

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ОТДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ РАН**

УДК 538.9

№ госрегистрации
01201171859

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора Института
доктор физико-математических наук

_____ Э.А. Коптелов

«18» сентября 2012 г.

О Т Ч Е Т

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

Исследования структуры и динамики наносистем и материалов на Нейтронном комплексе импульсных источников испарительного типа

ИЯИ РАН

Шифр заявки: 2011-1.8-518-003-135

Государственный контракт от 12 мая 2011 г. № 16.518.11.7021

Этап № 4:

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ

Руководитель НИР: Зам. директора ИЯИ РАН, д.ф.-м.н. Э.А. Коптелов
Москва 2012

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы,
зам. директора ИЯИ РАН

д.ф.-м.н. _____ Э.А.Коптелов
18 сентября 2012 г. (раздел 1-4, заключение)

Исполнители темы:
Заведующий сектором
д.ф.-м.н.

_____ Н.М.Соболевский
18 сентября 2012 г. (раздел введение)

Заведующий сектором
к.ф.-м.н.

_____ Р.А.Садыков
18 сентября 2012 г. (раздел 1-4, заключение)

Старший научный сотрудник
к.ф.-м.н.

_____ Е.С.Клементьев
18 сентября 2012 г. (раздел 1-4, заключение)

Старший научный сотрудник
к.ф.-м.н.

_____ А.Г. Гаврилюк
18 сентября 2012 г. (раздел 4, заключение)

Ведущий научный сотрудник
к.ф.-м.н.

_____ С.Ф.Сидоркин
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Научный сотрудник

_____ А.А.Алексеев
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Младший научный сотрудник

_____ В.С.Литвин
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Младший научный сотрудник

_____ О.В. Андреева
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Стажер-исследователь НОЦ

_____ С.Н.Аксенов
18 сентября 2012 г. (раздел 1-3)

Стажер-исследователь НОЦ

_____ А.А. Белянов
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Стажер-исследователь НОЦ

_____ И.С. Мологин
18 сентября 2012 г. (раздел 2)

Лаборант НОЦ	_____	А.А. Столяров (раздел 2)
	18 сентября 2012 г.	
Лаборант НОЦ	_____	Ю.А. Давыдова (раздел 2)
	18 сентября 2012 г.	
Нормоконтролер	_____	О.Н.Смирнова (раздел 3)
	18 сентября 2012 г.	

РЕФЕРАТ

Отчет на 124 стр., 4 ч., 62 рис., 13 источников, 1 таблица

Исследования структуры и динамики наносистем и материалов на Нейтронном комплексе импульсных источников испарительного типа ИЯИ РАН

Перечень ключевых слов: нейтронное рассеяние, наносистемы и материалы, дифракция нейтронов, рентгеновская дифракция, нейтронная спектроскопия, камера высокого давления, импульсные источники нейтронов, конструкционные материалы, высокотвердые сплавы, нанотрубки, каркасно-нанокластерные бориды, углеволокно, высокотемпературные сверхпроводники, эластомеры.

Объектами исследования и разработки в данной работе являются наносистемы и наноматериалы, твердые сплавы, функциональные материалы, в том числе каркасно-нанокластерные бориды, композиты из углеродных волокон, карбид кремния, высокотемпературные сверхпроводники нового поколения и родственные им соединения, моносилиципы переходных металлов, сложные оксиды, кобальтиты.

Целью данной работы является получение новых знаний и результатов в области структурных и динамических свойств наносистем и наноматериалов, исследование наносистем и материалов методом рассеяния тепловых и эпитепловых нейтронов, рентгеновской дифракции, обеспечение научно-исследовательских работ, проводимых организациями Российской Федерации, с предоставлением им возможности использования методов научных исследований, разработанных или освоенных для уникальной установки – Нейтронного комплекса ИЯИ РАН.

Метод проведения работы: настоящая работа была выполнена при использовании нейтронных методик исследования конденсированных сред в сочетании с комплементарными рентгеновскими методами. Использовались нейтронная

дифракция, нейтронная спектроскопия, рентгеновская дифракция, Мессбауэровская спектроскопия.

Результаты работы:

На Нейтронном комплексе ИЯИ РАН, прочих нейтронных источниках, на рентгеновских дифрактометрах в ИЯИ РАН, на Мёссбауэровском спектрометре в ИЯИ РАН были исследованы структурные и динамические свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя твердые сплавы с нановключениями, каркасно-кластерные бориды с высокими термоэлектрическими свойствами, высокотемпературные сверхпроводники нового поколения и родственные им системы, сложные оксиды на основе переходных металлов, композитные материалы на основе углеволокна для авиакосмических приложений, система углерод-кремний с высокими механическими качествами и химической стойкостью. Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, предназначенной для нейтронной спектроскопии и нейтронной дифракции. В ходе работ по реализации задач этапа было привлечено в исследования по тематике Госконтракта несколько студентов и аспирантов.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: все нейтронные установки Нейтронного комплекса ИЯИ РАН основаны на методике регистрации нейтронов по времени пролета. Особенности источника являются относительно жесткий нейтронный спектр и возможность вариации длительности импульса. Важной для повышения эффективности измерений особенностью рентгеновского оборудования ИЯИ РАН является наличие позиционно-чувствительного детектора (image plate).

Степень внедрения: степень внедрения результатов НИР будет выяснена после завершения работ по Госконтракту.

Рекомендации по внедрению или итоги внедрения результатов НИР: рекомендации по внедрению результатов НИР будут сделаны после завершения работ по Госконтракту.

Область применения: исследуемые наносистемы и материалы будут применяться в энергетике, научном приборостроении, химической промышленности, авиакосмической промышленности, атомной энергетике.

Экономическая эффективность или значимость работы: оценка экономической эффективности и значимости работы будет сделана после завершения работ по Госконтракту.

Прогнозные предположения о развитии объекта исследования: прогнозные предположения будут сделаны после завершения работ по Госконтракту.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 РАЗВИТИЕ ТЕХНИКИ ВОСПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ОБРАЗЦАХ ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ УНИКАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ: ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ БОЛЬШИХ ОБРАЗЦОВ, IN-SITU ИЗМЕРЕНИЙ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА	25
2 ИЗУЧЕНИЕ СВЯЗИ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСИСТЕМ СО СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ	79
3 ПРОВЕДЕНИЕ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАКУПКЕ ОБОРУДОВАНИЯ	107
4 ОБОБЩЕНИЕ, ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫПОЛНЕННОЙ НИР И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	120
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	124

ВВЕДЕНИЕ

Научно-исследовательские работы по государственному контракту от 12 мая 2011 г. № 16.518.11.7021 - «Исследования структуры и динамики наносистем и материалов на Нейтронном комплексе импульсных источников испарительного типа ИЯИ РАН» были нацелены на изучение структурных свойств наносистем и материалов нейтронными и комплементарными им рентгеновскими методами. Ключевую роль в проведенных исследованиях играет Нейтронный комплекс ИЯИ - уникальный для Российской Федерации импульсный источник тепловых и эпитепловых нейтронов.

До детального обсуждения целей и задач конкретных этапов реализации работ по государственному контракту (всего было 4 этапа) необходимо сказать о главных целях проводимых работ, мотивации для их проведения.

Во первых, была поставлена задача развития Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, его приборной базы, запуск новых установок, демонстрации возможностей проведения экспериментов на нейтронных пучках в ИЯИ РАН. Высокой мотивацией является в данном случае тот факт, что российская наука испытывает значительный дефицит высокопоточных нейтронных источников, особенно основанных на современных принципах генерации нейтронов.

Во-вторых, необходимо было провести исследования свойств многих материалов при помощи нейтронного рассеяния. Материалы включали в себя разные классы систем, важных как для приложений, так и для фундаментальной физики конденсированных сред. В их число входят твердые тела и “soft matter”, металлы и неметаллы, системы с нановключениями, наносистемы, композитные материалы.

В третьих, необходимо было создать работоспособный коллектив с достаточно большим количеством молодых сотрудников, привлеченных в данную область науки, дать им практику проведения исследований нейтронными и комплементарными методами.

Конкретными целями первого этапа работ этапа были: исследование наноструктуры конструкционных материалов для научного приборостроения, изучение зависимости наноструктуры материалов от термообработки,

исследование структуры полиэтилена с нанотрубками, исследование структуры облученного и необлученного каптона.

На первом этапе проводимых работ был сделан патентный поиск.

Необходимо отметить, что уже на первом этапе коллектив исполнителей не просто готовил и оптимизировал приборный парк к исследованиям наносистем, но провел большое число экспериментальных работ, изучая структуру наносистем. Тем самым первый этап является вполне равноценным последующим по объему накопленной экспериментальной информации.

Наносистемы и материалы с нановключениями могут значительно улучшить функциональные свойства материалов для научного приборостроения. В качестве примера можно привести новые сплавы с повышенной твердостью для работы в качестве элементов камер высокого давления. Данные системы (соединения на основе Ni, Cr, Al) востребованы в научном приборостроении благодаря уникальным прочностным свойствам, обусловленным наличием наночастиц в кристаллической матрице. Из подобных систем можно изготавливать камеры высокого давления для нейтронных исследований, исследований макроскопических свойств. Новые конструкционные материалы исследуются многочисленными экспериментальными методами, включая оптическую и электронную микроскопию, измерения макросвойств. Что же касается детальных исследований наноструктур в данных сплавах, то данную задачу можно было решить только при помощи нейтронных методов, а именно, малоуглового рассеяния нейтронов. Актуальной является задача изучения зависимости структур сплавов на наноуровне от термической обработки. Для этого необходимо использовать методику *in situ* измерений структур образцов при отжиге и при последующем охлаждении.

Важной задачей является изучение полиэтилена с нанотрубками. Это новый композитный материал, в котором в состав матрицы из полиэтилена входят нанообъекты – углеродные нанотрубки. Включение нанотрубок в состав композита позволяет управлять его транспортными свойствами. Перспективно применение наноматериалов данного типа в качестве проводящих полимерных систем, материалов с высокой прочностью.

Довольно мало экспериментальных данных о структуре доступно в настоящее время для каптона – водородсодержащего полимера с рекордно широким температурным диапазоном стабильности. Каптон и системы на его основе применяются в космической индустрии в гибких электронных платах, в покрытиях космических скафандров для защиты от излучений и микрометеоритов. Поскольку в космосе каптон находится под радиационным воздействием, необходимо сопоставление структуры необлученных образцов со структурой образцов, подвергнутых воздействию радиации.

Для исследования перечисленных выше систем на высоком научно-техническом уровне необходимо использование современных нейтронографических приборов.

Источники нейтронов высокой интенсивности эффективны для исследований структуры и динамики наносистем и материалов. Современные нейтронные источники имеют развитый приборный парк, на приборах разных типов (дифрактометры, спектрометры, рефлектометры, установки малоуглового рассеяния) в ведущих нейтронных центрах проводятся десятки и даже сотни экспериментов в год в интересах многих областей нанонауки и nanoиндустрии. Важная роль нейтронного рассеяния обусловлена спецификой свойств нейтрона, его высокой проникающей способностью, наличием ядерного и магнитного механизмов рассеяния, сопоставимостью энергии и импульса нейтрона с характерными для конденсированных сред энергиями элементарных возбуждений, квазиимпульсов, сопоставимостью длины волны нейтронов с характерными расстояниями в исследуемых системах. Нейтроны позволяют без методических проблем исследовать положение легких элементов (например, водорода, углерода, кислорода), входящих в структуру наряду с тяжелыми элементами, что затруднительно при рассеянии рентгеновского излучения. Далеко не все структурные параметры наносистем могут быть получены при использовании самых современных синхротронных источников. Неоспоримыми являются преимущества нейтронного рассеяния для исследования динамики конденсированных сред, изучения магнитных структур. В последнее время нейтронные и рентгеновские (синхротронные) экспериментальные методики принято считать не прямыми конкурентами, а комплементарными методами,

позволяющими наиболее эффективно изучать структуру и динамику конденсированных сред, в том числе и наноматериалов.

Именно фундаментальные свойства нейтронов и, прежде всего отсутствие электрического заряда, а также наличие собственного магнитного момента (спина) определяют результативность использования этих частиц в качестве зонда в исследованиях структуры и свойств материалов. Немалое значение имеют также возможности получения пучков нейтронов в широком диапазоне энергий. Последнее обстоятельство позволяет «прощупать» среду на наличие и свойства неоднородностей с размерами от субатомных до десятков нанометров.

Научно-исследовательские работы по этапу № 2 государственного контракта были нацелены на изучение структурных свойств наносистем и материалов при экстремальных условиях – высоком давлении и температуре нейтронными и комплементарными им рентгеновскими методами, на подготовку к экспериментам по неупругому рассеянию нейтронов.

Важную роль в исследованиях играет Нейтронный комплекс ИЯИ - уникальный для Российской Федерации импульсный источник тепловых и эпитепловых нейтронов. Кроме того, физики-экспериментаторы ИЯИ РАН располагают уникальным для Российской Федерации набором современных рентгеновских дифрактометров, предназначенных для проведения измерений на монокристаллах и поликристаллах. В ИЯИ РАН развита методика проведения измерений при экстремальных условиях – высоком давлении и температуре, в том числе и для образцов с большим объемом.

Работы, проведенные на втором этапе, были нацелены в конечном итоге на практические приложения. А именно, разрабатываемые новые наносистемы и наноматериалы должны обеспечить выгоды и преимущества в области научного приборостроения, энергетики, машиностроения, химической промышленности, авиакосмической промышленности, медицинской промышленности:

- пластики, исследованные в ходе реализации проекта, обладают высокой химической стойкостью, механической стойкостью, износоустойчивостью, не разлагаются при достаточно высоких

температурах, обладают радиационной устойчивостью;

- металлические системы, разрабатываемы в ходе работ по проекту, обладают такими механическими свойствами, как высокая твердость и прочность, что делает их прекрасными материалами для научного приборостроения;

- сложные перовскитоподобные оксиды на основе 3d металлов обладают высокими характеристиками как термоэлектрики, высокими характеристиками в контексте ионного транспорта.

Конкретными целями второго этапа работ были:

- исследование структуры пластиков с особыми механическими и химическими свойствами, конструкционных материалов для научного приборостроения, сложных оксидов при экстремальных условиях.

- подготовка к проведению экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на Нейтронном комплексе ИЯИ РАН

- дальнейшее оснащение экспериментальным оборудованием, проведение необходимых для этого закупок.

Работы, проводимые в ИЯИ РАН по развитию на основе импульсного источника нейтронов ИН-06 экспериментальной базы для научных исследований и прикладных применений нейтронного излучения являются весьма актуальными. Следует отметить, что ИН-06 является уникальным для России, т.к. впервые появляется возможность сочетания высокого потока тепловых нейтронов с узкой временной шириной вспышки. Это создает объективные предпосылки превращения источника в общероссийский нейтронный центр.

Важным обстоятельством является комплементарность нейтронных и рентгеновских методов исследования материалов. Применение этих методик к одним и тем же объектам позволяет получать детальную информацию о структуре и динамике наносистем.

Научно-исследовательские работы по этапу № 3 государственного контракта были нацелены на изучение структурных и динамических свойств материалов, в том числе наносистем, нейтронными и комплементарными им

рентгеновскими и ядерно-физическими методами, на развитие экспериментальной базы ИЯИ РАН, обеспечение нужд организаций-пользователей.

Комплементарная пара методов исследования конденсированных сред - нейтронных и рентгеновских - доказала свою высокую эффективность. В настоящее время активно развиваются многофункциональные центры нейтронных исследований, среди которых выделяются мега-установки на основе протонных ускорителей. О возможностях подобных исследовательских нейтронных центров можно узнать в работах [1,2,3] и в ссылках в них.

Работы, проводимые на третьем этапе, были нацелены в конечном итоге на практические приложения. А именно, разрабатываемые новые наносистемы и наноматериалы должны обеспечить выгоды и преимущества в области энергетики, научного приборостроения, машиностроения, химической промышленности, авиакосмической промышленности.

- каркасно-кластерные бориды, исследованные в ходе реализации проекта, обладают высокими термоэлектрическими свойствами;

- сверхпроводники нового поколения на основе железа имеют высокие перспективы в энергетике и создании магнитных систем;

- углеродные волокна имеют большой потенциал использования в авиакосмических приложениях;

- система углерод-кремний демонстрирует высокие механические свойства;

- сложные оксиды, изучаемые в ходе работ по проекту, обладают уникальными электронными свойствами, что делает их прекрасными материалами для приложений в элементах памяти;

Конкретными целями данного этапа были:

- исследование динамических свойств наносистем и материалов
- продолжение структурных исследований материалов, важных для приложений

- дальнейшее оснащение экспериментальным оборудованием, проведение необходимых для этого закупок.

Для исследования наносистем и материалов используется очень широкий спектр экспериментальных методик: микроскопия (электронная, зондовая, оптическая), изучение макросвойств, термодинамических, механических, различные спектроскопические методики, экспериментальные подходы, основанные на использовании ядерно-физических излучений и частиц – нейтронные, синхротронные, рентгеновские методы. Большинство используемых в нашей стране методик исследования свойств наносистем можно широко распространять, поскольку они не требуют строительства дорогостоящих установок и подготовку большого числа квалифицированных специалистов для его обслуживания и для проведения экспериментов. Нейтронные методы выделяются на этом фоне необходимостью значительных инвестиций в интенсивный источник нейтронов, его приборный парк, в подготовку многих десятков квалифицированных специалистов для каждого центра нейтронных исследований. Нейтронные центры являются уникальными, их число в стране заведомо ограничено. Тем не менее значительные инвестиции в создание таких центров оправдывают себя благодаря уникальным возможностям для исследования свойств конденсированных сред, которые предоставляют приборы, использующие интенсивные нейтронные пучки.

Нейтронные методы исследования наносистем и, в более широком контексте, конденсированных сред, включают в себя широкий спектр экспериментальных методик: нейтронную дифракцию, рефлектометрию, малоугловое рассеяние нейтронов, нейтронную спектроскопию. В зависимости от длины волны нейтронов и конструктивных особенностей установок для изучения нейтронными методами доступны объекты с очень большим диапазоном характерных расстояний и энергий. Большинство классических задач исследования структур конденсированных сред, кристаллов, предполагает изучения на пространственном масштабе порядка единиц и десятых долей ангстрема. Для этого пространственного масштаба прекрасно подходят дифрактометры на тепловых нейтронах. При переходе к нанометрам и десяткам нанометров, характерным для наносистем и материалов (как буквально следует из их названия), большую роль приобретают малоугловое рассеяние нейтронов и нейтронная рефлектометрия. В частности, дифракционные особенности для тепловых нейтронов проявляются в

нейтронных данных, получаемых на образцах наносистем, при углах в единицы градусов, что предполагает использование специализированных установок для малоуглового рассеяния нейтронов. Возможности подобных установок значительно расширяются при использовании холодных нейтронов наряду с тепловыми. Как правило, установки малоуглового рассеяния нейтронов значительно выигрывают по эффективности за счет применения двухкоординатных позиционно-чувствительных детекторов нейтронов. В роли типичных объектов исследования на малоугловых установках выступают в настоящее время биологические системы (протеины, липиды, мембраны), конструкционные наноматериалы, катализаторы, опалоподобные матрицы для фотоники, материалы для спинтроники.

Особое место среди экспериментальных методов исследования наносистем занимает нейтронная рефлектометрия. Эта методика прекрасно подходит для изучения тонких пленок и многослойных структур с характерными масштабами от единиц до сотен нанометров. Отдельно можно выделить магнитную нейтронную рефлектометрию, позволяющую измерять особенности магнитных структур пленок и многослойных наносистем. Для магнитной рефлектометрии ключевую роль играют пучки поляризованных нейтронов и возможности определять и контролировать поляризацию рассеянных на образце нейтронов.

Именно нейтронные рефлектометры и установки малоуглового рассеяния нейтронов в первую очередь служат интересам физики и материаловедения наносистем. Эти типы установок широко распространены в мировых центрах нейтронных исследований, спрос на пучковое время на них сильно превышает возможное предложение.

Что касается нейтронной спектроскопии, то следует сразу отметить тот факт, что характерные масштабы энергий элементарных возбуждений (структурных и магнитных) для наносистем и обычных твердых тел в целом совпадают. По этой причине на обычных нейтронных спектрометрах возможно изучение наносистем и наноматериалов, не требуется создание особых установок. Неупругое рассеяние нейтронов требует значительно больших объемов образцов, чем нейтронная дифракция, рефлектометрия, малоугловое рассеяние нейтронов. По этой причине нейтронная спектроскопия значительно реже применяется для изучения динамики

материалов, доступных в виде образцов незначительного объема, как часто бывает в случае наносистем. Прогресс в повышении светосилы нейтронных источников может повысить роль нейтронной спектроскопии в физике и материаловедении наноматериалов.

Большая роль нейтронных центров в исследованиях наносистем и наноматериалов была уже давно осознана в США, Западной Европе, Японии. На базе многих нейтронных источников созданы научные подразделения по изучению свойств наноматериалов. В частности, Министерство энергетики США организовало Центр исследования нанофазных материалов в Окриджской национальной лаборатории, где на базе нейтронного источника SNS ведутся активные исследования наносистем (детальная информация представлена на сайте <http://www.cnms.ornl.gov/>).

