.

Сохранение сплошности адгезионных слоев является важным фактором эксплуатационного ресурса покрытий. Особенно критичным может быть различие термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) подложки и оксидного покрытия. Аномально низкие значения ТКЛР кварцевых стекол $(3-5) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ при относительно высоких ТКЛР оксидов значительно осложняют наноразмерное модифицирование их поверхности термодеструкционным методом. К технологическим факторам, влияющим на нарушение сплошности покрытий, относятся повышение температуры термолиза и повторные циклы термообработки. При этом существенное значение имеет размер Z первичного оксидного слоя. При Z менее 100–200 нм однородность покрытия, как правило, сохраняется независимо от его состава.

Таблица 1

Характеристики нанорельефа исследуемых оксидных покрытий

Состав покрытия	Площадь сканирования 30 × 30 мкм ²		Площадь сканирования 1.5 × 1.5 мкм ²	
	R_a , нм	R_{max} , нм	R_a , нм	R_{max} , нм
Zr+Cu (95:5)	4.40	22.3	0.36	2.42
Zr+Cu (75:25)	3.30	34.6	0.12	0.68
Zr+Cu (50:50)	5.00	22.7	0.34	2.14
Zr+Y(95:5)	2.90	14.7	0.16	1.14
Al	1.70	10.5	0.49	3.54
Слой Zr + слой Cu	2.20	15.20	0.68	5.34
Слой Al + слой Cu	2.80	17.10	1.12	6.99
Слой Al + слой Cu	1.40	9.80	1.33	8.28
Подложка без покрытия	0.70	4.00	0.22	1.04

ОРГАНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА НАНОУРОВНЕВЫХ ТЕРМОДЕСТРУКЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ВЫСОКОГО ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Эффективная реализация процессов радиационно-индуцированной люминесценции неразрывно связана с необходимостью получения чувствительных покрытий высокого оптического качества. При этом важным аспектом является не только качество синтезируемых оксидных покрытий, но и влияние на их рельеф собственной морфологии подложки. Приведенные данные по малой собственной шероховатости получаемых покрытий в сочетании с жидкофазной основой технологии химико-структурной модификации дают основание для проведения экспериментов по выравниванию рельефа подложек с существенной исходной шероховатостью R_a вплоть до $R_a = 1$.

Для изучения «эффекта выравнивания» были изготовлены образцы с покрытиями на основе оксида циркония и многокомпонентной композиции оксидов циркония-лития-неодима (нанесение осуществлялось в три слоя, чтобы создать по-

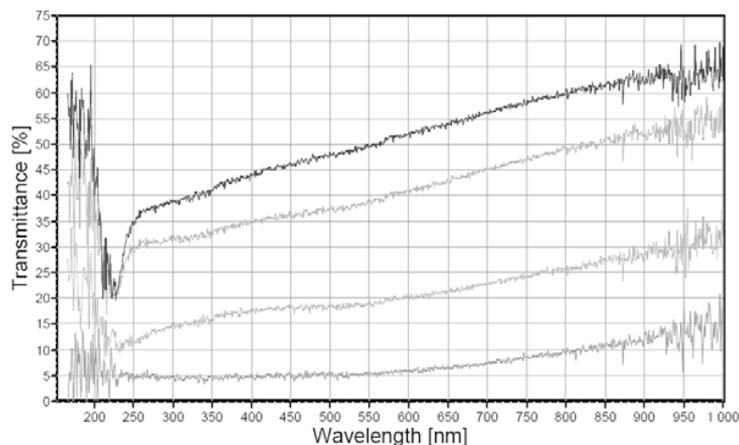


Рис. 5. Светопропускание кварцевого стекла до (1) и после (2–4) оксидного нанорельефного модифицирования: исходная шероховатость шлифованной поверхности $R_a = 0,63$

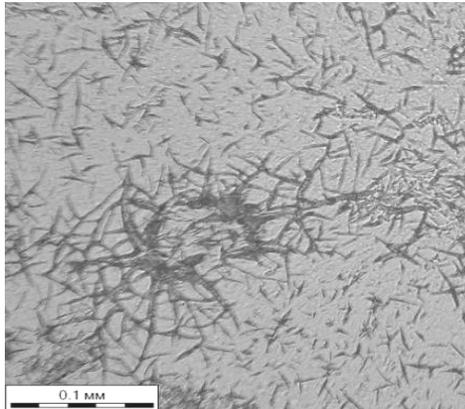


Рис. 6. Поверхность кварцевых образцов с исходной шероховатостью $R_a = 0,63$ и покрытием из оксидов Zr-Li-Nb (6:3:1) в отраженном свете

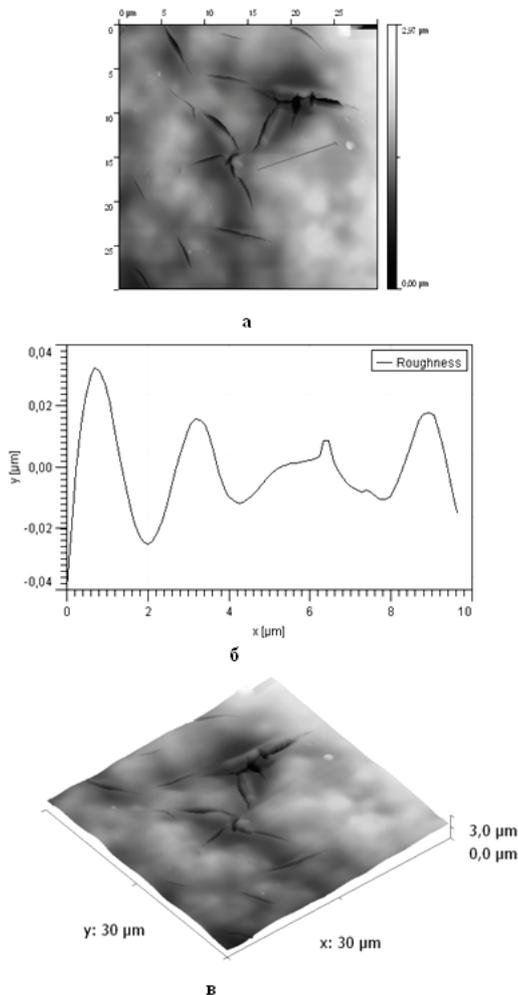


Рис. 7. Морфология поверхности и шероховатость образца а – № 155 Zr-Li-Nb (6:3:1) в исходном состоянии: а) – исследование поверхности в микро- и нанодиапазонах; б) – профилограммы в микро- и нанодиапазонах; в) – 3D-поверхность в нанодиапазоне

крытие с толщиной, сопоставимой с величиной шероховатости) на подложках с исходной шероховатостью $R_a = 0,63$, после чего проведены спектрофотометрические исследования полученных образцов, а также изучение поверхности на оптическом и сканирующем зондовом микроскопах.

Для шлифованного кварцевого стекла, поверхностно-модифицированного (трехкратно) оксидцирконий-иттриевой композицией, зеркальная составляющая прямого светопропускания в широком спектральном диапазоне многократно увеличивается (рис. 5). Выравнивание поверхностного рельефа выгодно отличает химико-структурную модификацию от физических методов нанесения покрытий, которые, как правило, копируют (наследуют) поверхностную структуру подложки.

Морфология поверхности после модифицирования исследована методом оптической микроскопии (рис. 6) и сканирующей зондовой микроскопии (рис. 7). На поверхности покрытия наблюдаются множественные дефекты в виде трещин, что является предсказуемым с точки зрения введенной типологии морфологических структур поверхности, и обусловлено его большой толщиной (свыше 600 нм) и разницей ТКЛР подложки и покрытия, приводящих к разрыву покрытия при остывании подложки. При проведении подобных экспериментов на подложках с большим ТКЛР, чем у кварцевого стекла, можно ожидать получения малодефектной или бездефектной структуры с светопропусканием, близким к стопроцентному во всей видимой области спектра, поскольку степень заравнивания рельефа достаточно велика.