Обзор зарубежного опыта и примеры использования нейтронов для исследования наносистем и функциональных материалов представлен в сборниках проекта Европейского источника нейтронов ESS [1.1, 1.2].

Следует отметить, что в последние годы наиболее успешно развиваются времяпролетные методы исследования наносистем и материалов. А именно, нейтронные рефлектометры, установки малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсных нейтронных источниках демонстрируют значительно больший прогресс по таким параметрам, как разрешение и светосила, чем установки на стационарных источниках нейтронов (реакторах деления).

В настоящее время, в постиндустриальную эпоху, когда перспективы экономического прогресса в значительной мере связаны с развитием и освоением наукоемких технологий, в мире широким фронтом ведется освоение и развитие нейтронных методов исследования конденсированных сред, включая наноматериалы. Значительные вложения сделаны в развитие установок по применению методов нейтронного рассеяния. В ближайшие несколько лет США, Япония, Великобритания, Австралия завершат создание нейтронных установок, стоимость сооружения каждой из которых составляет не менее одного миллиарда долларов США. Импульсные источники нейтронов нового поколения созданы и интенсивно эксплуатируются в США (SNS – Spallation Neutron Source), Японии (JSNS – Japanese Spallation Neutron Source), Великобритании (ISIS-2). Строятся и

проектируются такие источники в КНР (CSNS – Chinese Spallation Neutron Source), в объединенной Европе (ESS – European Spallation Neutron Source). Нейтронные комплексы данного типа значительно превосходят традиционные стационарные нейтронные источники по потоку нейтронов, гибкости, удобству использования временной структуры нейтронного излучения. Каждый импульсный источник нейтронов в мире является ядром крупного многофункционального исследовательского центра, в котором фундаментальные науки сочетаются с работами в области перспективных материалов и технологий, в том числе в области физики и технологии наносистем. Это отражает значимость развития нейтронных методов исследования вещества для совершенствования существующих технологий и поиска новых возможностей создания материалов с заданными свойствами. Наряду с созданием крупномасштабных установок для нейтронных исследований, МАГАТЭ ведется проработка вопросов развития нейтронных исследований в развивающихся странах [1.3].

Российская Федерация в области исследований с использованием нейтронов сохраняет признанные в мире позиции по ряду направлений. Во многом это связано с накопленным опытом работ на стационарных источниках нейтронов (реакторах), на которых активно проводились и проводятся исследования на выведенных пучках. Большинство исследовательских реакторов в РФ значительно уступают по нейтронному потоку зарубежным источникам нейтронов. Кроме того, многие из них приблизились или преодолели рубеж 50 лет, являющийся критическим возрастом. Большие возможности для проведения экспериментов по нейтронному рассеянию связаны с модернизированным импульсным реактором ИБР-2М в ОИЯИ (Дубна). По энергетическому характеру нейтронного спектра ИБР-2М близок к стационарным реакторам. Нейтронный комплекс ИЯИ РАН и импульсный реактор ИБР-2М хорошо дополняют друг друга, перекрывая разные области нейтронного спектра, имеют разную протяженность импульса (в ИЯИ импульс можно задать в 10-100 раз короче) и могут иметь разные ниши в области нейтронного рассеяния.

Развитие ключевых технологий для создания высокоинтенсивных источников нейтронов нового поколения, выбранных в мире как стратегическое направление, в РФ сосредоточено в ИЯИ РАН. Там на основе ускорительно-мишенных

комплексов создан единственный в стране центр исследований нейтронными методами в области физики конденсированного состояния, материаловедения, нанотехнологий, ядерной физики и атомной энергетики на основе современных источников испарительных нейтронов (типа spallation). Нейтронный комплекс в ИЯИ РАН на базе сильноточного ускорителя протонов включает два нейтронных источника, предназначенных для исследований конденсированных сред: импульсный источник нейтронов ИН-06, импульсный источник нейтронов РАДЭКС. Еще один нейтронный источник в ИЯИ РАН (СВЗ-100) предназначен для ядерно-физических исследований.

ИН-06 и РАДЭКС являются интенсивными импульсными источниками нейтронов, перекрывающими широкий диапазон энергий от тепловых, горячих (ИН-06), эпитепловых (ИН-06 и РАДЭКС) до быстрых нейтронов (РАДЭКС). Такое сочетание источников в одном исследовательском центре является уникальным для РФ и мировой науки, на данных источниках возможна реализация всего спектра нейтронных исследований материалов атомной энергетики.

Уникальным для РФ является специфический энергетический спектр нейтронных источников ИЯИ РАН, отличающихся очень высокой интенсивностью в области горячих и эпитепловых нейтронов по сравнению с нейтронными источниками на основе реакции деления. Это преимущество основано на генерации испарительных нейтронов в реакции типа скалывания (максимум равновесной части спектра сдвинут в область больших энергий, высок вклад в неравновесную часть спектра нейтронов с энергией выше 0.5 eV). Горячие и эпитепловые нейтроны незаменимы для изучения динамики конденсированных сред при высокой переданной энергии.

Импульсные источники нейтронов в ИЯИ РАН на основе эффекта скалывания имеют большой потенциал развития. Опыт наших зарубежных коллег (SNS, JSNS, проектные работы по ESS) показал, что повышение среднего тока до ~1 mA и увеличение энергии протонов до 0.6-1 ГэВ позволяет создать источники нейтронов рекордной интенсивности, успешно решив проблему охлаждения мишени. Нет никаких физических ограничений для увеличения светосилы источника нейтронов в ИЯИ РАН в несколько раз по сравнению с достигнутым уровнем. Гибкость

протонного ускорителя в ИЯИ РАН в выборе длительности импульса является сильной стороной нейтронного комплекса.

Создание нейтронных центров нового поколения требует значительных затрат. Надо иметь современный ускоритель заряженных частиц. Этот ускоритель, как правило - протонный, должен обеспечить высокую интенсивность первичного пучка с тем, чтобы выбивать из мишени как можно больше нейтронов. Но нейтроны не должны быть слишком быстрыми, чтобы могли в процессе рассеяния в исследуемом веществе «чувствовать» как расположение атомов и молекул среды, так и их движение. Нет другого такого экспериментального метода, который дал бы нам столь подробную информацию о строении и движении комплексов атомов в мире вокруг нас. Диапазон применения нейтронных методов исследований становится все более широким.

Линейный ускоритель ИЯИ РАН предназначен для получения высокоинтенсивных пучков протонов и отрицательных ионов водорода со средним суммарным током ионов обоих знаков заряда 0,5 мА при энергии 600 МэВ и генерации высокоинтенсивных пучков вторичных частиц: мюонов, пи-мезонов, нейтрино, нейтронов и нейтральных атомов водорода. Длительность макроимпульса пучка 100 мкс при частоте повторения 100 Гц. Основная часть ускорителя на энергию 600 МэВ (длина 360 м) состоит из 27 резонаторов с проводящими шайбами и диафрагмами с ВЧ питанием на частоте 991 МГц от клистронных генераторов с импульсной мощностью 4,75 МВт. Предусмотрен промежуточный вывод пучка с энергией до 160 МэВ для прикладных работ. Фокусировка пучка обеспечивается квадрупольными линзами трубок дрейфа начальной части ускорителя и квадрупольными дублетами между ускоряющими секциями основной части ускорителя. Автоматизированное управление ускорителя обеспечивается пятью секторными ЭВМ и шестью ЭВМ центрального пульта. Предусмотрена возможность увеличения среднего тока ускорителя до 1,0 -2,0 мА.

Импульсные источники нейтронов нового поколения на основе сильноточных ускорителей протонов средних энергий (0.45 - 1.3 ГэВ) становятся одними из важнейших инструментов исследования вещества, конденсированных сред (~ 95% времени работы ускорителей), ядерной физики (~ 2 - 3%) и работ прикладного

характера (~ 2%). Основное преимущество нейтронных источников такого типа состоит в следующем:

- Ядерная безопасность.
- Широкий спектр энергий нейтронов от холодных до нескольких сотен мегаэлектронвольт.
- Возможность использования в экспериментах времяпролетной методики для сепарации нейтронов по энергиям и изменения временных и частотных характеристик пучков нейтронов в широких пределах.
- Использование ускорителя для решения широкого круга задач и реализации нескольких разноплановых научных программ одновременно (например, проведение исследований в области физики конденсированного состояния, ядерной и нейтронной физики, исследования в области физики промежуточных энергий – мезонных и нейтринных исследований, исследований в области ядерной энергетики – разработки электроядерных источников энергии и трансмутации долгоживущих радиоактивных отходов ядерной энергетики, исследований в области медицинской физики и производства нейтронно–дефицитных радиоактивных изотопов, и.т.д.).
- Достаточно длительный срок работы мишеней источника в интенсивных потоках ускоряемых частиц и их дешевизна в сравнении с активной зоной реактора.
- Низкое энерговыделение в расчете на один произведенный нейтрон в реакциях взаимодействия протонов средних и высоких энергий с материалом мишени (spallation процесс) по сравнению с реакцией деления. Это обстоятельство позволяет получать в источниках нейтронов на основе сильноточных ускорителей существенно более высокие локальные плотности потоков нейтронов, чем в ядерных реакторах при сопоставимых плотностях тепловыделения.

Потребность в новых высокоинтенсивных источниках обусловлена, прежде всего, задачами физики твердого тела, молекулярной физики и химии, переходом к изучению процессов в динамике, а, следовательно, получением больших объемов физической информации о процессах, развивающихся за короткий промежуток времени как в микро-, так и в мезоскопических объемах. Иными словами, речь идет

об исследованиях процессов на наномасштабах – процессов, которые могут послужить основой нанотехнологий.

С точки зрения перечисленных позиций, импульсный источник на основе протонных ускорителей имеет гораздо больше степеней свободы и, что немаловажно для эксплуатации мишеней, значительно более низкую мощность и, соответственно, среднюю по времени плотность потока нейтронов, чем высокопоточный реактор непрерывного действия.

Комплекс источников нейтронов ИН-06 состоит из двух независимых источников, каждый из которых расположен в своем боксе общей радиационной защиты, и способных работать одновременно. Диаметр боксов в нижней части равен ~1600 мм, высота ~ 4 м.

Комплекс источников нейтронов имеет готовые к эксплуатации тепловую и биологическую защиты общей толщиной ~ 10 м, системы водяного охлаждения первого и второго контуров и два бокса для размещения нейтронных мишеней. Большая толщина защиты обусловлена присутствием в спектре нейтронов с энергией до 600 МэВ (начальной энергии протонов).

Импульсный источник тепловых нейтронов ИЯИ РАН создавался как центр коллективного пользования для исследований конденсированных сред, химических, биологических и других объектов.

Движущиеся в среде нейтроны, будучи нейтральными частицами, относительно свободно проникают как в межатомные области изучаемой структуры, так и взаимодействуют с атомными ядрами. По рассеянию нейтронов можно судить о пространственном и изотопном строении вещества. Более тонкое магнитное взаимодействие, из-за наличия собственного магнитного момента нейтронов, позволяет получать информацию о внутренней намагниченности исследуемого образца. Большая (макроскопическая) глубина проникновения нейтронов в вещество позволяет использовать рассеяние нейтронов в сочетании другими методами контроля физических свойств исследуемых образцов, обеспечивающими, например, необходимую температуру, давление или скорость химической реакции. Эта задача решается созданием специализированных нейтронографических установок на нейтронных каналах импульсного нейтронного источника.

Создаваемые в содружестве с другими нейтронными центрами страны нейтронные спектрометры позволят изучать как атомные и надатомные структуры конденсированных сред, так и тепловые колебания атомов и молекул, а также протекание кинетических процессов при различных внешних воздействиях и изотопном составе вещества.

Источники нейтронов приобрели большое значение для исследования наносистем и материалов благодаря развитым приборным паркам. Помимо параметров нейтронных пучков решающую роль играют параметры установок (спектрометров, дифрактометров, рефлектометров и т.д.), энергетическое и импульсное разрешение, телесные углы, эффективность системы детектирования, увеличение отношения эффект-фон, условия на образце. В ИЯИ РАН имеются нейтронные приборы нескольких типов. В частности, в настоящее время измерения возможны на пяти установках для исследования конденсированных сред. На источнике нейтронов ИН-06 созданы: нейтронный рефлектометр «Горизонт» (совместно с ПИЯФ), многофункциональный комплекс дифрактометр-спектрометр «Геркулес-ДИАС» (совместно с РНЦ «КИ» и ИФВД), дифрактометр «МНС» (совместно с ФИАН), монокристалльный дифрактометр «Кристалл». Рефлектометр «Горизонт» является уникальной для РФ установкой, поскольку вертикальная плоскость рассеяния позволяет изучать наноматериалы в жидком агрегатном состоянии. Особенностью комплекса «Геркулес-ДИАС» является возможность измерения водородсодержащих систем при изменении *in situ* давления водорода, для чего установка полностью помещена в герметичный сейф. На источнике РАДЭКС запущен дифрактометр ПРЕСС-1 для исследования конденсированных сред. В ИЯИ РАН совместно с ИФВД РАН разработаны нейтронографические камеры высокого давления.

Уникальными являются условия на образце: на Нейтронном комплексе в ИЯИ РАН развивается техника *in-situ* измерений под давлением водорода, применение высоких давлений для образцов большого размера и т.п. Что касается низких и высоких температур, нейтронный комплекс ИЯИ РАН обладает стандартным набором рефрижераторов замкнутого цикла и высокотемпературной печью, позволяющей проводить измерения при температурах от 10К до 1500К.

В области развития приборного парка Нейтронного комплекса в ИЯИ РАН отработаны многие ключевые технологии, включая детекторы нейтронов, как однокоординатные, так и позиционно-чувствительные, регистрирующая электронная аппаратура.

Следует также отметить, что Нейтронный комплекс ИЯИ РАН, в отличие источников на основе реакции деления, не использует плутоний и уран для генерации нейтронов. Это полностью исключает возможность выброса радиоактивных аварийных загрязнений, утечки делящихся материалов, облегчает доступ на комплекс широкого круга пользователей из исследовательских институтов и ВУЗов.

Как говорилось выше, важную роль в современных исследованиях наносистем и материалов играет сочетание комплементарных методик, а именно, использование нейтронного рассеяния и рентгеновских методов. В ИЯИ РАН создана уникальная для нейтронных центров России рентгеновская лаборатория на основе трех современных рентгеновских дифрактометров (два производства фирмы Stoe (Германия), в том числе с детектором типа image plate, один фирмы Huber (Германия)). Это позволяет сочетать нейтронное рассеяние с рентгеновскими методами и получать наиболее полную информацию о структуре и динамике наносистем и материалов.

Географические и транспортные факторы, очень важные для крупных пользовательских центров, складываются в пользу Нейтронного комплекса ИЯИ РАН. А именно, он расположен близ Москвы – главного транспортного узла, а с учетом предельно высокой централизации науки в нашей стране и концентрации исследовательских центров в области нанонауки и нанотехнологии, ВУЗов в Москве и Подмосковье – районе наиболее массового сосредоточения действующих и потенциальных пользователей. Легкий доступ к нейтронному комплексу ИЯИ РАН имеют студенты и аспиранты очень большого числа ВУЗов разной специализации (физика, химия, биология, нанотехнологии, электроника, энергетика и т.д.). В настоящее время налажена тесная связь ИЯИ РАН с ведущими ВУЗами: МФТИ, МГУ, МИФИ, студенты и аспиранты которых проводят эксперименты и участвуют в развитии приборного парка. В дальнейшем планируется расширить круг ВУЗов, что позволит внести большой вклад в

подготовку кадров для нанонауки, нанотехнологии и инновационной экономики РФ.

Нейтронное рассеяние играет важную роль в исследованиях наносистем и материалов. При помощи этой методики можно получать уникальную информацию о структуре и динамике исследуемых объектов, недоступную прочим методам. Особенно эффективны высокопоточные импульсные нейтронные источники, оснащенные разнообразным приборным парком. Сочетание таких экспериментальных методик, как нейтронная дифракция, рефлектометрия, спектроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов необходимо для реализации полноценных исследовательских программ в области физики конденсированных сред и материаловедения, включая исследование наносистем.

1 РАЗВИТИЕ ТЕХНИКИ ВОСПРОИЗВОДСТВА ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ОБРАЗЦАХ ДЛЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ УНИКАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ: ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ БОЛЬШИХ ОБРАЗЦОВ, IN-SITU ИЗМЕРЕНИЙ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С ИЗМЕНЕНИЕМ ДАВЛЕНИЯ

1.1 Нейтронные измерения материалов для камер высокого давления

Экстремальные условия на образце, в частности, высокие давления играют большую роль в современной физике конденсированных сред и материаловедении. Зачастую только при приложении высокого давления удается получить ясную физическую картину сложных явлений и объектов.

Ключевую роль в развитии техники высокого давления играют материалы, из которых изготавливают элементы камер. Без детальных исследований материалов, оптимизации их параметров прогресс в технике высоких давлений невозможен.

Далее кратко описаны результаты исследований структур и свойств различных материалов для техники высокого давлений, проведенных как на четвертом, так и на ранних этапах работ.

Методами дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) была исследована наноструктура ряда образцов сплава 40ХНЮ (Ni 58%, Cr39%, Al3%) с различной твердостью. Предварительно образцы тестировались рентгенографическим методом. Немагнитный сплав по твердости не уступает закаленным сталям (до 60HRC) и немагнитен вплоть до 0.1К (магнитная восприимчивость не превышает 0,003 СГСМ/г). Отжиг приводит к появлению наночастиц диаметром 20-30 нм, предположительно, Ni₃Al. При отжиге выше 450°C происходит образование наночастиц с концентрацией несколько процентов.

Структура сплава 40ХНЮ (Ni 58%, Cr 39%, Al 3%) в зависимости от твердости была изучена методами нейтронной дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов.

Исследования методом нейтронной дифракции были проведены на дифрактометре «Диск» на реакторе «ИР-8» РНЦ КИ, а также на 50-метровой пролетной базе импульсного источника нейтронов «РАДЭКС» ИЯИ РАН. Было

обнаружено, что в закаленном сплаве не подвергавшемся отжигу присутствуют две фазы α и γ (твердые растворы на основе Cr и на основе Ni, соответственно). После отжига параметры решетки этих двух фаз уменьшаются на 0,2 Å и происходит образование новой фазы — Ni_3Al (γ') (Рисунок 1).

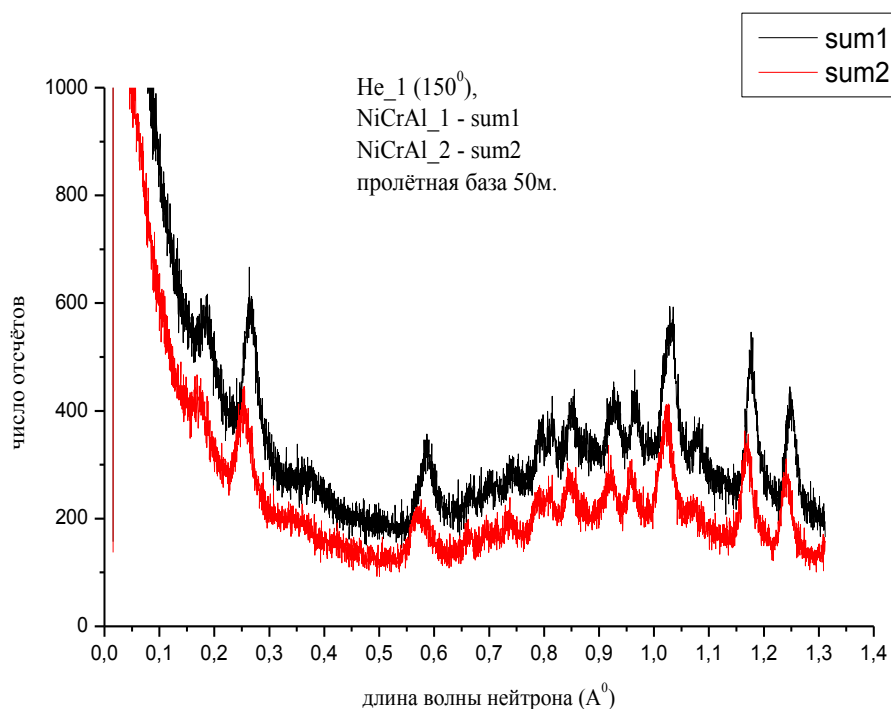


Рисунок 1 - Нейтронограммы (времяпролетные спектры на 50-метровой пролётной базе импульсного источника нейтронов «РАДЭКС») сплава с различной твердостью.

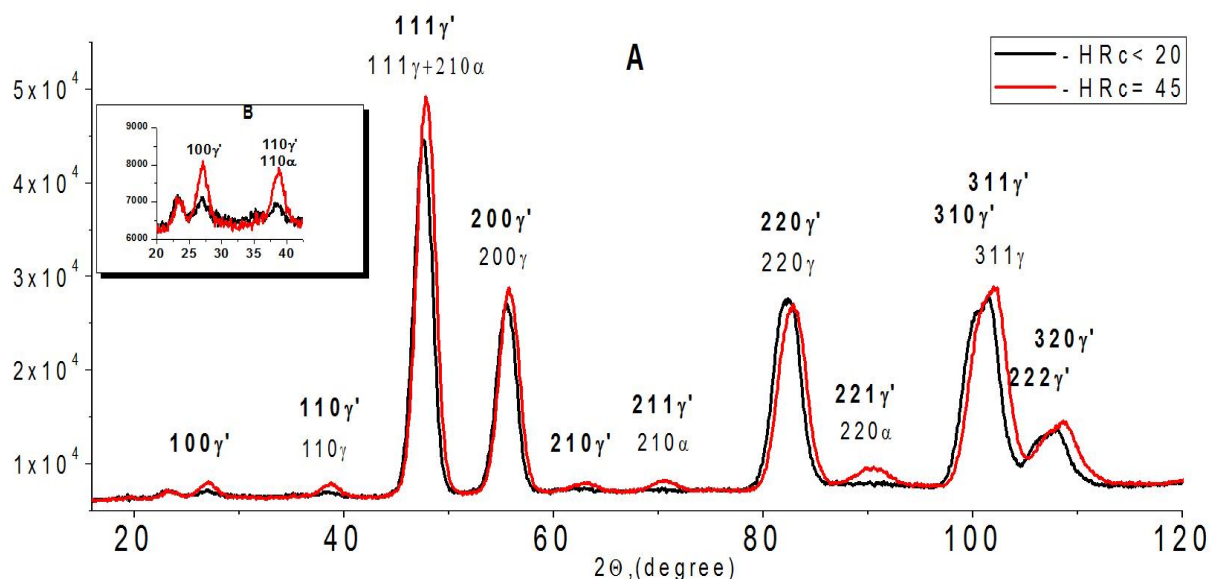


Рисунок 2 - Нейтронограмма 40ХНЮ с различными твердостями, полученные на дифрактометре «Диск». Во время измерений образцы вращались для усреднения параметров решетки. Полученные данные согласуются с полученными ранее данными рентгеноструктурного анализа.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) были исследована структура сплава в зависимости от температуры отжига, а следовательно, и от твердости (Рисунок 2). Измерения были проведены на малоугловом дифрактометре KWS-II на реакторе FRM-II (Мюнхен, Германия). Спектры МУРН не подвергавшихся отжигу закаленных образцов имеют три характерных участка, из чего можно сделать вывод о наличии частиц трех видов: с характерными размерами более 500 нм, с характерными размерами около 10 нм и менее 1 нм. На данной кривой наблюдается пик (после вычитания экстраполированной в бесконечность начальной части) с максимумом в $0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Данный пик свидетельствует о наличии ближнего порядка. Характерное расстояние между частицами около 20 нм. Отжиг при температурах выше $450 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению размеров наночастиц до 20 нм. Отжиг при температурах $450\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к увеличению концентрации данных наночастиц. Обнаруженные наночастицы могут быть частицами γ' -фазы в матрице α -фазы либо α -фазы в матрице γ -фазы.

Сплав 40ХНЮ (Ni 58%, Cr 39%, Al 3%) является перспективным материалом, т. к. обладает твердостью, не уступающей закаленным сталям (до 60 ед. по Роквеллу), и в то же время низкой магнитной восприимчивостью (не более $3,5 \times 10^{-6}$ см³/г). Одно из применений сплава — немагнитные камеры высокого давления системы поршень-цилиндр, предназначенные для магнитных исследований, в том числе нейтронографических. Данный сплав после закалки (нагрева до 1150-1250 °С и быстрого охлаждения) становится мягким. Для достижения заданной твердости сплав после закалки подвергают отжигу при температурах до 650 °С.

Магнитная восприимчивость сплава была исследована в сильных полях — до 13 Т в диапазоне температур 4,2-250 К (Рисунок 3). Измерения были проведены с помощью магнетометра с вибрирующим образцом. У сплава с максимальной твердостью ее значение не превышает $3,5 \times 10^{-6}$ см³/г (при 3 Т).

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) была исследована кинетика отжига сплава из закаленного состояния (Рисунок 4). Измерения проводились в специальной вакуумной печи с алюминиевым кожухом и ниобиевыми экранами-нагревателями. Измерения проводились при температуре 450 °С через каждые 40 минут. Характер кривых до и после отжига соответствует характеру кривых, измеренных на образцах сплава соответствующей твердости при комнатных температурах, однако пик в данном случае смещен в сторону меньших значений переданного нейтрону импульса. Следовательно, в данном образце характерный размер наночастиц больше и составляет около 20 нм.

Было обнаружено, что критическое изменение спектра малоуглового рассеяния происходит через 5 часов отжига при данной температуре. Также было обнаружено, что после отжига при температуре 650 °С исчезает плато при больших значениях переданного импульса (Рисунок 5), из чего можно предположить, что отжиг при данной температуре ведет к исчезновению наночастиц с размером менее 1 нм.

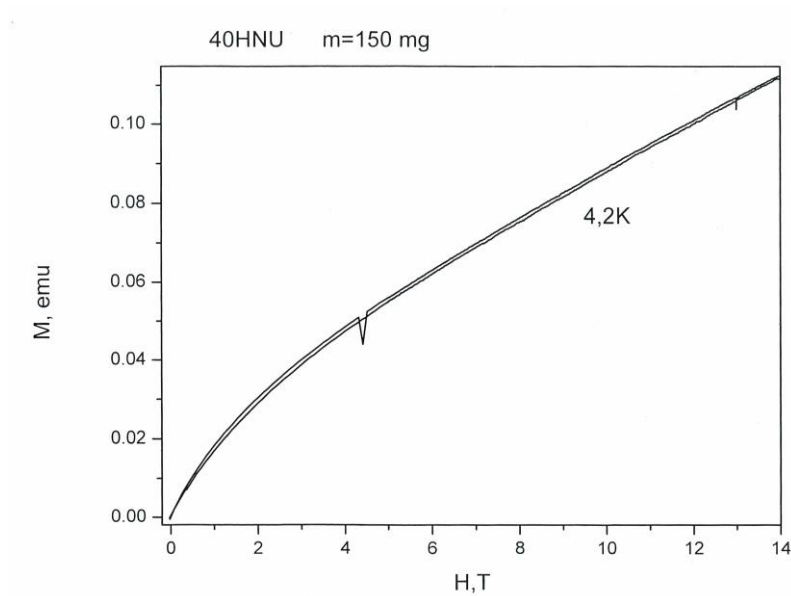


Рисунок 3 - Кривая намагничивания образца сплава после отжига (с твердостью 58 по Роквеллу)

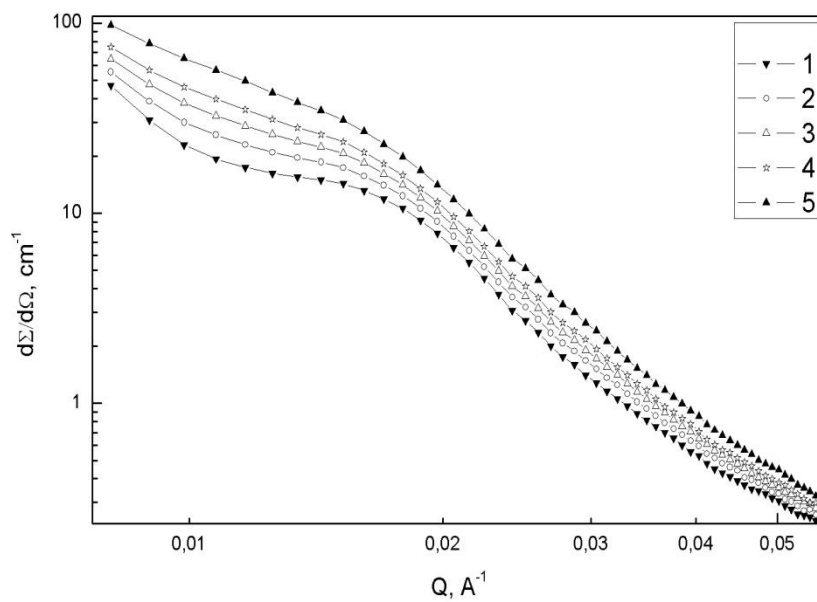


Рисунок 4 - Спектры МУРН, измеренные во время отжига при температуре 450 °С. 1 - в начале отжига, 2 – 1 ч 20 мин отжига, 3 – 4 ч 16 мин, 3 – 6 ч 12 мин, 4 – 10 ч.

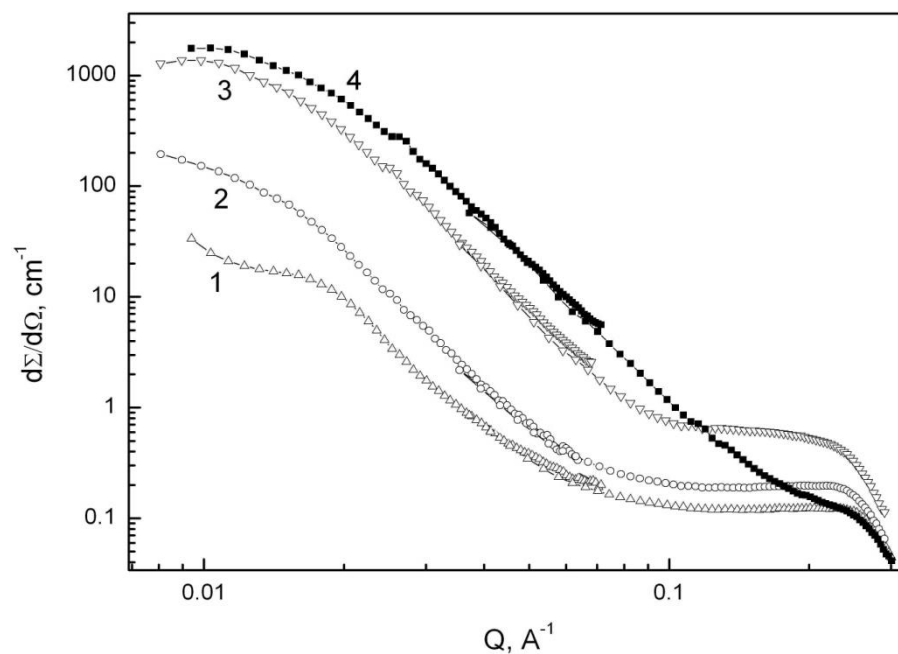
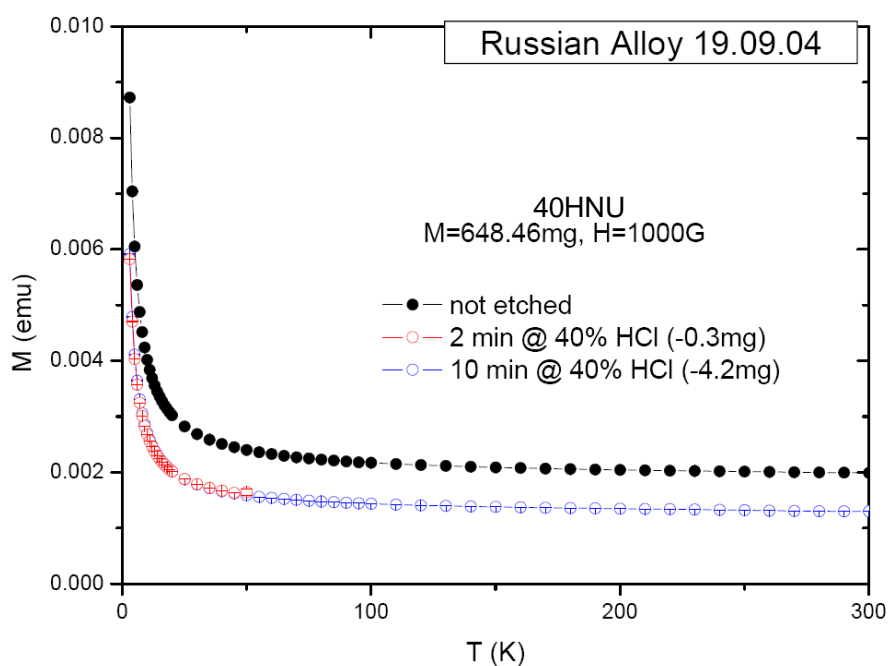


Рисунок 5 - Спектры МУРН, измеренные во время отжига при температурах: 1– 450 °С (в начале отжига), 2 – 450 °С (после отжига 10 ч), 3 – 500 °С, 4 – 650 °С.

Анализ данных малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) сплавом NiCrAl дал возможность получить новую информацию о кинетике структурных и фазовых превращений в зависимости от температуры и времени термообработки.



40HNU=40ХНЮ(NiCrAl)

Рисунок 6 - Зависимость намагниченности (измерена с помощью SQUID) от температуры при различных химических обработках поверхности сплава.

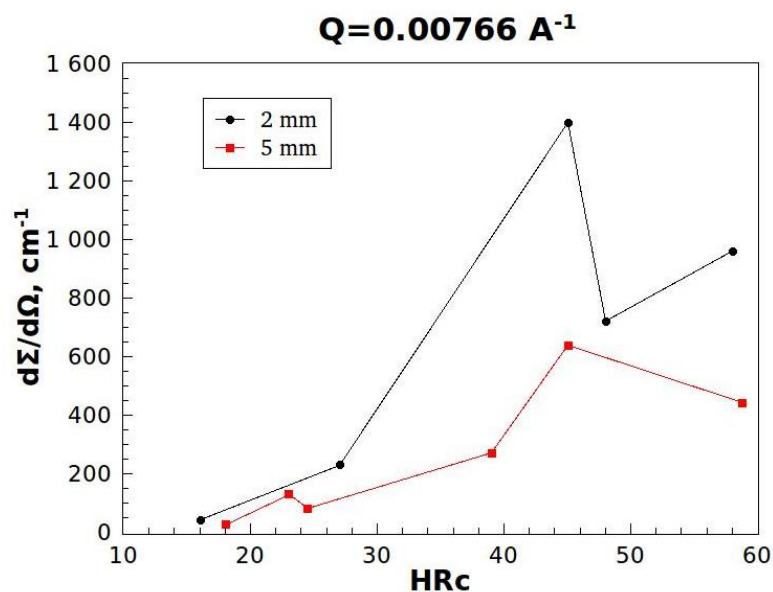


Рисунок 7 - Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) сплавом NiCrAl для различных толщин образца для исключения влияния многократного рассеяния нейтронов.

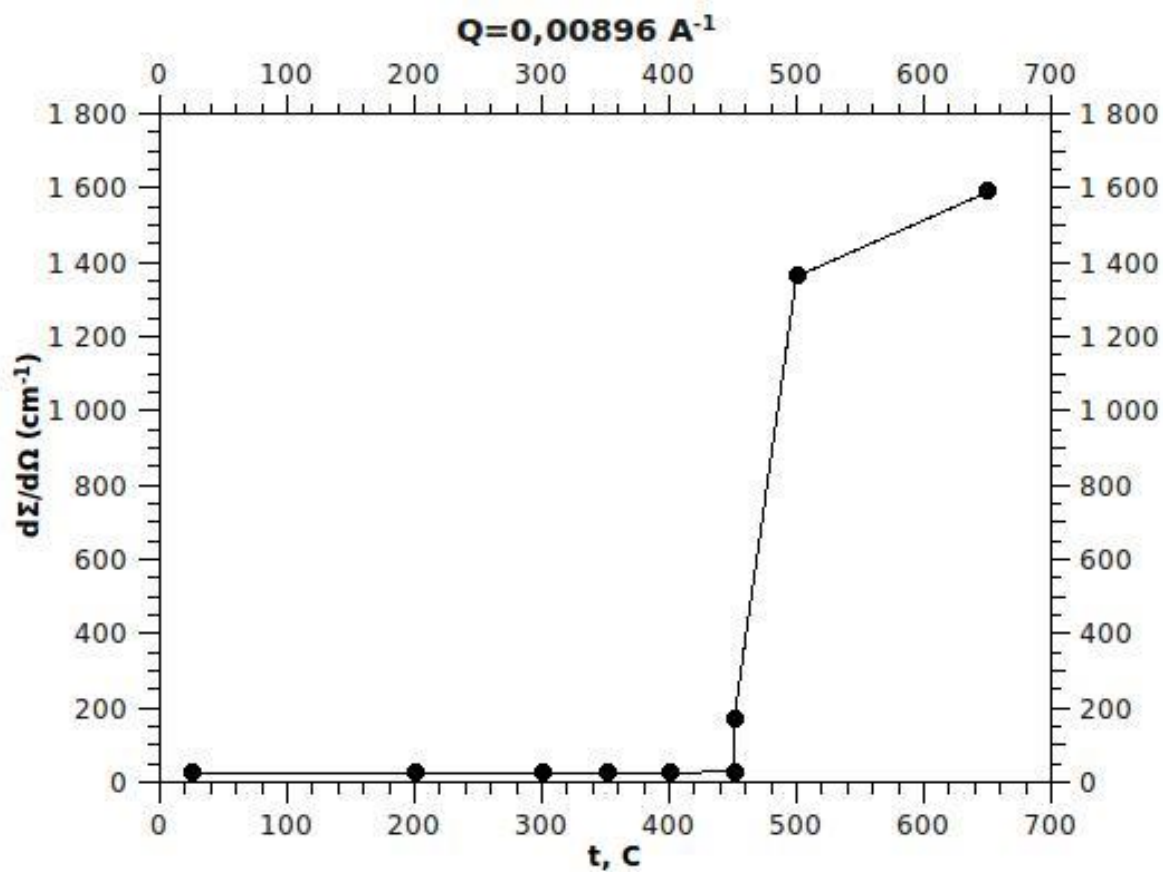


Рисунок 8 - Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) сплавом NiCrAl от температуры.

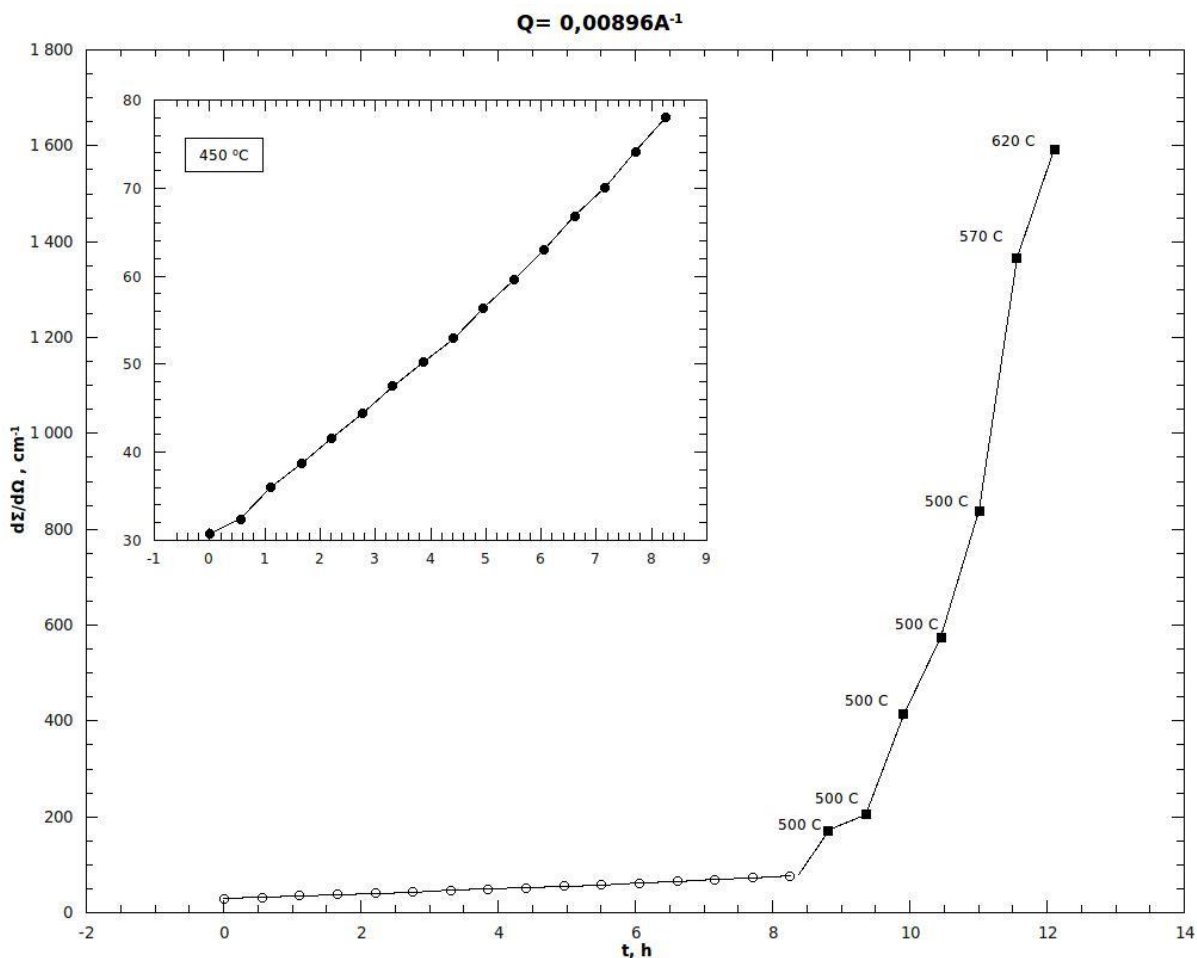


Рисунок 9 - Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) сплавом NiCrAl от времени.