ОЦЕНКА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЛЬТРАТОНКИХ РАДИАЦИОННО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В связи с выдвинутыми предположениями о причинах растрескивания покрытий и возможных путях нивелирования данного эффекта проведены исследования модуля упругости формируемых покрытий

Проведены испытания образцов на подложках из кварцевого стекла КУ-1 с покрытиями на основе оксидов циркония, алюминия, кремния, неодима и многокомпонентными покрытиями оксидов циркония-лития (2:1), циркония-иттрия (95:5), циркония-кремния (3:1), циркония-лития-неодима (6:3:1), а также испытана подложка без покрытия.

Измерение модуля упругости ультратонких твердых покрытий проводилось с помощью измерительного комплекса NanoTest 600 (Micro Materials Ltd., Англия). Прибор снабжен алмазным конусом, который имеет скругленную вершину, что позволяет провести испытание материала без его разрушения (в упругом диапазоне). На основании кривых «нагружение-разгрузка» получены механические свойства покрытия и подложек исследуемых материалов.

Эксперимент на приборе NanoTest 600 проводили по следующей методике. Исследуемый образец закреплялся на подложке при помощи клея и подводился к индентору. Индентирование образца проводилось в 10-ти точках с интервалом 30 мкм. Нагрузка увеличивалась с постоянной скоростью до достижения заданной максимальной нагрузки. Скорость индентирования менялась в соответствии с величиной максимальной нагрузки из расчета, что цикл нагрузки должен занимать 20 с. Затем максимальная нагрузка фиксировалась на пять секунд, и определялся так называемый «крип»-эффект, т.е. при фиксированной (постоянной) нагрузке происходило дальнейшее увеличение глубины индентирования. Разгрузка проводилась с той же скоростью, что и нагружение.

В экспериментах применялся конический индентор с углом при вершине 60° и радиусом закругления 10 мкм. Индентирование проводилось в режиме контролируемой нагрузки с преднагрузкой 0,1 мН. Снимались зависимости нагрузка-глубина индентирования на стадиях нагрузки и разгрузки.

Таблица 2

Результаты индентирования и расчета механических свойств покрытий (подложка – кварц)

№ образца	Состав оксидного покрытия	Максимальное внедрение (нм)	Максимальная нагрузка (мН)	Твердость (ГПа)	Модуль упругости (ГПа) (по Герцу)	Модуль упругости (ГПа) по модели двухслойного тела
1	Без покрытия	79,97612	10,001	4,518443	101,7291	
2	Zr	59,974787	10,001	6,222429	153,3643	199,36871
3	Zr-Y	67,39954	10,001	5,638944	130,4092	175,29315
4	Zr-Si (3:1)	63,78366	10,001	6,142187	138,1753	230,23543
5	Si	68,33947	10,001	5,630204	126,7802	171,46553
6	Al	70,29951	10,001	4,495416	128,5883	201,92130
7	Zr-Li (2:1)	71,35308	10,001	4,129502	131,5306	159,11389
8	Nd	76,2398	10,001	4,04323	115,5419	147,73455

Проведено испытание восьми образцов. Их характеристики представлены в табл. 2. На рисунках 8 и 9 изображены зависимости «нагрузка-разгрузка» для образцов с покрытием оксидом циркония-лития (рис. 8) и оксидом кремния (рис. 9). Кривые «нагрузка-разгрузка» для других покрытий аналогичны одной из двух вышеуказанных кривых.

Программное обеспечение измерительного комплекса NanoTest 600 включает в себя модули для расчета микротвердости и модуля упругости для однородных материалов. Для определения модуля упругости в случае конического индентора с фиксированным радиусом закругления основой является задача Герца, связывающая нагрузку, внедрение и механические свойства конуса и образца.