На Рисунках 8 и 9 представлены зависимости кинетики отжига сплава из закаленного состояния полученные методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Из рис. видно, что интенсивности МУРН измеренных на образцах в зависимости от температуры (in situ), начиная с малой твердости и образцов с различной твердостью измеренных при комнатной температуре имеют одинаковый ход и максимумы соответствуют образованию максимальному количеству наночастиц. В то же время имеется сильная зависимость интенсивности МУРН от времени отжига (Рисунок 9) и критическое изменение спектра малоуглового рассеяния происходит через 5 часов отжига при данной температуре.

1.2 Камеры и аппаратура высокого давления для больших образцов, разработанные и усовершенствованные в ИЯИ РАН, нейтронографические установки, предназначенные для измерений при высоком давлении.

Для проведения измерений при высоком давлении в ИЯИ РАН прежде всего предназначены установки Геркулес и Пресс-1 на источниках нейтронов ИН-06 и РАДЭКС, соответственно. Также возможны подобные эксперименты на установке Кристалл.

Важными аспектами для проведения таких измерений являются нейтронные спектры и возможности концентрировать нейтронные потоки.

Результаты наших измерений спектров прямых пучков (Рисунок 10) комплекса нейтронографических установок размещенных на импульсном источнике тепловых нейтронов позволяют оптимизировать эксперименты при высоком давлении.

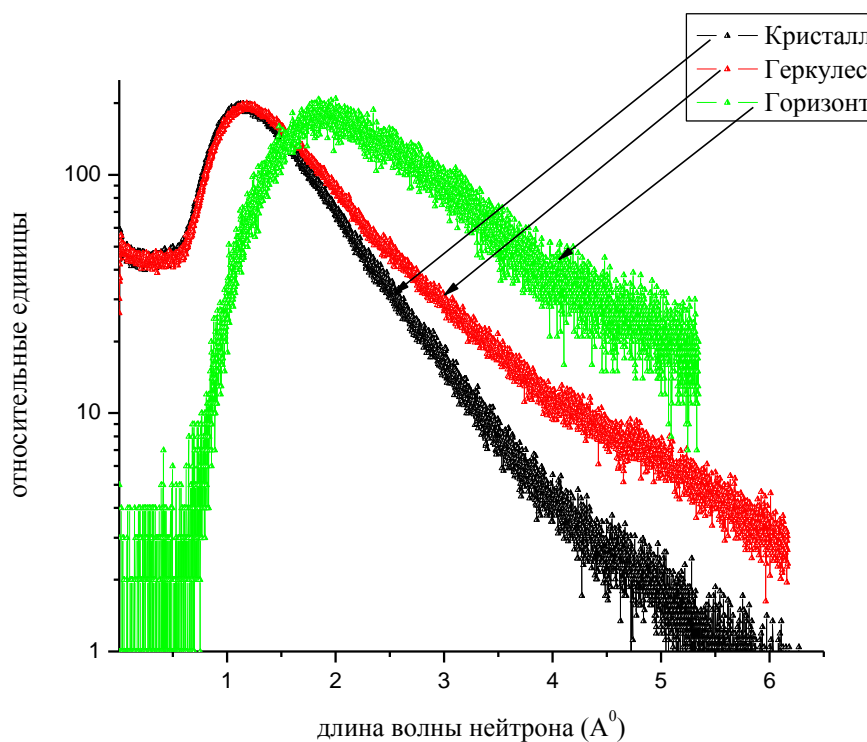


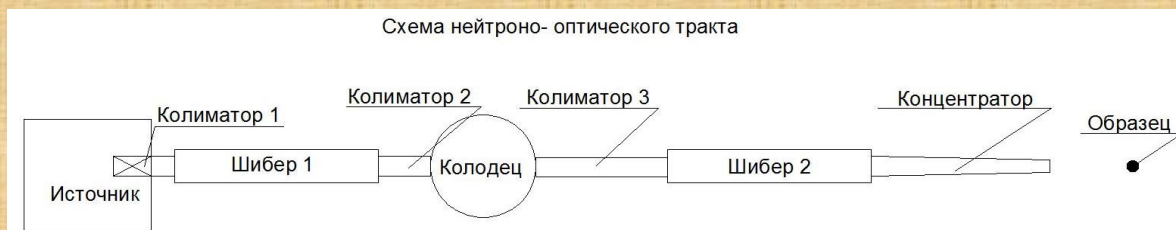
Рисунок 10 - Сравнение спектров нейтронов от длины волны нейтрона для каналов различных установок ИН-06 нормированных на максимум пиков.

Видно, что спектры на установках «Кристалл» и «Геркулес» похожи, но спектр «Геркулеса» более «мягкий»: часть спектра содержащая низко-энергетические нейтроны у него более высокая. Это связано с тем, что перед образцом в установке «Геркулес» имеется нейтронный концентратор (Рисунок 11). Нейтронный трапециевидный концентратор с прямоугольными входным и выходным апертурами изготовлен из «суперзеркал» - нейтронно-оптических элементов из стекла с многослойным покрытием на основе Ti и Ni. «Суперзеркала» для «нейтронного концентратора» обеспечивают критический угол отражения нейтронов не менее 2.5 величины критического угла изотопа ^{58}Ni (т.е. кратность «суперзеркала» $m \geq 2.5$). Нейтронный концентратор позволяет увеличить интенсивность падающего на образец потока нейтронов в ~ 2 раза для нейтронов с $\lambda > 2,5 \text{ \AA}$. Трапециевидная сборка из «Суперзеркал» помещена в массивный стальной корпус для избежания деформации и разрушения стёкол концентратора.

Размеры нейтронного трапециевидного концентратора:

1) Длина концентратора 1800 мм . 2) Размеры внутреннего трапециевидного канала : входная апертура-55x75мм; выходная апертура -24x 48мм.

Нейтронно - оптический тракт комплекса Геркулес - Диас



Нейтронный концентратор



длина 1800 мм
 размеры внутреннего трапециевидного канала (мм).
 входной
 горизонталь: 55
 вертикаль: 75
 выходной
 горизонталь: 24
 вертикаль: 48

«Суперзеркала» - нейтронно-оптические элементы с многослойным покрытием на основе Ti и Ni. «Суперзеркала» для «нейтронного концентратора» должны обеспечивать критический угол отражения нейтронов не менее 2.5 величины критического угла изотопа ^{58}Ni (т.е. кратность «суперзеркала» $m \geq 2.5$).

Нейтронные коллиматор и концентратор позволяют увеличить интенсивность падающего на образец потока нейтронов в ~ 3 раза для нейтронов с $\lambda > 2,5 \text{ \AA}$

Рисунок 11 - Нейтронный концентратор.

Заметно отличается спектр канала установки «Горизонт» (малоугловой спектрометр-рефлектометр), он намного «мягче» других каналов. Это объясняется тем, что на этом канале стоит изогнутый зеркальный нейтронный волновод, который, как видно из рисунка, хорошо выполняет свою задачу по проводке до образца медленных нейтронов и отсеиванию высокоэнергетических нейтронов. Нейтронный волновод имеет зеркальный канал длиной 7 м, изогнутый в вертикальной плоскости вниз, с радиусом кривизны 520 м. Верхние и боковые стенки канала представляют собой многослойные суперзеркала NiMo/Ti с $m=2$ (т.е. критический угол в 2 раза больше, чем для естественной смеси изотопов Ni), а нижние стенки – Ni-зеркала. Кожух нейтронного волновода заполнен полиэтиленовой крошкой, рассеивающей нейтроны, не попавшие в зеркальный канал. Для уменьшения потерь кожух вакуумируется.

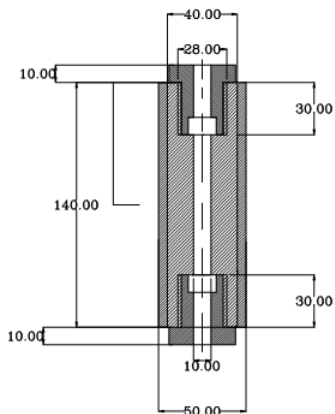
Нами созданы в составе нейтронографического комплекса следующие установки для исследования при высоком давлении:

А) Нейтронографическая установка ПРЕСС-1 на импульсном источнике РАДЭКС ИЯИ РАН.

а)



б)



в)

Рисунок 12 - Часть нейтронографической установки ПРЕСС-1:

а) пресс усилием до 15 тонн со станцией высокого давления с пультом дистанционного управления,

б) камеры высокого давления для упругого(на основе сплава нулевой матрицей TiZr с стальной поддержкой) и неупругого рассеяния из алюминиевого сплава,

в) схема камеры.

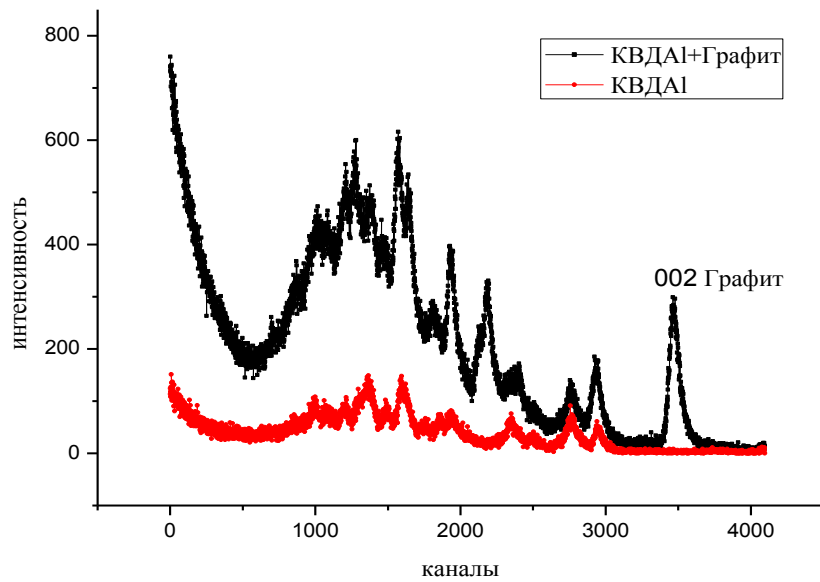


Рисунок 13 - Сравнение экспериментальных времяпролетных спектров нейтронов для камеры высокого давления из твердого алюминиевого сплава без образца и камеры с поликристаллическим графитом.

Б) Нейтронографический комплекс «Геркулес-Диаз» (ИЯИ РАН-ИФВД РАН-НИЦ КИ) на импульсно источнике ИН06 ИЯИ РАН:

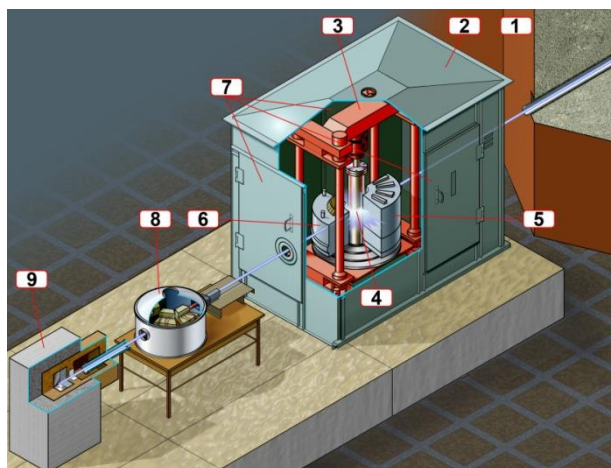


Рисунок 14 - Нейтронографический комплекс «Геркулес-Диаз»: 1 - защита источника нейтронов, 2 — герметичный сейф с возможностью создания водородной атмосферы, 3 — пресс для создания давления, 4 — образец в криостате, 5 — блок детекторов упругого рассеяния, 6 — блок детекторов неупругого рассеяния, 7 - двери сейфа, 8-многоцелевой дифрактометр «Диаз», 9 — ловушка нейтронного пучка.



а)



б)

Рисунок 15 - Нейтронографический комплекс «Геркулес-Диас»:

а) — герметичный сейф с возможностью создания водородной атмосферы,

б) — пресс усилием до 250 тонн для создания давления.

Ниже показаны экспериментальные нейтронограммы образцов измеренных на нейтронографических установках Геркулес и МНС импульсного источника нейтронов ИН-06 ИЯИ РАН.

Создание камер высокого давления для структурных исследований из данных дифракции тепловых нейтронов наиболее эффективно при использовании в качестве материала камеры сплава с нулевой матрицей TiZr не дающего своих пиков на нейтронограмме. Проверка сплава на наличие нулевой матрицы возможно только методом рассеяния тепловых нейтронов.

Нами проводилось тестирования нашего сплава до изготовления камер высокого давления (Рисунок 17). Даже качественное сравнение со спектром падающего пучка тепловых нейтронов установки Геркулес, показывает, что наш сплав не имеет дифракционных пиков, но обладает некогерентным фоном. Для калибровки спектров нами измерялся и дифракционный спектр мелкого порошка технического абразива в основном состоящего из синтетического технического алмаза. Данный порошок измерялся и на другой нейтронографической установке МНС, предназначенной также и для исследования квазиупругого рассеяния наноматериалов.

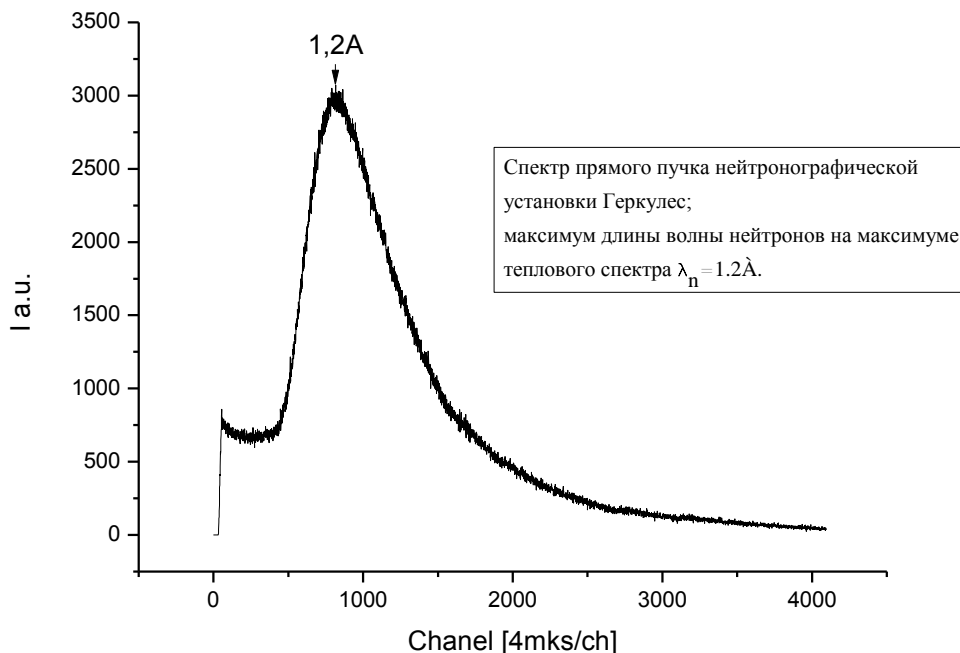


Рисунок 16 - Спектр прямого пучка тепловых нейтронов на нейтронографической установке высокого давления ГЕРКУЛЕС (ИЯИ-ИФВД-НИЦ КИ).

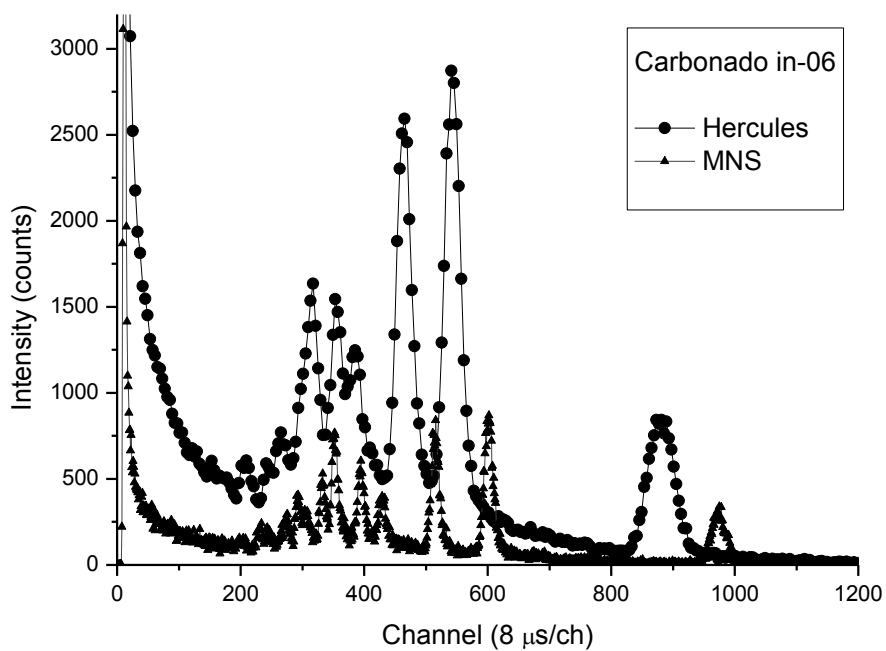


Рисунок 17 - Нейтронограммы поликристаллического образца на основе синтетического алмаза-карбонадо измеренные на установках «Геркулес» (ИЯИ-ИФВД-НИЦ КИ) и МНС (ФИ РАН-ИЯИ), измеренные при углах рассеяния близких к 90град.

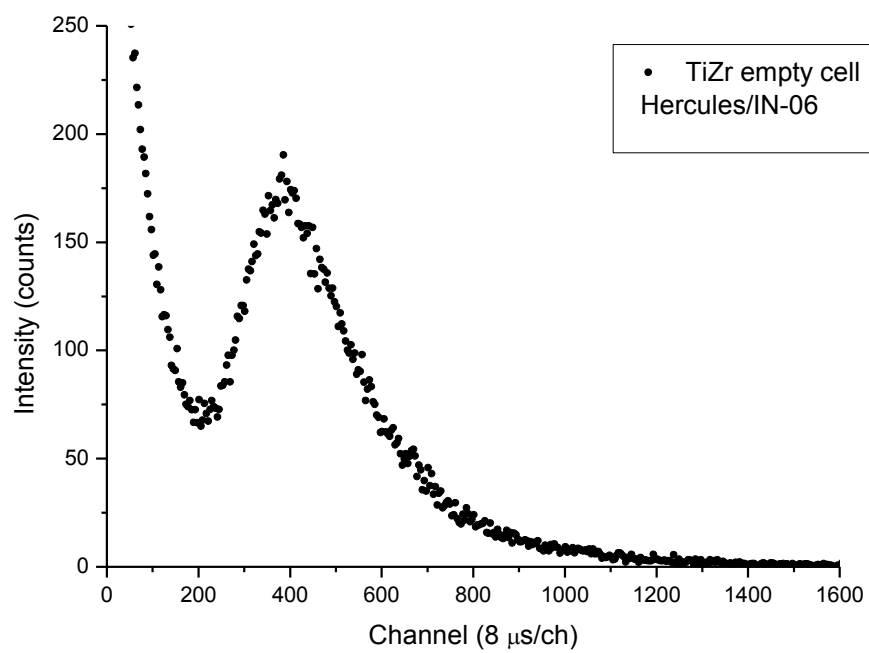


Рисунок 18 - Нейтронограмма сплава с нулевой матрицей TiZr для элементов камер высокого давления и контейнеров образцов для нейтронографических измерений.

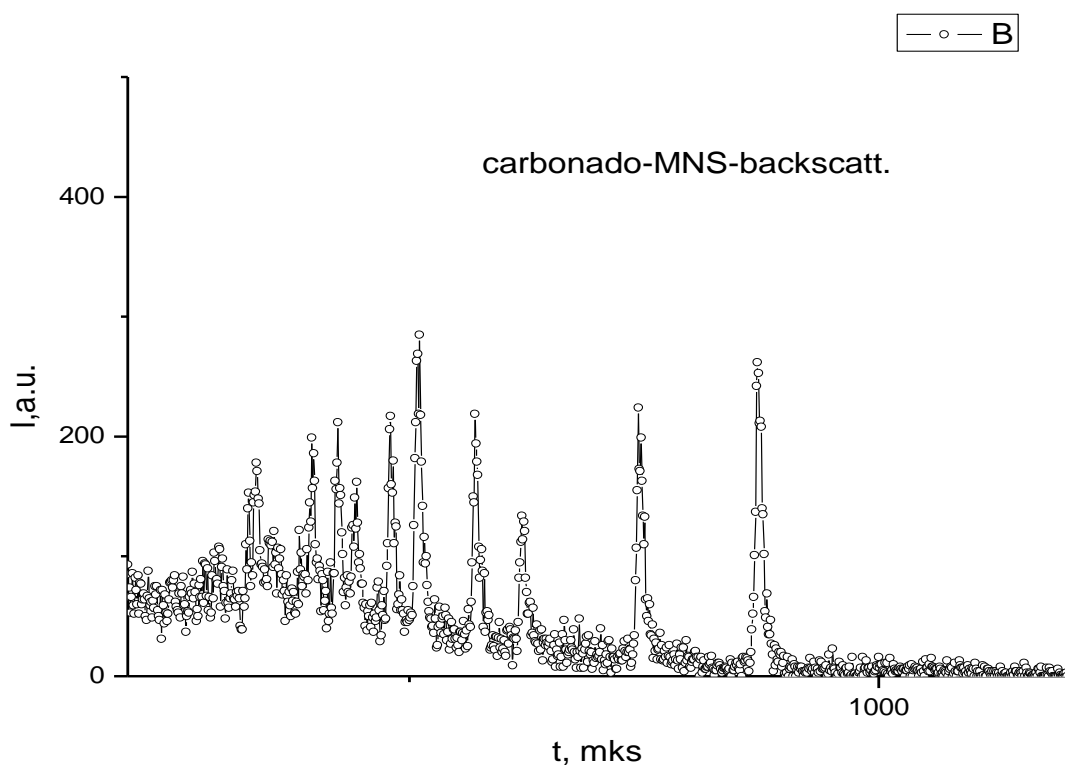


Рисунок 19 - Нейтронограмма поликристаллического образца на основе синтетического алмаза-карбонадо, измеренная на установке МНС (ФИ РАН-ИЯИ) с помощью детектора обратного рассеяния и фокусировкой по времени пролета.

На Рисунке 20 показаны камеры высокого давления, разработанные в ИЯИ РАН и предназначенные как для нейтронной дифракции, так и для неупругого рассеяния нейтронов. Максимальные значения давлений, которых удалось достичь на больших образцах при помощи камер разработки ИЯИ РАН составляют: 4 GPa для дифракции и 3.3 GPa для неупругого рассеяния нейтронов. Эти параметры являются рекордными для больших образцов (порядка кубического сантиметра и более). Максимальный объем образца составляет 10 см³.

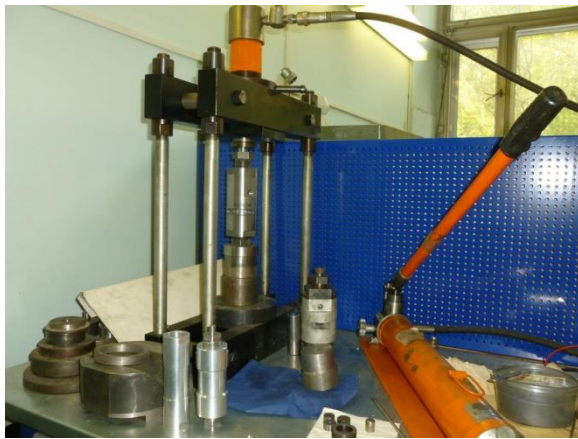


Рисунок 20 - Камеры высокого давления для нейтронных дифракции и спектроскопии, разработанные в ИЯИ РАН.

1.3 In-situ измерения водородсодержащих систем с изменением давления, исследование эластомеров при отрицательном одноосном давлении - растяжении

С целью развития метода рентгенографических измерений при одноосном отрицательном давлении – растяжении был разработан и изготовлен миниатюрный аппарат с автоматическим контролем усилия и степени растяжения. Данный аппарат помещается на дифрактометр IPDS в ИЯИ РАН и дает возможность проводить измерения рентгенограмм образцов, как в ходе медленного растяжения, так и с экспозицией пошагово. На чертеже (Рисунок 21) представлены габариты данного аппарата.

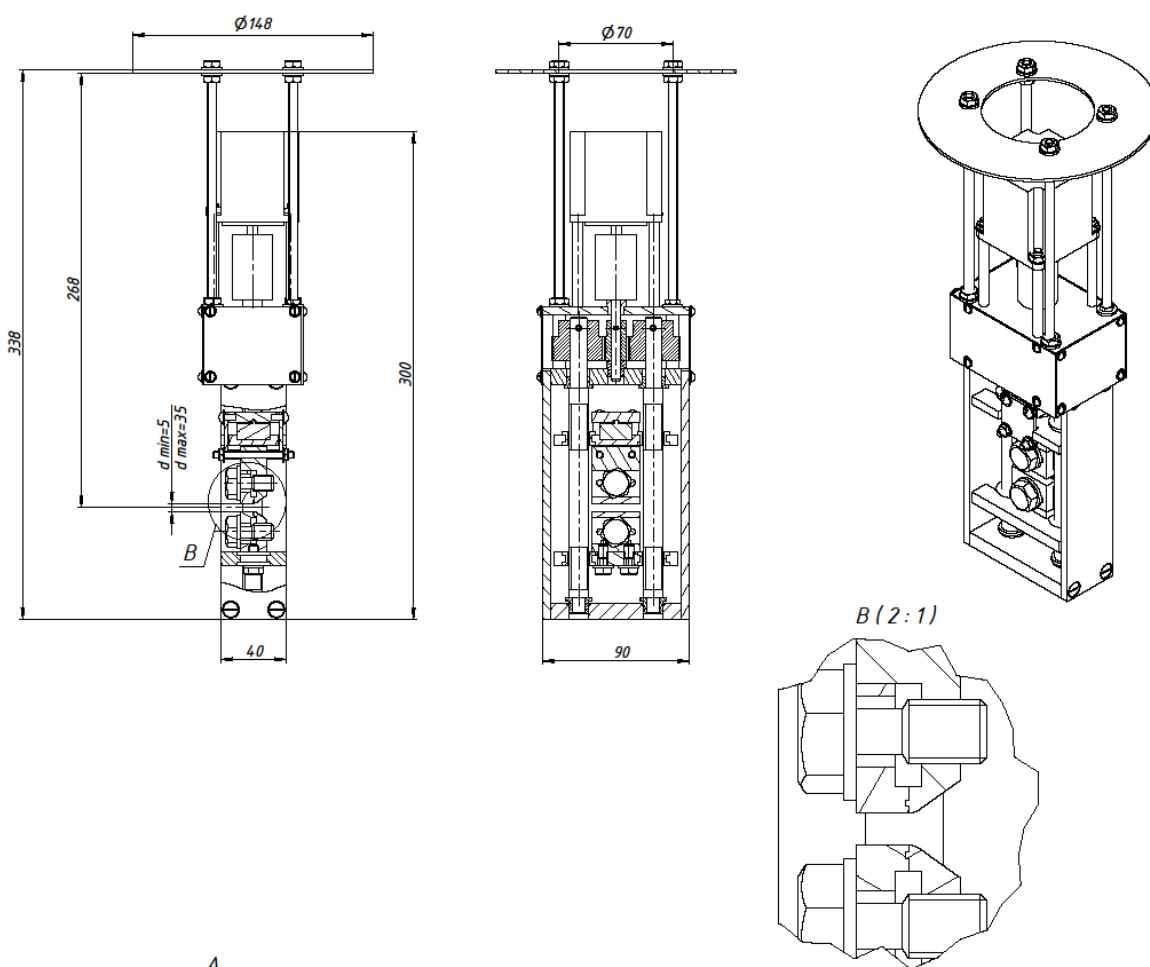


Рисунок 21 - Разработанный миниатюрный аппарат с автоматическим контролем усилия и степени растяжения Камеры высокого давления.

На фотографии (Рисунок 22) показаны данный аппарат и рентгеновский дифрактометр IPDS:



Рисунок 22 - Аппарат с автоматическим контролем усилия и степени растяжения на дифрактометре в ИЯИ РАН.

Резинотехнические изделия (РТИ) составляют самую многочисленную группу изделий из эластомеров, выпускаемых резиновой промышленностью и насчитывающую более 100 тыс. наименований. РТИ – это транспортерные ленты и приводные ремни, это рукава и амортизаторы, это различные уплотнители, средства индивидуальной защиты человека и многое другое.

Основными потребителями РТИ и эластомерных материалов технического назначения являются автотракторное машиностроение, авиация, ракетно-космическая техника, судостроение, атомная энергетика, железнодорожный транспорт,

специальное машиностроение, добывающая промышленность, строительная индустрия и ряд других. Однако развитие современной техники требует создания все новых материалов с улучшенным комплексом свойств. При этом четко прослеживается тенденция: чем сложнее и совершеннее создаваемая техника, тем больше в ней используется РТИ и тем более жесткие требования предъявляются к изделиям и эластомерным материалам.

Основные тенденции сегодняшних разработок – это повышение работоспособности эластомерных материалов при все более высоких и низких температурах, воздействии различных, в том числе высокоагрессивных, сред, повышение огне- и радиационной стойкости, улучшении других специфических свойств, определяемых условиями применения. Поэтому основными направлениями создания конкурентно-способных эластомерных материалов с заданными свойствами является регулирование состава и структуры известных типов каучуков и эластомерных материалов на их основе за счет рецептурно-технологических факторов, опираясь на полученные фундаментальные знания о процессах вулканизации, усиления и модификации, об особенностях поведения эластомерных материалов в процессе переработки и в условиях эксплуатации.

Бутадиен-нитрильные каучуки являются продуктом совместной полимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК). Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) широко применяют для изготовления маслостойких резиновых технических изделий (РТИ) таких как рукава, конвейерные ленты, техпластина, формовые и неформовые детали, предназначенных для комплектации машин и механизмов, работающих практически во всех отраслях промышленности в агрессивных средах топлив, масел, смазок. Переход от одной марки БНК к другой часто сопровождается снижением качества РТИ, особенно по морозо-, термостойкости, стойкости к воздействию ряда сред. При переходе к использованию экологичных БНК эти проблемы в промышленности РТИ еще более обострились.

Вскрытие противоречий в технологии получения БНК заставило нас изучить проблему в 4 направлениях:

- поиск эмульгаторов, позволяющих получить устойчивые латексы на стадиях полимеризации и отгонки мономеров, способны коагулироваться малым

количеством электролита, ведущих к минимальному загрязнению водоемов, дающих каучуки высоко качества;

- изучение возможности возврата эмульгатора;
- повышение стандартности каучуков по скорости вулканизации;
- повышение стабильности каучуков и вулканизатов.

В результате проведенных исследований создана малоотходная технология получения БНК, стандартного по скорости вулканизации, содержанию некаучуковых компонентов и с нетоксичными стабилизаторами.

Таким образом, современный ассортимент БНК, состоящий из большого набора отечественных и импортных каучуков с различными техническими характеристиками и индивидуальными особенностями получения, требует разработки новых специальных подходов к рецептуростроению и переработке.

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод, который в основном используется в рентгенофазовом анализе.

Целью работы является: исследование влияния степени сшивания вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных эластомеров на их озоностойкость.

В настоящее время известно свыше 300 марок БНК. История БНК насчитывает более 70 лет.

Первым различием БНК является содержание НАК, каучуки могут быть разбиты на следующие группы:

Изделия из БНК используются в нефтедобывающей, нефтехимической, автомобильной, авиационной, горнодобывающей и других отраслях промышленности. Ассортимент изделий очень разнообразен и включает уплотнители, прокладки, рукава, маслостойкие транспортерные ленты, втулки, мягкую тару для масел и горючего, технические пластины, шланги, амортизаторы, прорезиненные ткани, шпатлевки, печатные валы, электронагревательные элементы, покрытия для полов, антистатическую обувь, маты для компьютеров, покрытия различного назначения, рубероид, клеи, изделия пищевого и медицинского назначения и другие.

Для изготовления маслобензостойких РТИ различного назначения в России широко используются парафинатные БНК марки БНКС. В составе этих каучуков присутствуют нерастворимые парафинаты кальция. Ранее было показано, что в ряде

случаев морозостойкость резин на основе каучуков БНКС ниже, чем для резин на основе сульфонатных каучуков СКН-С. Снижение морозостойкости резин при переходе от каучуков СКН-С к каучукам БНКС связано не с ухудшением низкотемпературных свойств полимерной части каучука, а с изменением структуры вулканизата в присутствии эмульгатора. Основное различие в низкотемпературном поведении каучуков БНКС и СКН-С проявляется только в различной морозостойкости резин на их основе. Однако оно не всегда связано только с содержанием солей кальция.

В течении последних лет все большее внимание исследователей привлекает влияние агрессивных сред на деструкцию и старение полимерных изделий. Это связано с тем, что с одной стороны, расширение сферы их применения с каждым годом увеличивает число случаев, когда изделия из полимеров работают в агрессивных средах, с другой стороны, интенсификация технологических процессов связана с резким возрастанием концентрации агрессивных примесей в средах, где работают изделия из полимеров. К числу примеров можно отнести увеличение мощности и напряженности силовых полей, в которых работают полимерные диэлектрики (прокладки в конденсаторах, изоляция кабелей и т.д.). Оказалось, что их старение и пробой обусловлены образованием озона из атмосферного кислорода. Меры по борьбе с этим явлением должны включать не только разработку способов повышения стойкости диэлектрика к озону, но и способы уменьшения количества озона вблизи полимера, например, путем исключения пустот в кабельной изоляции или обдува поверхности диэлектриков в силовых устройствах.

Озон обладает мощной окислительной способностью, которая значительно выше, чем у кислорода воздуха. Деструкция полимеров с насыщенной полимерной цепью легко протекает при умеренных температурах, в том числе ниже 0°. Особенно губительно действует озон на эластомеры, содержащие $>C=C<$ - связи в главной цепи макромолекулы.

Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) широко применяют для изготовления маслостойких резиновых технических изделий (РТИ) таких как рукава, конвейерные ленты, техпластина, формовые и неформовые детали, предназначенных для

комплектации машин и механизмов, работающих практически во всех отраслях промышленности в агрессивных средах топлив, масел, смазок.

Были использованы следующие бутадиен-нитрильные каучуки: некалевые (ГОСТ 7738-65) СКН-18, СКН-26, СКН-40; парафинатные ТУ 38.30313-98) БНКС-18, БНКСМ-28, БНКС-40. Все исследованные каучуки полностью соответствовали техническим условиям (ТУ) на каждый тип и марку.

Бутадиен-нитрильные эластомеры марки СКН (СКН-18, СКН-26, СКН-40)

Стандартные образцы с различным содержанием связанного акрилонитрила. Макромолекула сополимера построена из статистически чередующихся звеньев бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК).

Синтетический бутадиен-нитрильный каучук получают сополимеризацией мономеров в водной эмульсии при 5⁰С или 30⁰С. Содержание связанного акрилонитрила составляет от 17 до 45%. Эти каучуки выпускают в брикетах от светло-желтого до светло-коричневого цвета с плотностью 940 – 1020 кг/м³ (0,94 – 1,02 г/см³); растворимы в кетонах, хлорированных углеводородах. Среднемассовая молекулярная масса составляет 200000 - 300000 при широком ММР. БНК представляют собой аморфные сополимеры, не способные к кристаллизации. Благодаря присутствию полярных нитрильных групп (— CN) каучуки стойки к действию технических масел, бензина, алифатических углеводородов. БНК стойки к тепловому старению; их низкая стойкость к действию озона может быть повышена путем модификации поливинилхлоридом.

Для вулканизации БНК используют главным образом серу, а также органические дисульфиды и перекиси. В качестве наполнителей применяют главным образом активные и полуактивные сажи, тонкодисперсную двуокись кремния (“белую сажу“). С увеличением содержания связанного акрилонитрила повышаются прочностные свойства, износостойкость, масло – и бензостойкость, но ухудшаются эластические свойства и морозостойкость резин на основе этих каучуков.

Бутадиен-нитрильные эластомеры марки БНКС (БНКС-18, БНКС-28, БНКС-40)

Область применения БНКС-18: рукава высокого давления, тормозные шланги при низких температурах до -50⁰С. Сальники, в том числе армированные, ремни для

автотранспортной и сельскохозяйственной техники. Формовые изделия для авиационной промышленности.

Область применения БНКС-28: детали электроизоляционные для автомобилей, ремни, кольца, уплотнители, фрикционные накладки, формовые детали для буровой, автотракторной промышленности, для ж/д транспорта, горнодобывающего оборудования.

Область применения БНКС-40: рукава, формовые РТД, обкладка транспортерных лент, акустические покрытия и др.

Все рукава, которые производятся из БНКС, характеризуются высоким качеством и обеспечивают требуемый уровень работоспособности в широком интервале температур (от температур умеренного климата до условий Крайнего Севера или тропического климата) в зависимости от назначения.

Вулканизирующие агенты

Сера

Сера обычно выпускается в виде порошка и имеет желтый и серо-желтый цвет, высокой степени очистки и дисперсности. В воде она практически не растворима, хорошо растворяется в безводном аммиаке, сероуглероде и в ряде органических растворителей (фенол, бензол, дихлорэтан и др.).

Плотность серы - $2,07 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}}=114^{\circ}\text{C}$. Содержание серы в резиновых смесях определяется природой полимера, содержанием ускорителей вулканизации и содержанием других компонентов смеси, и обычно не превышает 3 массовых частей на 100 массовых частей каучука.

Оксид цинка

является агентом серной вулканизации и имеет формулу: ZnO

Белый порошок, плотностью $5,6 \text{ г/см}^3$, средняя величина частиц – $0,8 \div 0,2 \text{ мкм}$, $T_{\text{пл}} = 180^{\circ}\text{C}$. Оксид цинка используется как активатор ускорителей вулканизации.

Оксид цинка имеет формулу ZnO .

Свойства оксида цинка обуславливают его широко применение в фармацевтической промышленности. Оксид цинка нашел широкое применение в создании абразивных зубных паст и цементов в терапевтической стоматологии, в

крема для загара и косметических процедурах, в производстве электрокабеля, искусственной кожи и резинотехнических изделий. Кроме того, применение распространено в шинной, лакокрасочной, нефтеперерабатывающей промышленности. Оксид цинка участвует в процессе производства стекла и керамики.

Известно также, что оксид цинка обладает фотокаталитической активностью, что на практике используется для создания самоочищающихся поверхностей, бактерицидных покрытий для стен и потолков в больницах и пр. Для фотокаталитической очистки воды в промышленных масштабах оксид цинка в настоящее время не используется.

Для смесей из БНК особенно большое значение имеет рациональный режим изготовления, так как в смесях из этого каучука распределение всех ингредиентов, особенно серы, вызывает большие затруднения. Вследствие этого серу рекомендуется вводить в начале цикла смешения.

Вместе с серой целесообразно вводить оксид цинка и стеарин. Наполнители обычно вводят в два, а иногда даже в три приема. Первую половину наполнителя добавляют после серы, окиси цинка и стеарина. Только после тщательного распределения первой половины наполнителя можно добавлять вторую половину.

В большинстве случаев сначала вводят активные наполнители, а затем неактивные. Пластификаторы обычно лучше добавлять после того, как все наполнители хорошо распределены. Однако в зависимости от типа каучука и степени наполнения порядок введения мягчителей может изменяться. Так, в случае применения жестких каучуков высокотемпературной полимеризации или смесей с очень высоким наполнением целесообразно сначала ввести часть мягчителя. Возможно также введение попеременно наполнителей и мягчителей особенно для смесей, содержащих много наполнителя.

Если в смеси содержатся различные классы мягчителей, то первыми надо добавлять мягчители каменноугольного и нефтяного происхождения, эмульгаторы, а затем сложноэфирные пластификаторы. Ускорители добавляются в конце цикла смешения, в нашем случае это сульфенамид Ц. Противостарители целесообразно вводить в начале, вместе с оксидом цинка и стеарином.

2. Вулканизацию резиновых смесей проводили в электропрессе при температуре 170⁰С в течении 15 минут и давлении 170 кгс/см².

В ИБХФ РАН разработан ГОСТ 718.93 «ЕСЗКС. Резины. Метод определения эффективности антиозонантов», основанный на использовании метода релаксации напряжений. В ГОСТ 0.026-74 ЕСЗКС. «Резины. Метод ускоренного испытания на стойкость к озонному старению» установлены визуальные методы сравнительной оценки стойкости резин к воздействию озона по изменению внешнего вида и показателей физико-механических свойств. Они дают лишь сравнительную оценку защитной способности стабилизаторов. Метод основанный на изменении скорости релаксации напряжений, является экспрессным и прецизионным и дает количественную оценку эффективности антиозонантов. Испытания проводят при заданной концентрации озона, дозировке антиозонанта, температуре 30⁰С и статистической деформации растяжения 30%, близкой к критической деформации, при которой наблюдается максимальная скорость реакции. По отношению скоростей релаксации напряжений в результате озонного старения контрольных образцов V и образцов, содержащих антиозонант Va, определяют коэффициент эффективности антиозонанта:

$$K_{\text{эфф}} : K_{\text{эфф}} = V / Va$$

Эффективные антиозонанты имеют K_{эфф} более 4, умеренно эффективные – 2-4, малоэффективные – менее 2.