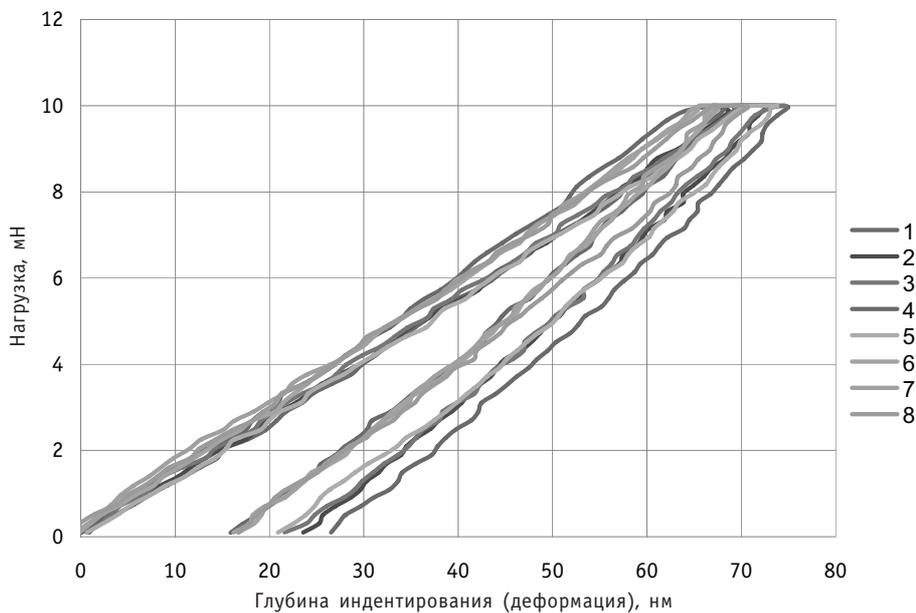


Рис. 8. Диаграмма нагружения-разгружения для образца с покрытием многокомпонентным составом Zr-Li (2:1) и восьми испытаний

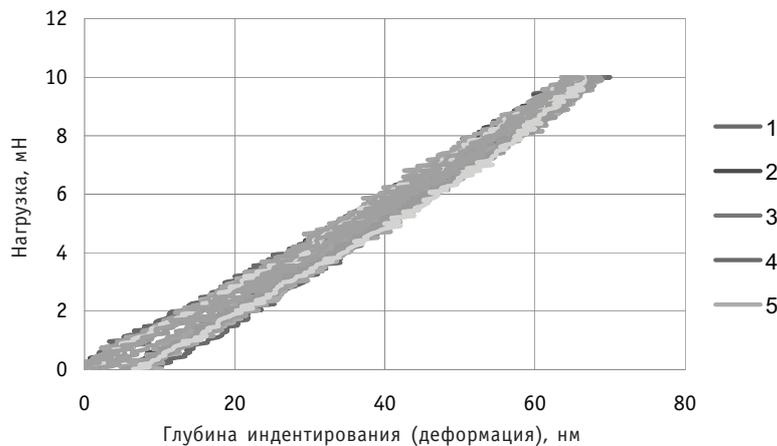


Рис. 9. Диаграмма нагружения-разгружения для образца с покрытием оксида кремния и десяти испытаний

Механические свойства характеризуются приведенным модулем упругости E_r :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}. \quad (1)$$

Здесь индексы s и i относятся к исследуемому материалу и материалу индентора соответственно. Свойства индентора определены производителем измерительного комплекса: модуль упругости $E_i = 1200$ ГПа и коэффициент Пуассона $\nu_i = 0.2$. Коэффициент Пуассона кварца полагался $\nu_s = 0.17$ (табличное значение).

Приведенный модуль упругости, в который входит и неизвестное значение E_s , определяется из соотношения

$$E_r = \frac{3}{4} P \sqrt{\frac{1}{R\delta^3}}, \quad (2)$$

где P – нагрузка (от 0 до 0.01Н); R – радиус закругления конуса (10мкм); δ – внедрение. Твердость рассчитывается по методу Оливера-Фарра.

Следует отметить, что модуль упругости кварца в данном случае существенно превышает табличное значение, равное 70 ГПа. Для дальнейших расчетов было принято среднее значение $E_s = 101.73$ ГПа.