Для определения эффективности защиты от озонного старения резин на основе смесей диеновых каучуков и насыщенных термоэластопластов или эластомеров определяют скорость релаксации в озono-воздушной смеси при различных деформациях растяжения и температурах.

Метод релаксации напряжений заключается в том, что производится измерение и запись кинетики спада усилия в образцах длиной 20, шириной 4 и толщиной 0,35±0,40 мм., подвергнутых практически мгновенной деформации растяжения. Сначала наблюдается быстрый процесс спада усилия за счет физической релаксации (рис.1). Затем этот процесс замедляется и в отсутствие ползучести и химического реагента усилие достигает постоянной величины (рис.1). В озono-воздушной среде деструкция молекул каучука приводит к росту скорости спада усилия.

Обработка экспериментальных данных производится следующим образом. На кривых релаксации напряжений в растянутом образце спустя 3 мин. с момента деформирования образца отмечают точку начала выделяемого участка равномерного спада усилия (рис.1). по наклону этого участка рассчитывают скорость лимитирующей стадии релаксации напряжений. Для этого, через точку кривой F_1 , соответствующую $t_1 = 3$ мин., и т. F_2 , соответствующую времени окончания эксперимента $t_2 = 15$ или 20 мин., проводят прямую А. В случае разрушения образца ранее 20 мин. находят точку перегиба кривой спада усилия F_2 и проводят прямую А через т.т. F_1 и F_2 . Скорость релаксации напряжений рассчитывают по формуле :

$$V = (F_1 - F_2)/F_{\infty}(t_2 - t_1), \text{ мин}^{-1}$$

Где $(F_1 - F_2)$ – изменение усилия в образце за время $(t_2 - t_1)$ мин.; F_{∞} - условно-равновесное значение при $t = 0$, т.е. часть начального усилия, отсекаемая прямой А.

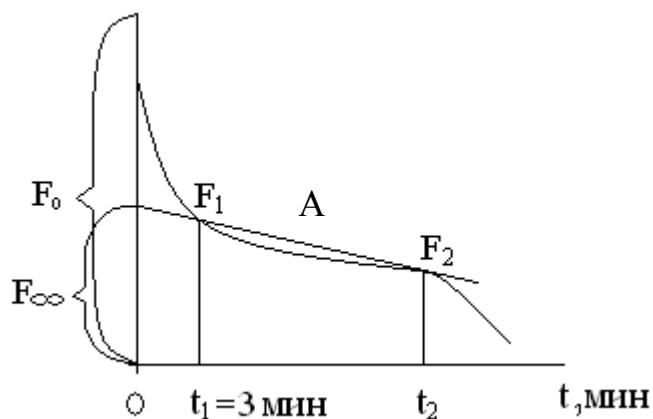


Рисунок 23 - Кривая спада усилия в растянутом образце

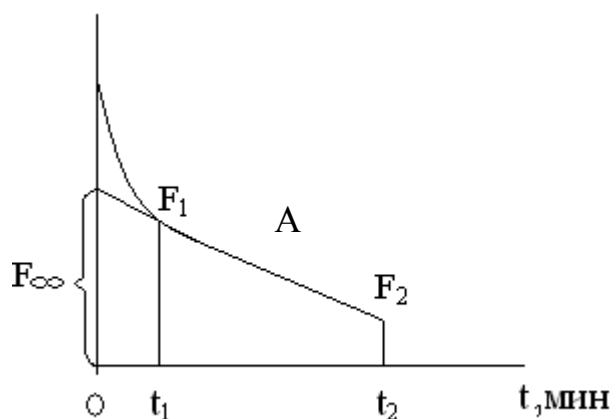


Рисунок 24 - Кривая спада усилия в растянутом образце при разрыве образца.

Определение плотности вулканизационной сетки

Определение плотности вулканизационной сетки методом равновесного набухания вулканизатов. Набухание проводили в хлороформе, оценивали степень сшивания компонентов.

Из каждого вулканизата вырезают по пять образцов различной формы массой около 20-30 мг и помещают их в бюксы. В бюксы заливают растворитель примерно на треть объема бюкса, плотно закрывают крышкой и оставляют на 24-48 часов. Взвешивание набухших образцов проводят под тягой на торсионных весах. Образец вынимают из растворителя пинцетом, быстро промокают фильтровальной бумагой и через 30 с. фиксируют вес образца. Взвешенные набухшие образцы выкладывают по порядку на стеклянную подложку, помечают ее и оставляют для высушивания в течение не менее 24 часов. Массу сухих образцов определяют точным взвешиванием на торсионных весах.

Для каждого образца рассчитывают равновесную степень набухания:

$$Q = [(W_n - W_c) * \rho_{к-ка}] / [P * W_c * \rho_{р-ля}]$$

где: W_n и W_c – массы набухшего и высохшего образца

P – массовая доля каучука в вулканизате /рассчитывается по рецепту смеси.

$\rho_{к-ка}$ и $\rho_{р-ля}$ - плотности каучука и растворителя:

для каучуков СКН-18 и БНКС-18 $\rho=0,9456 \text{ г/см}^3$, для каучука СКН-26 и БНКС-28 $\rho=0,9706 \text{ г/см}^3$, для каучука СКН-40 и БНКС-40 $\rho=0,997 \text{ г/см}^3$, для хлороформа $\rho=1,489 \text{ г/см}^3$.

Рентгеноструктурный анализ вулканизатов

Основная цель рентгеноструктурного анализа вулканизатов на основе СКН заключалась в том, что бы определить изменение текстуры в зависимости от степени сшивания. Предварительные исследования показали, что методически наиболее удобным, оказалось, проследить механизм деформации по пикам рентгеновской дифракции активатора вулканизации ZnO , который и использовался в качестве зонда структуры вулканизации.

Образцы для исследований выбирались из вырубленных лент шириной 4-5 мм длиной до 25 мм, толщиной 0,35 мм. Для рентгенофазового анализа образцов в основном использовалось молибденовое излучение (анод-Мо) MoK_α ($\lambda=0,709\text{\AA}$) на дифрактометре STOE IPDS II в ИЯИ РАН с плоским графитовым монохроматором и в ряде случаев медное излучение (анод-Cu) CuK_α ($\lambda=1,54\text{\AA}$) с плоским германиевым монохроматором.

Порошковая дифракция с конусами Дебая-Шеррера для ZnO

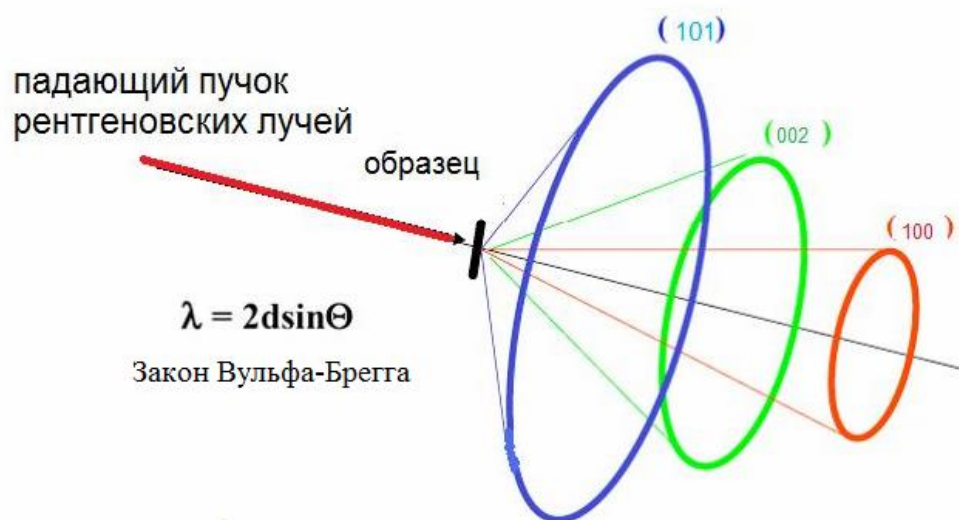


Рисунок 25 - Схема рентгеновской дифракции для ZnO (показаны только три первых дифракционных конуса).

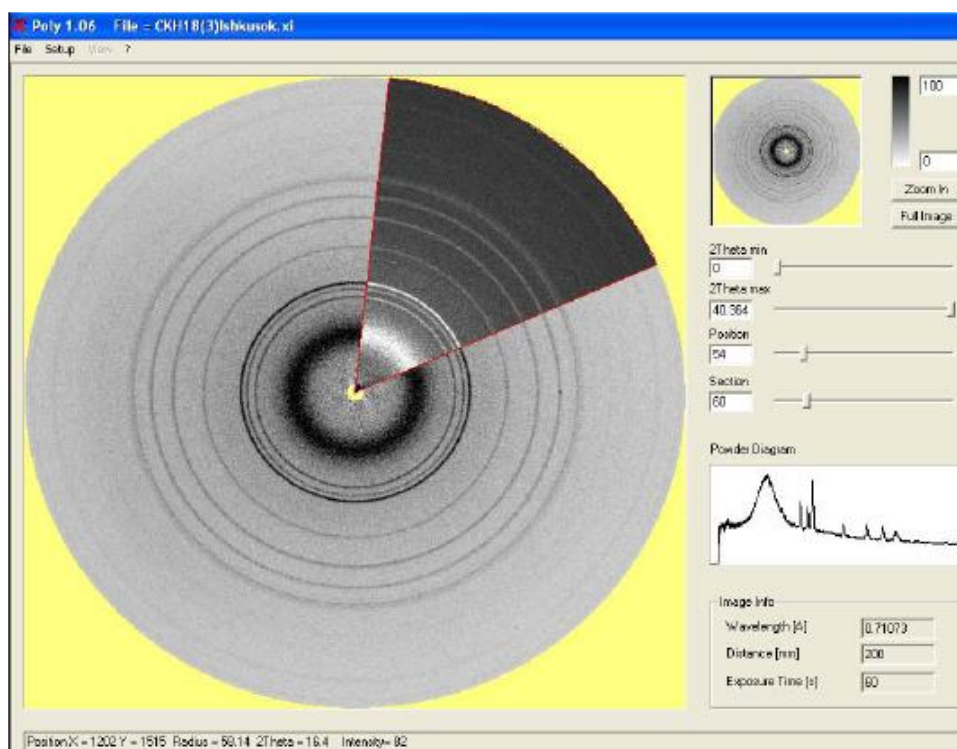
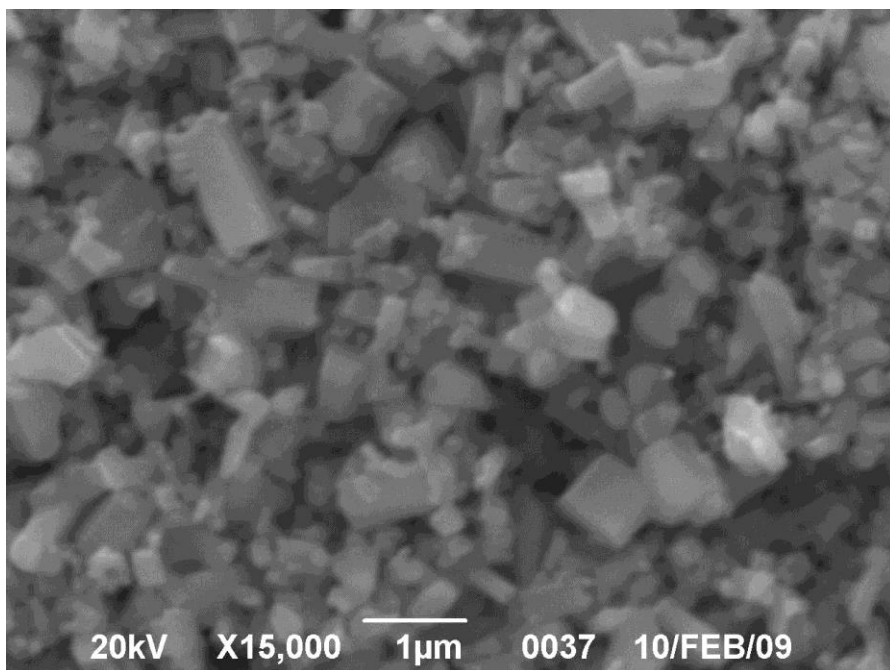
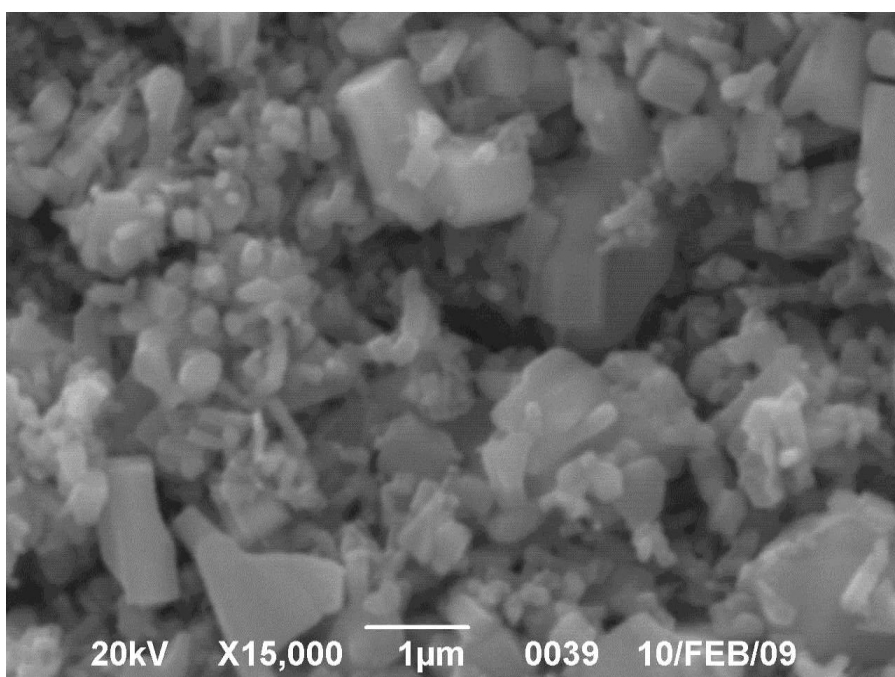


Рисунок 26 - Дифрактограмма смеси исходного каучука с порошком ZnO-проекция дифракционных конусов

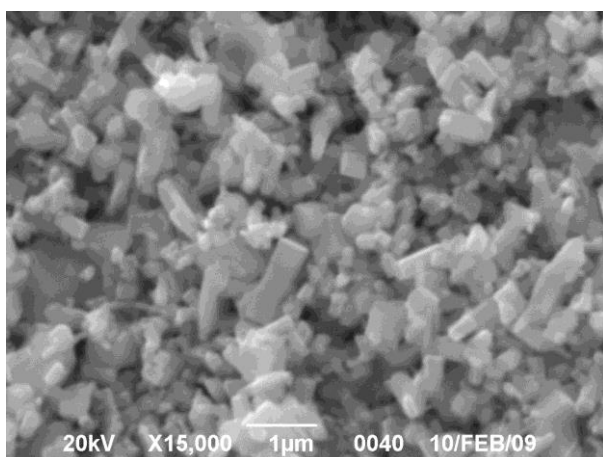
Для более полной характеристики образцов были проведены измерения исходного порошка ZnO при различных увеличениях с помощью современного сканирующего микроскопа JSM-6390 с целью проведения гранулометрического анализа.



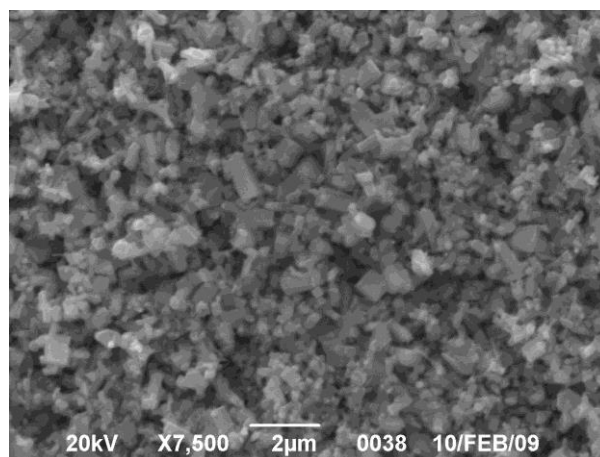
a)



б)



в)



г)

Рисунок .27 - Фотографии порошка ZnO при разном увеличении :

x15000 (а,б,в) , x7500 (г).

Из Рисунка 27 видно, что порошок неоднородный и имеется значительное количество гранул вытянутой формы с размерами до 2 микрон .

Вытянутая форма, по-видимому, связана с тем, что элементарная ячейка соединения ZnO имеет гексагональную симметрию (пространственная группа симметрии $R\bar{6}3m\bar{c}$) согласно различным рентгеновским измерениям.

Установлено, что что используемый в работе порошок содержит только гексагональную фазу ZnO и не содержит каких-либо структурных фаз других веществ.

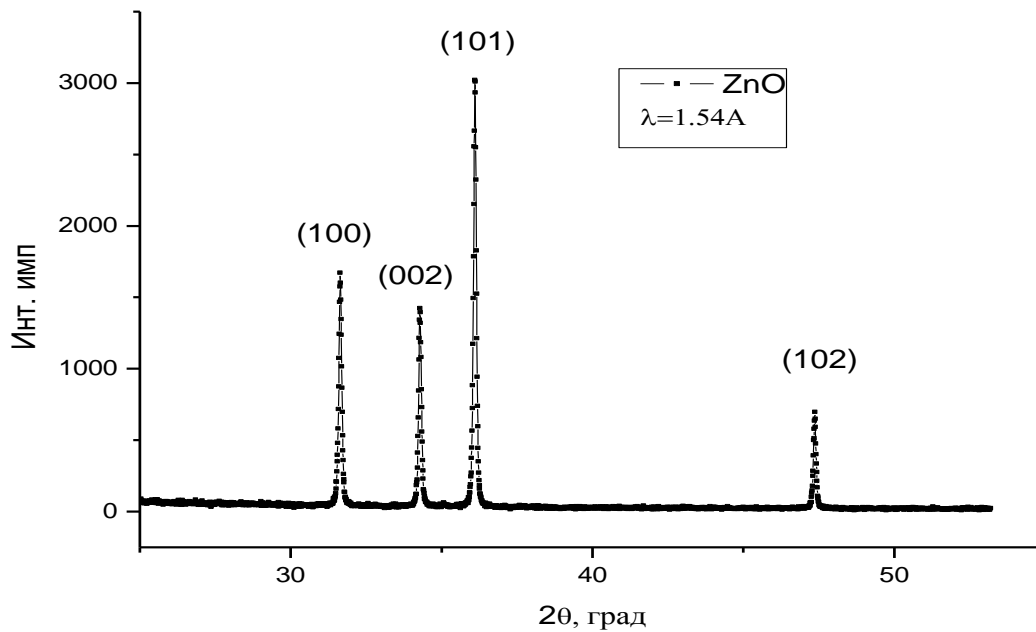


Рисунок 28 - Часть рентгенограммы исходного порошка ZnO.

Время измерений данной рентгенограммы составляло 30 минут.

А время измерений на дифрактометре STOE IPDS с использованием рентгеновского молибденового излучения MoK_α ($\lambda=0.709\text{Å}$), представленного на рис.3.4. , составляло 1-5 минуты. Интенсивности основных рефлексов ZnO (110),(002) и (101), согласно литературным данным связаны соотношением: 57:41:100. В дальнейшем, для ускорения рентгеновских измерений, использовалось молибденовое излучение и двухкоординатный детектор.

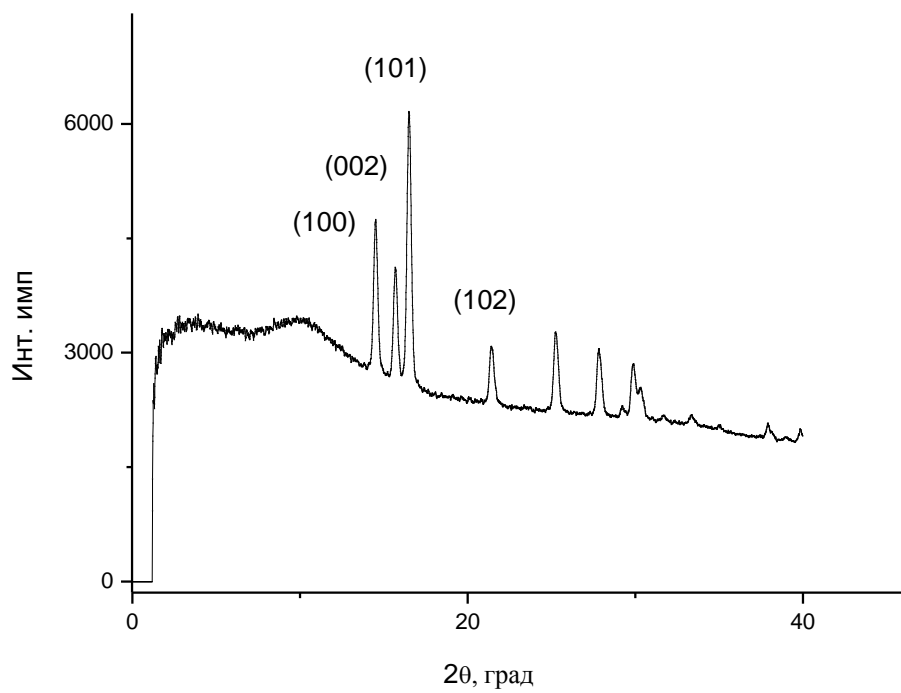


Рисунок 29 - Рентгенограмма использованного в работе порошка ZnO .

На Рисунке 30 приведены тестовые рентгенограммы исходного порошка ZnO и сырой смеси СКН-18, которая содержит согласно рецептуре порошок ZnO.

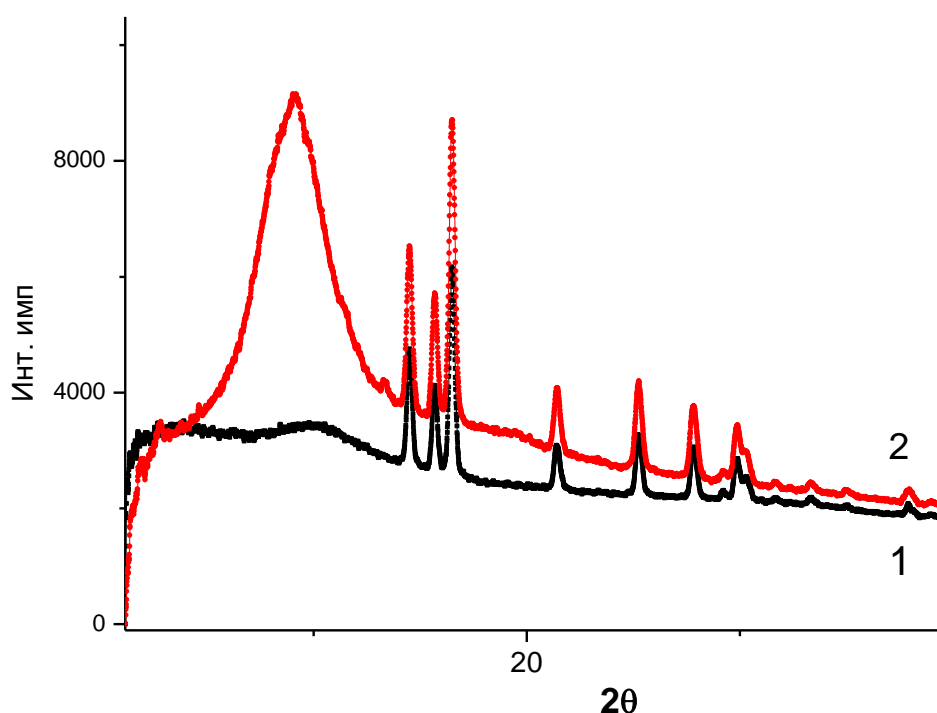


Рисунок 30 - Дифрактограммы исходного порошка ZnO (1) и сырой смеси СКН-18 (2).

В связи с тем, что амплитуда рассеяния рентгеновского излучения сильно зависит от атомного номера Z , видно что даже при небольших количествах ZnO (несколько массовых частей) по сравнению с основной массой каучука, эта фаза оксида цинка четко видна и можно сделать вывод что данные рефлексы отвечают за присутствие оксида цинка в смеси каучука. В связи с тем, что оксид цинка и каучук адгезионно сильно связаны, то ZnO, по-видимому, может служить зондом для определения текстуры - преимущественного направления молекул каучука в процессе растяжения-удлинения при нагрузке.

Сопоставление дифрактограмм, на Рисунке 30, показало, что интенсивности основных рефлексов ZnO в резиновой смеси не изменились по сравнению с дифрактограммой исходного ZnO, что указывает на отсутствие каландрового эффекта.

Перейдём к рассмотрению дифрактограмм вулканизатов. Проведён рентгеноструктурный анализ вулканизатов с разной температурой вулканизации – 145° и 170° С имевших форму ленты длиной от 10 до 30мм. В ранее проведенных на кафедре исследованиях было выявлено, что интенсивности дифракционных рефлексов ZnO изменяются неодинаково при растяжении образцов вулканизатов. Ниже приведены дифрактограммы вулканизатов СКН-18 и СКН-40 полученных при 145°С, но не подвергнутых растяжению. При этом дифракционные измерения проводились так, что пучок рентгеновских лучей падал перпендикулярно плоскости ленты и при двух геометриях расположения плоскости ленты по отношению к детектору: экваториальном (горизонтально G) и меридиональном (вертикально V).

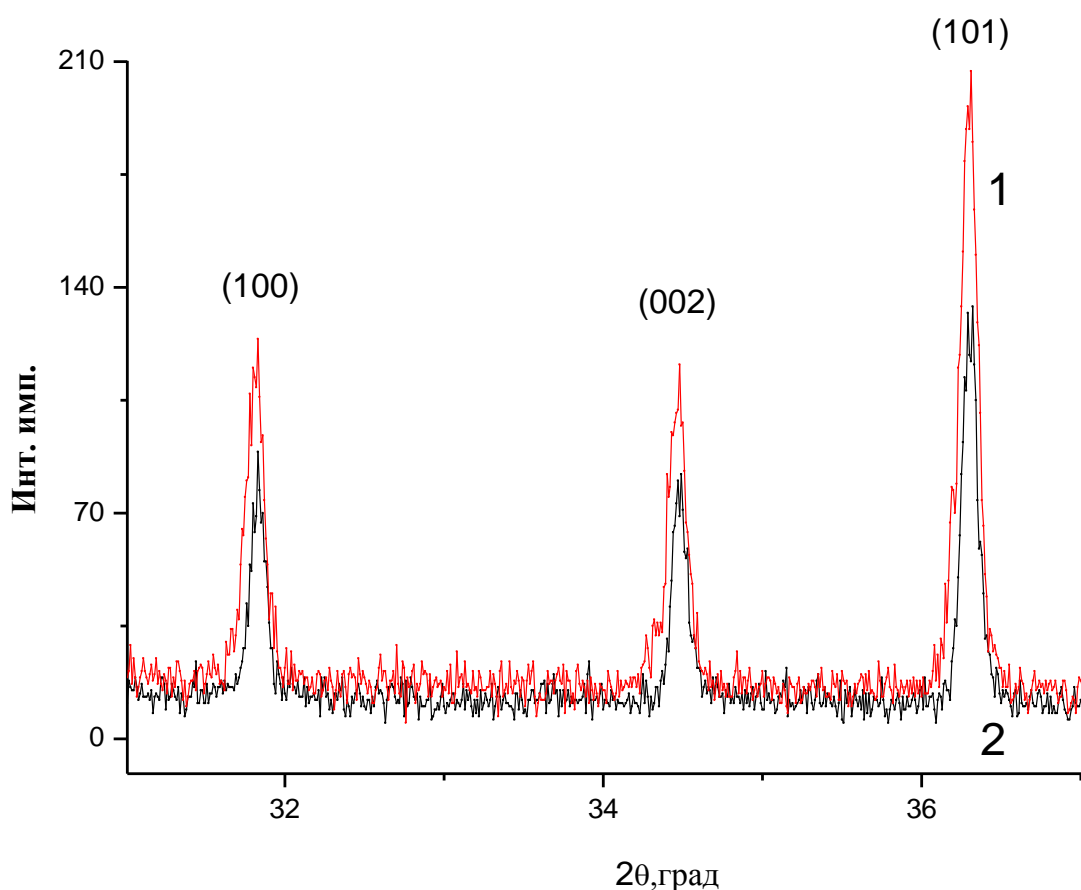


Рисунок 31 - Дифрактограммы СКН-18 при вертикальном (1) и горизонтальном (2) расположении плоскости ленты , $T_{\text{вулк}}=145\text{ }^{\circ}\text{C}$. (излучение $\text{CuK}\alpha$ - $\lambda=1.54\text{ \AA}$).

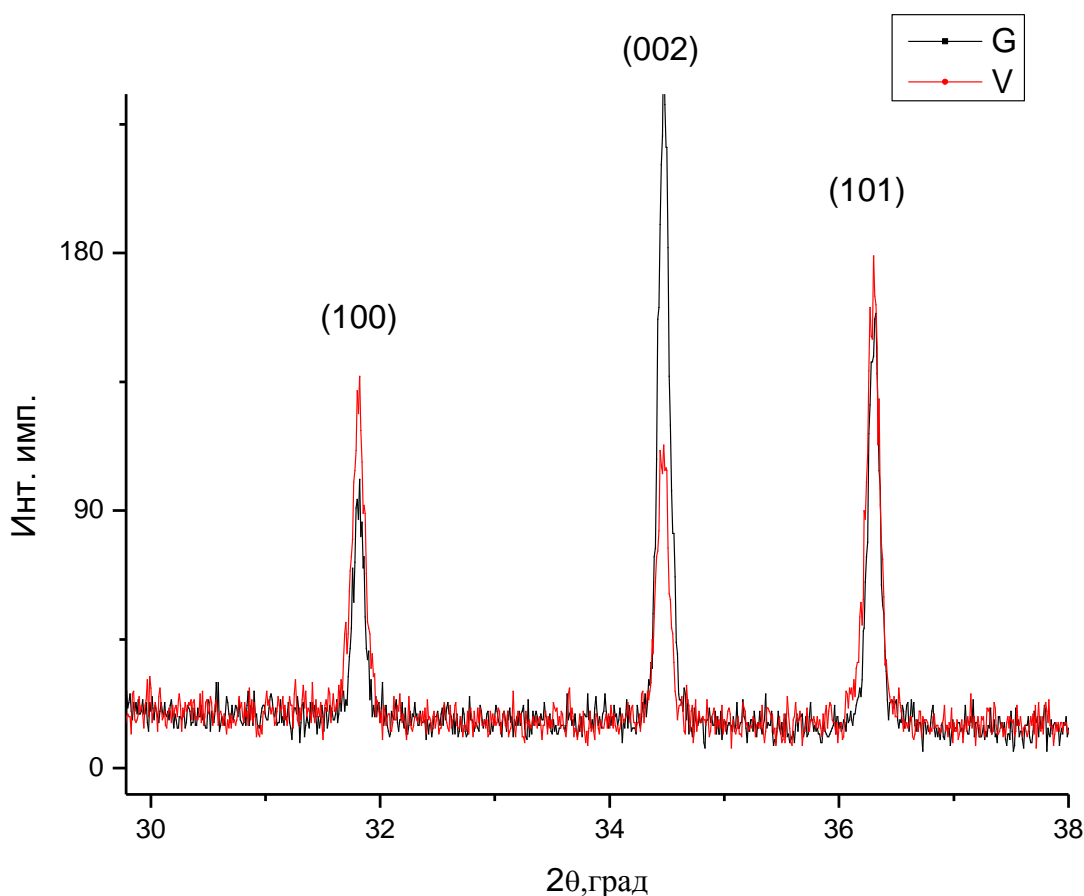


Рисунок 32 - Дифрактограмма СКН-40 при вертик. и горизонт. расположения плоскости ленты ; $T_{\text{вулк}}=145^{\circ}\text{C}$. (излучение CuK_{α} - $\alpha=1.54\text{\AA}$).

В качестве ускорителя процесса был использован каптакс, который, как известно, не имеет индукционного периода при сшивании макромолекул. Характер приведенных дифрактограмм на основе СКН-18 дает основание утверждать, что вулканизат не обладает какой-либо анизотропией, в отличие от вулканизата СКН-40, который, при такой же степени сшивания, отличается высокой анизотропией в экваториальном направлении и очень слабо выраженной анизотропией в меридиональном направлении. Приведенные дифрактограммы этих вулканизатов дают основание говорить о том, что наличие функциональных групп является причиной разной структуры полученных вулканизатов.

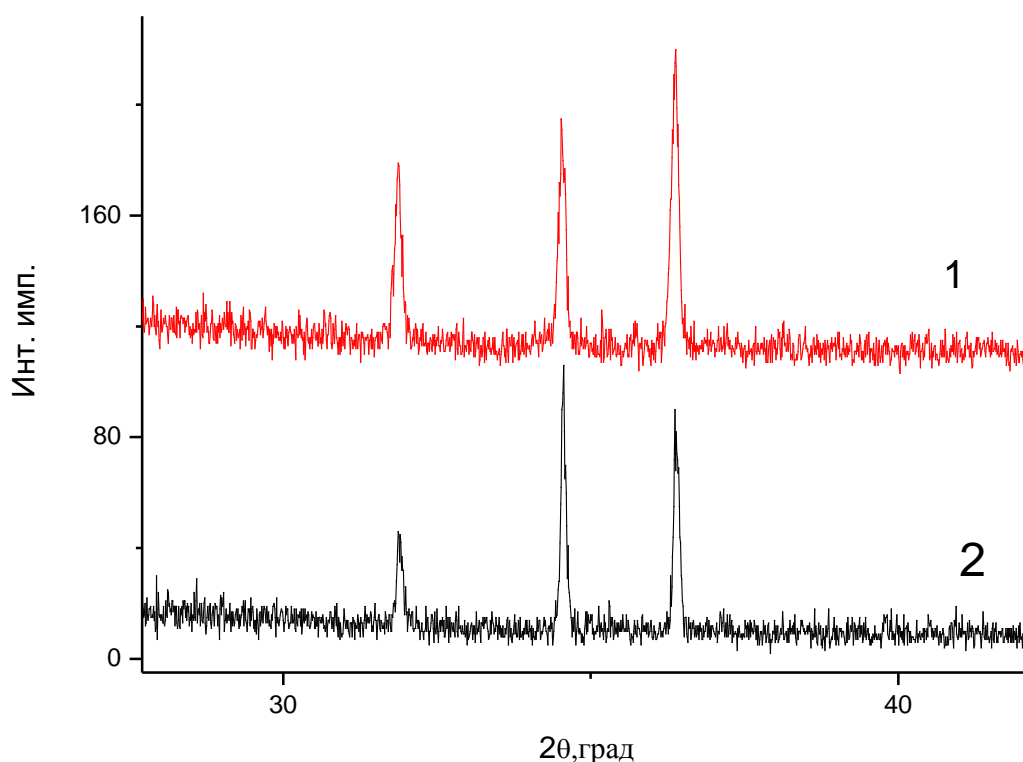


Рисунок 33 - Дифрактограмма СКН-40 при меридиональном (1) и экваториальном (2) расположениях плоскости ленты ; $T_{\text{вулк}}=145^{\circ}\text{C}$.

Замена ускорителя каптакса на сульфенамид Ц, который имеет большой индукционный период, при 145°C , в случае вулканизата на основе СКН-40, позволяет получить структуру отличающуюся более равномерной анизотропией в меридиональном и экваториальном направлениях.

Повышение температуры вулканизации до 170°C при использовании ускорителя сульфенамида Ц, в вулканизатах на основе СКН-18 наблюдается небольшая анизотропия в обоих направлениях, с преобладанием меридионального. Повышение плотности сетки создает некоторые стерические препятствия в формировании структуры вулканизата, однако эти влияния не очень существенны. В случае вулканизатов СКН-40 повышение температуры в присутствии сульфенамида Ц приводит к существенному увеличению анизотропии, особенно в экваториальном направлении.

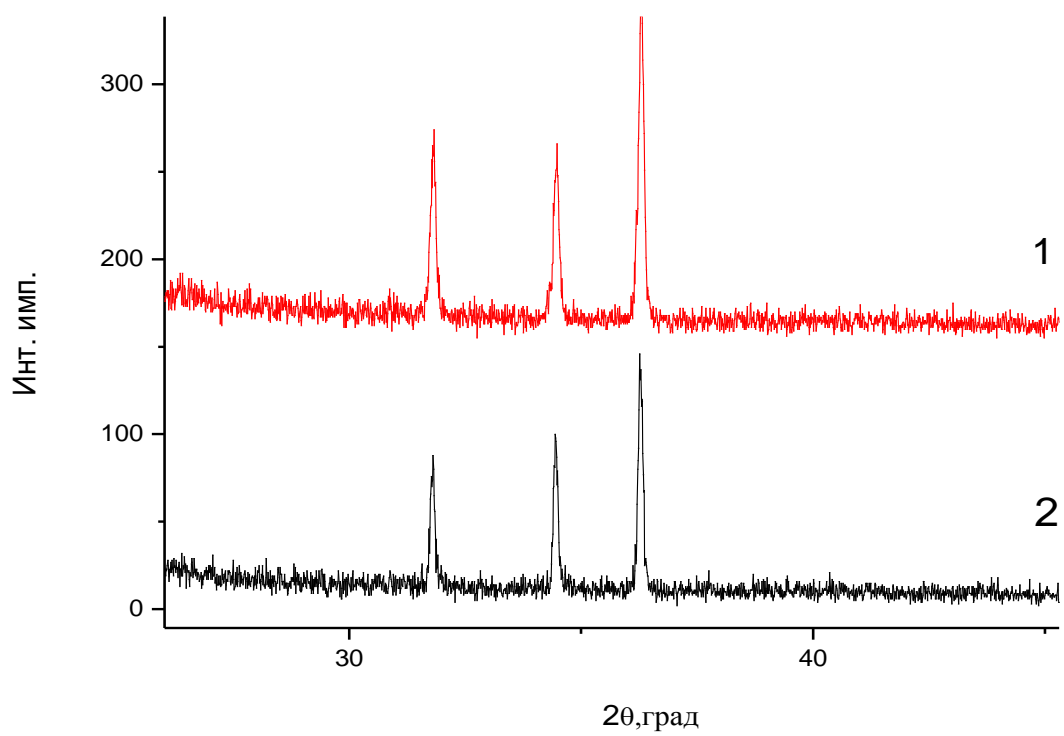


Рисунок 34 - Дифрактограмма СКН-18 при меридиональном (1) и экваториальном (2) расположениях плоскостиленты; $T_{\text{вулк}}=170^{\circ}\text{C}$.

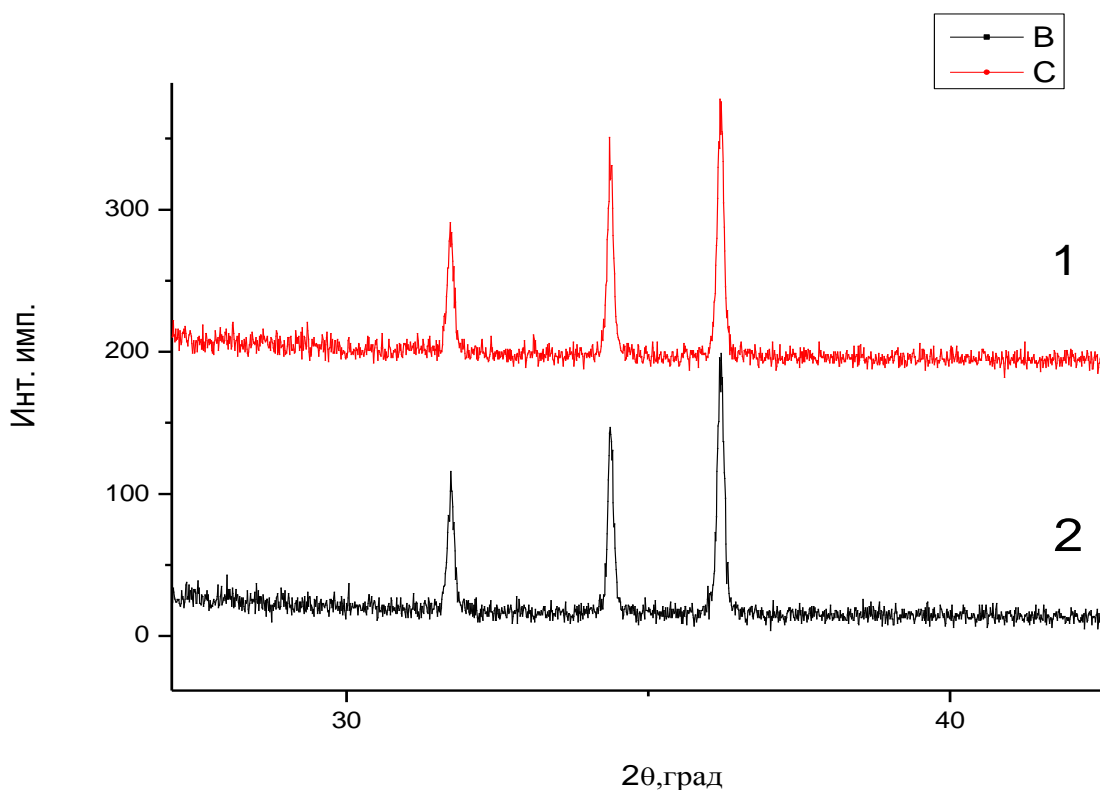


Рисунок 35 - Дифрактограмма СКН-40 при меридиональном (1) и экваториальном (2) расположениях плоскости ленты ; $T_{\text{вулк}}=170\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Влияние деформации на структуру вулканизатов.

Как свидетельствуют приведённые выше данные, температура сшивания макромолекул оказывает существенное влияние на анизотропию структуры полученных вулканизатов. В связи с этим, далее рассматривались вулканизаты сформированные при одной температуре - 170°C , что позволило зафиксировать их высокую анизотропную структуру.