Результаты индентирования для кварца без покрытия позволяют сделать вывод, что в выбранном диапазоне нагрузок пластической деформации материала не происходит (кривые нагрузки и разгрузки совпадают с точностью до погрешности эксперимента). Предполагается, что материал покрытия тверже, поэтому пластическая деформация покрытия тем более маловероятна. Результаты испытаний образцов с покрытиями на основе оксидов циркония, циркония-иттрия, циркония-кремния и кремния подтверждают эту гипотезу, и могут быть использованы для определения модуля упругости покрытия с высокой степенью точности. В то же время при индентировании образцов с покрытиями на основе оксидов алюминия, неодима, циркония-лития, циркония-лития-неодима наблюдалось заметное несовпадение кривых нагрузки и разгрузки (гистерезисные явления). Они могут быть обусловлены наличием в структуре покрытия дефектов либо мягких составляющих, подверженных пластической деформации даже при данных щадящих условиях нагружения, либо дефектов на границе раздела покрытия с подложкой и микроразрушением этой области исследуемого образца.

Данные факторы приводят к дополнительной погрешности при определении модуля упругости образцов с покрытиями на основе оксидов алюминия, неодима, циркония-лития, которая может достигать 15–20%, а результаты, полученные для образца с покрытием на основе оксидов циркония-лития-неодима, следует признать неприемлемыми для использования в расчетах.

В таблицу 2 сведены данные по определению модуля упругости и твердости покрытия (средние значения для 10-ти экспериментов по каждому покрытию).

При этом следует отметить, что твердость в данном случае является интегральной характеристикой, определяемой с помощью программного обеспечения комплекса «Нанотест» в предположении, что тестируемый материал однороден, т.е. этот результат является неточным и может быть использован только для сравнения покрытий между собой. При этом необходимо принимать во внимание толщину покрытия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показывают возможность создания новых функциональных материалов радиационной фотоники в виде ультратонких многокомпонентных оксидных покрытий технологией химико-структурного низкотемператур-

ного модифицирования неорганических поверхностей. основополагающими принципами получения радиационно-люминесцентных оксидных покрытий являются многокомпонентность, наномасштабирование и комбинаторность.

Рассмотрены основные типы морфологии химико-структурного модифицирования поверхностей, проведен анализ нанорельефа и шероховатости методом сканирующей зондовой микроскопии. Выявлены технологические закономерности образования наноуровневых оксидных слоев, которые позволяют получать функциональные покрытия, пригодные для применения в качестве оптических сред, радиационно-люминесцентных элементов систем детектирования и др. Проведены исследования заравнивания рельефа поверхности с исходной шероховатостью $R_a = 0,63$, исследован комплекс характеристик покрытий – оптическое качество в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне спектра, морфология и нанорельеф поверхности. Исследованы модули упругости различных одно- и многокомпонентных покрытий методом наноиндентирования с коррекцией результатов согласно модели двухслойного тела. На основании полученных результатов проведенных комплексных теоретических и экспериментальных исследований можно сделать вывод о перспективности применения технологии химико-структурной низкотемпературной модификации поверхности для получения новых функциональных материалов различного целевого назначения.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и Российского фонда фундаментальных исследований (12-08-01171).

Литература

1. *Иевлев В.М., Миттова И.Я., Самсонов А.А., Томина Е.В., Кашкаров В.М.* Каталитический эффект нанослоя композита (V_2O_5+PbO) в процессе термоокислительного окисления кристалла InP // Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 417. – № 4. – С. 497-501.
2. *Никоноров Н.В., Сидоров А.И.* Материалы и технологии волоконной оптики: специальные оптические волокна: Учебное пособие. – СПб.: ГУИТМО, 2009. – 135 с.
3. *Ильин В.Г., Карапетян Г.О., Ремизов Н.В., Петровский Г.Т., Полянский М.Н.* Оптика градиентов// Успехи научной фотографии. – 1985. – Т. 23. – С. 106-121.
4. *Голованов В.Ф., Лисицкий И.С., Сахаров В.В.* Градиентные оптические среды для ИК-области// Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 3. – С. 107-111.
5. *Холькин А.И., Патрушева Т.Н.* Экстракционно-пиролитический метод: получение функциональных оксидных материалов. – М.: КомКнига, 2006. – 288 с.
6. *Патрушева Т.Н.* Растворные пленочные технологии: Учебное пособие. – Красноярск, 2002. – 140 с.
7. *Сахаров В.В., Басков П.Б., Фролов Н.Н., Мосягина И.В.* Волоконно-оптическая отражательная спектрофотометрия наноразмерных оксидных слоев// Наноинженерия. – 2012. – № 2(8). – С. 35-40.

Поступила в редакцию 2.10.2012

УДК 621.039.534

Effect of Pre-Treatment on the Oxidation Rate Steel in the Lead-Bismuth Coolant \P.N. Martynov, K.D. Ivanov, O.V. Lavrova, S.-A.S. Niasov, V.M. Shelemetev, V.V. Ulyanov, R.P. Sadovnichy, A.S. Fomin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 8 pages, 6 illustrations. – References, 82 titles.

Comparative tests on the oxidation of the samples austenitic stainless steel (18% Cr and 8% Ni) as received and after mechanical polishing in gases (technical argon and water vapor) and the coolant Pb-Bi. By conducting metallophysical studies have shown that mechanical polishing significantly reduces the rate of oxidation of the sample surface. This effect is particularly noticeable in the oxidation of steel in heavy coolant.

УДК 621.039.53

Chemical Synthesis of Neutron-Detecting Ultrathin Optical Materials \V.V. Sakharov, P.B. Baskov, I.V. Mosyagina, N.N. Frolov, I.I. Kurbatkin, T.I. Muravyeva, E.V. Torskaya, O.V. Ivkina, M.A. Sharipova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 13 pages, 2 tables, 9 illustrations. – References, 7 titles.

The results of problem-oriented research on innovative low-temperature chemical thermodecompositional surface modification technology for new radiation photonics materials (radiation fluorescent nanolayer oxide coatings) development are shown. Basic nanoscale multicomponent oxide coatings structural types are determined and carefully studied using an atomic force microscope. The formation of globular structures in the two-layer coating with copper oxide surface layer is revealed. The main principles of oxide coatings structure formation are given. The ability of chemical-structural modification technology for modified objects surface micro and nano-relief smoothening is found. The elastic moduli of nanoscale oxide coatings are obtained using the two-layer body model.

УДК 621.039.7

Researches of Crystallization Processes under Hardening of Clamp Material Based on the Magnesium Oxide \V.J. Suhonosov, V.A. Chernov, N.J. Bogdanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 9 pages, 2 tables, 7 illustrations. – References, 5 titles.

Experimental researches of crystallization processes under hardening of clamp material received by mixing liquid alumophosphate binding with magnesium oxide powder are conducted. It is shown that a primary stage of structurization of a clamp material is the structure of amorphous particles of magnesium hydroxide. The crystal structure of hard material is formed in an amorphous phase. The process of crystal phases accumulation is shown.

The investigated clamp materia is a porous material. The amorphous porous structure is penetrated by the crystal structure, including both separate crystals, and congestions of spatial crystal structures.

УДК 621.039.586

Radiation Accidents Analysis with the use of Anthropomorphic Voxel Phantom \D.N. Moiseenko, Yu.A. Kurachenko; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2012. – 10 pages, 9 tables, 3 illustrations. – References, 10 titles.

In the paper, the new approach using the anthropomorphic voxel phantom for dose reconstruction at radiation accidents is proposed. This approach permits to differentiate correctly the tissue or organ doses for victims of accidents, and allows not only specifying the epicrisis, but has also obvious prognostic value. As an example, three severe radiation accidents of the recent past are chosen. Calculated data for these accidents are, as a whole, in good agreement with these ones received by the world community. In cases of doses discrepancy with reference data, the possible reasons of divergences are offered.