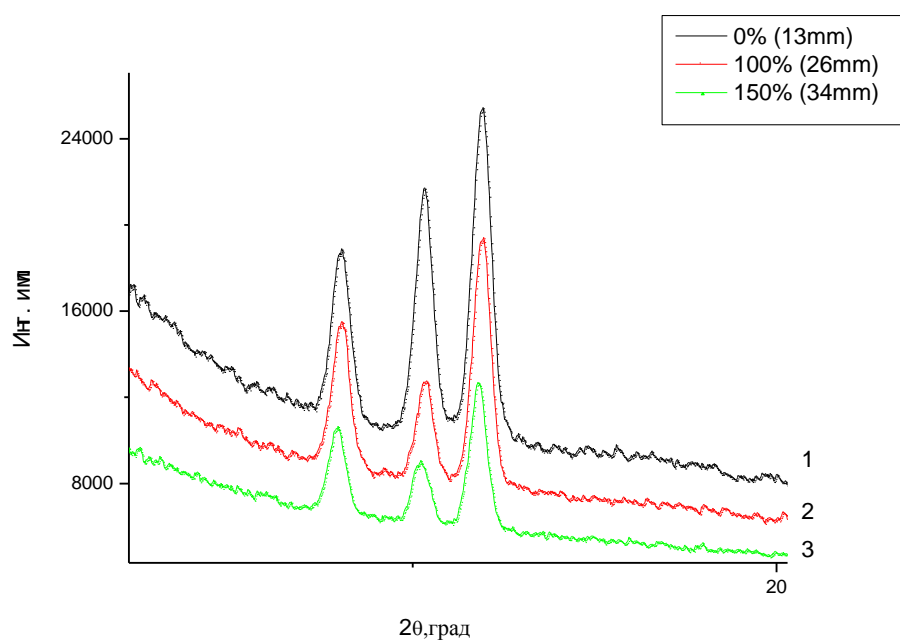
С ростом степени напряжения, относительные значения рефлексов ZnO , выбранного в качестве зонда полимерной матрицы, изменяются неодинаково.

На Рисунке 36 представлены дифрактограммы вулканизата на основе СКН-18. Образец исходного вулканизата отличается анизотропией с преобладанием экваториального направления при растяжении вулканизата, при этом было

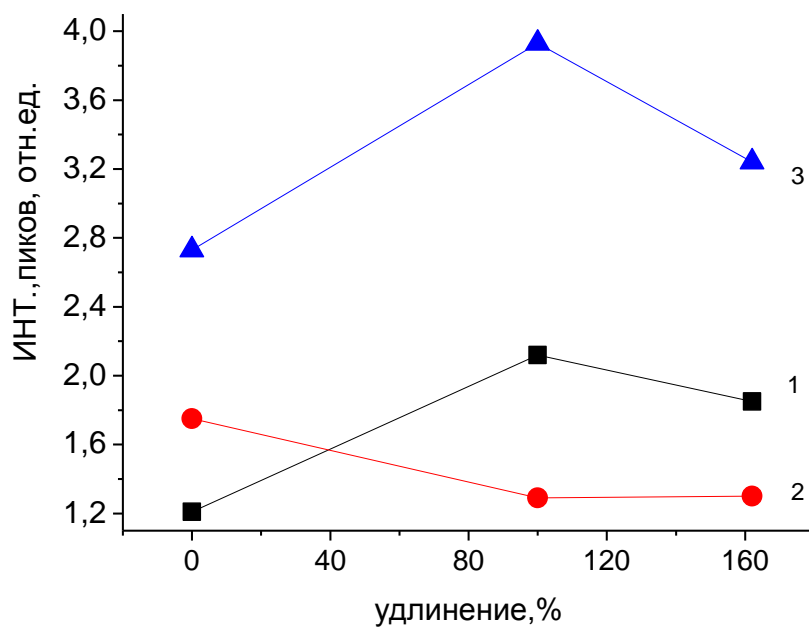
обнаружено неодинаковые изменения на экваториальных и меридиональных дифрактограммах вулканизата.

Уменьшение абсолютных величин интенсивностей дифракционных пиков связано с уменьшением толщины ленты при растяжении и соответственно с уменьшением объема образца на пути рентгеновского пучка. В связи с этим необходимо проводить сравнение нормированных дифрактограмм и зависимости относительных изменений пиков от степени растяжения приведенных к одной шкале.

На экваториальной дифрактограмме, при степени удлинения вблизи, 100% анизотропия в этом направлении исчезает полностью. Разупорядочение кристаллов ZnO, было вызвано тем, что в вулканизате происходила переориентация фрагментов цепей в меридиональном направлении. Такая переориентация привела к тому, что относительная интенсивность рефлекса (002) со степенью растяжения увеличилась практически линейно.

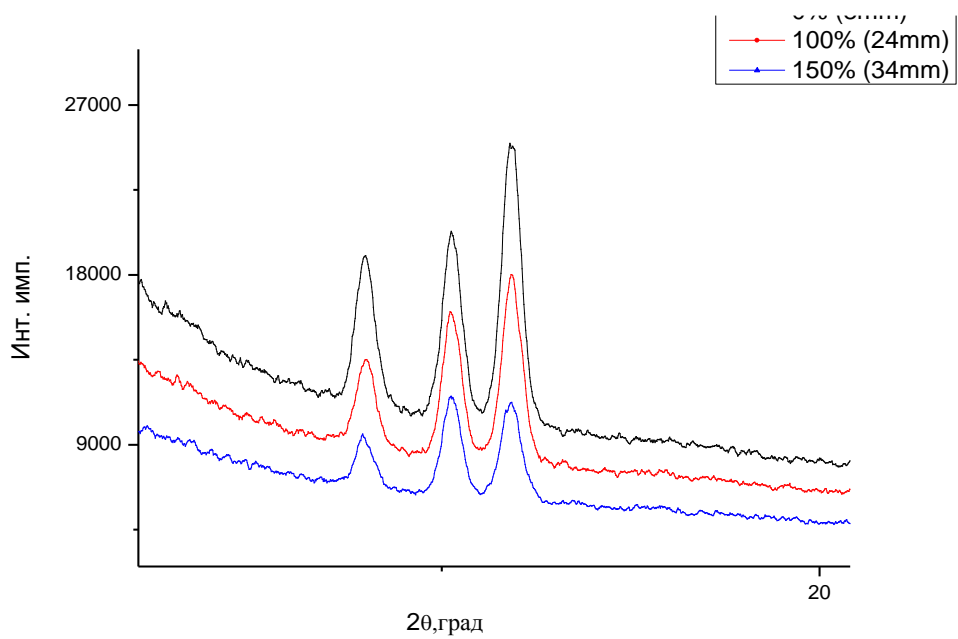


а)

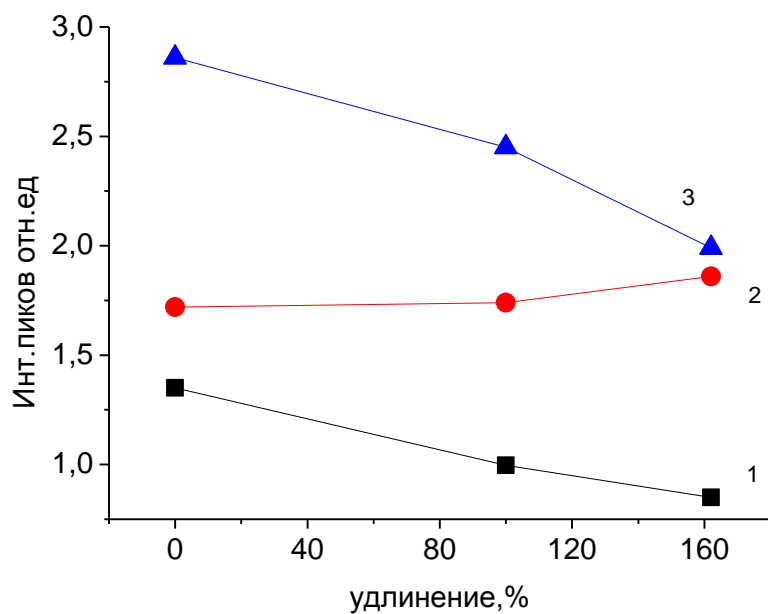


б)

Рисунок 36 - Образец-СКН18 а) рентгенограммы сканирования перпендикулярно ленте(растяжению) (экваториальные), б) относительные изменения пиков от степени растяжения. (100) 1, (002) 2, (101) 3.



а)



б)

Рисунок 37 - Образец-СКН18 а) рентгенограммы сканирования вдоль ленты (растяжения) (меридиональные), б) относительные изменения пиков от степени растяжения. (100) 1, (002) 2, (101) 3.

Интенсивность рефлекса (002) убывает при сканировании как вдоль ленты – направление растяжения (вертикаль-V) так и поперек ленты (горизонталь-G), а интенсивность отражения рефлекса (100) растет при сканировании вдоль ленты и убывает при сканировании поперек ленты.

Это свидетельствует о преимущественной ориентации частиц ZnO при растяжении вдоль ленты - по направлению растяжения.

Несколько иная картина изменения ориентации частиц ZnO при растяжении вулканизата на основе СКН 26.

Ориентация частиц ZnO изменяется с ростом растяжения достаточно монотонно и гексагональная ось параметра элементарной ячейки с , перпендикулярная плоскости 002, выстраивается перпендикулярно растяжению.

Исходный вулканизат , также как и исходный вулканизат на основе СКН-18, отличается анизотропией в двух направлениях, с преобладанием в экваториальном. При растяжении относительная интенсивность рефлекса (002) практически не изменяется до 100% на экваториальных дифрактограммах, тогда как интенсивность двух других увеличивается. При увеличении степени растяжения до 150% , в пределах ошибки, рефлекс (002) практически не изменяется. Другими словами, наибольшее изменение относительной интенсивности рефлексов происходит при растяжении от 100 до 150%, при этом восстанавливаются соотношения рефлексов ZnO. На меридиональных дифрактограммах относительная интенсивность рефлекса (002) растет, и особенно в интервале от 70 до 100%, в то время как интенсивности двух других наоборот уменьшаются.

В целом данные приведенные на дифрактограммах говорят том, что фрагменты цепей у вулканизатов на основе СКН-26 отличаются более высокой ориентацией, по сравнению с вулканизатами СКН-18.

На рисунках 38 и 39 приведены дифрактограммы для вулканизата на основе СКН 40. Полярность каучука находит своё отражение в поведении рефлексов на рентгенограммах. Этот вулканизат отличается высокой анизотропией в меридиональном направлении, хотя в нем присутствует и экваториальная анизотропия. Особенности изменения относительной интенсивности на дифрактограммах свидетельствует о том, что экваториальная анизотропия исчезает

полностью близко к 200%, т.е у этого вулканизата такая анизотропия сохраняется до больших значений удлинения, очевидно из-за содержания полярных групп. Обращает на себя внимание увеличивающаяся относительная интенсивность рефлекса (101) в экваториальном направлении при удлинении от 100 до 200%, в отличие от других вулканизатов. Характер изменения относительных интенсивностей рефлексов свидетельствует о том, что начиная с удлинения 100% рефлексы (100) и (101) практически не меняют свою интенсивность, следовательно вулканизат ориентирован до предела уже при 100%, при данной степени поперечного сшивания.

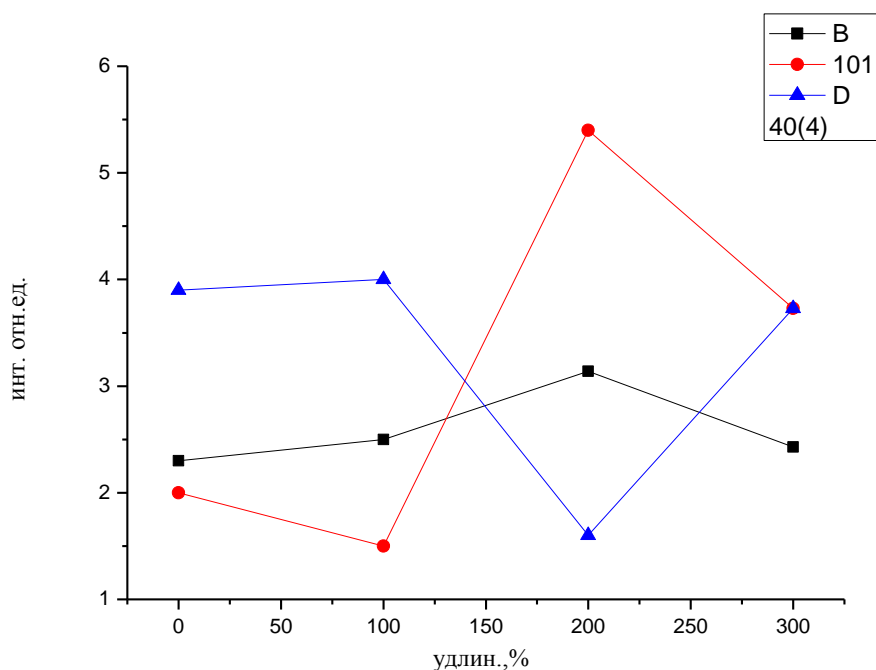


Рисунок 38 - Образец - СКН 40 - относительные изменения пиков от степени растяжения.

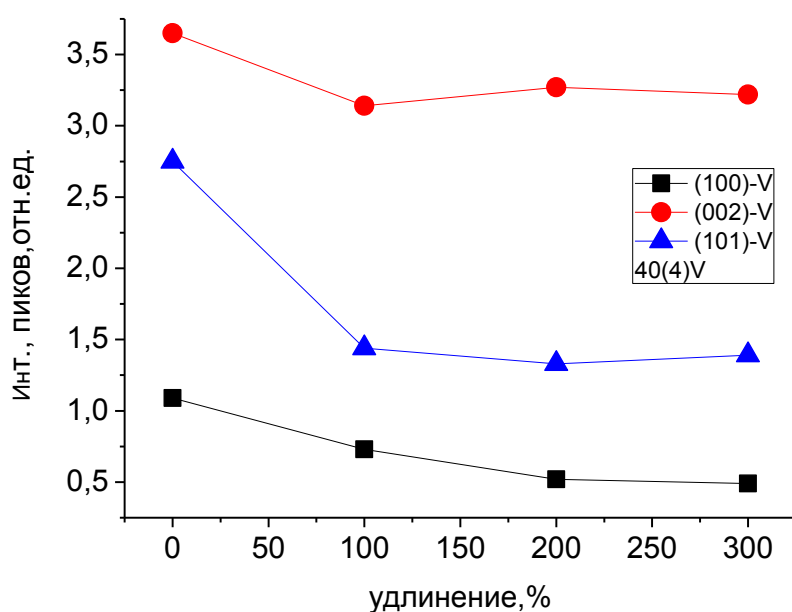


Рисунок 38 - Образец - СКН 40 относительные изменения пиков от степени растяжения.

Влияние структуры вулканизатов на озоностойкость вулканизатов на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Данные об озоностойкости вулканизатов на основе СКН-18 с разной степенью сшивания полученных при температуре 170⁰С, приведены Табл. 1. Характер зависимостей скорости релаксации вулканизатов в атмосфере озона от их относительного удлинения зависит от их плотности сеток. Для вулканизата с меньшей степенью сшивания при малых деформациях (меньше 30%) скорость озонной деструкции высокая. Скорость спада напряжения с увеличением степени растяжения понижается практически линейно до 90%. Дальнейшее увеличение степени растяжения (до 110%) приводит к более интенсивному спаду напряжения и скорость озонной деструкции падает, так как увеличивается степень ориентации фрагментов макромолекул. Характер кривых у вулканизатов с более высокой плотностью сетки практически одинаковый. Скорость озонной деструкции у них ниже и при растяжении на 70% спад напряжений идет линейный озоностойкость улучшается. У вулканизата же с промежуточным значением степени сшивания зависимость линейна до 70 %, при увеличении деформации скорость озонной

деструкции заметно падает. А при растяжении более чем на 90% озоностойкость улучшается и прекращает изменяться. У всех вулканизатов при больших деформациях (более 110%) озоностойкость максимально улучшается и в дальнейшем увеличение степени растяжения на неё не влияет.

Таблица 1 Влияние степени деформации и сшивания на скорость спада напряжения в вулканизатах.

степень набухания вулканизатов							
0,11		0,14		0,17		0,18	
$\epsilon\%$	V_{cp}	$\epsilon\%$	V_{cp}	$\epsilon\%$	V_{cp}	$\epsilon\%$	V_{cp}
30	487	30	302	30	245	30	230
50	366	50	272	50	185,8	50	163,7
70	268	70	240	70	157,7	70	125
90	202	90	183	90	138	90	111
110	156	110	161	110	119	110	100
130	148	130	160	130	106,8	130	88

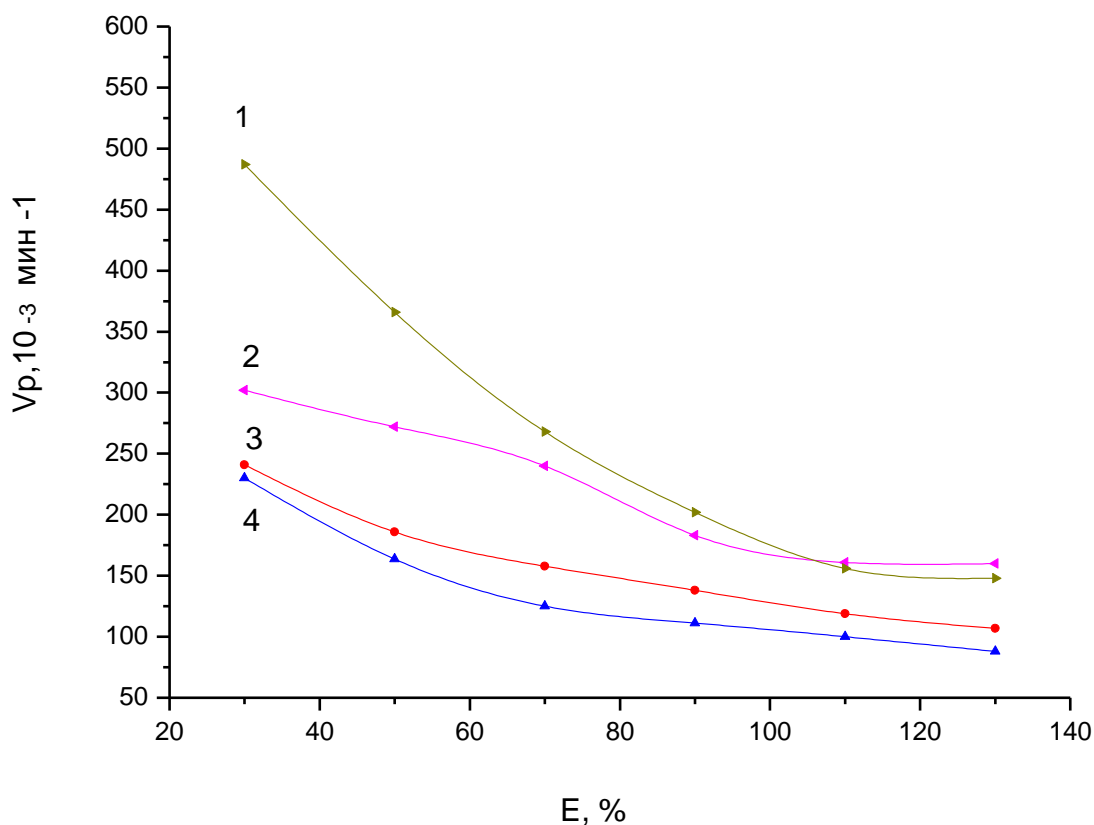


Рисунок 40 - Зависимости скорости релаксации от относительного удлинения вулканизатов на основе СКН-18 с разной степенью сшивания : 0,11 (1), 0,14 (2) , 0,17 (3) , 0,18 (4) в атмосфере озона.

Основной целью рентгеноструктурного анализа вулканизатов на основе СКН заключалась в том, что бы определить изменение анизотропии структуры в зависимости от степени сшивания. Предварительные исследования показали, что методически наиболее удобным, оказалось, проследить механизм деформации по дифракционным пикам активатора вулканизации ZnO. В связи с тем, что оксид цинка и каучук адгезионно сильно связаны, то ZnO ,по-видимому, может служить зондом для определения изменений структуры вулканизатов. И это позволяет эффективно использовать рентгеноструктурный анализ для анализа деформации каучука по изменению анизотропии изменения интенсивности рефлексов ZnO. С ростом степени напряжения, относительные значения рефлексов оксида цинка, выбранного в качестве

зонда полимерной матрицы, изменяются неодинаково и это позволило определить анизотропию вулканизатов на основе СКН при растяжении.

По представленным дифрактограммам вулканизата на основе СКН-18 можно сказать, что образец исходного вулканизата отличается анизотропией с преобладанием экваториального направления при растяжении вулканизата, при этом было обнаружено неодинаковые изменения на экваториальных и меридиональных дифрактограммах вулканизата.

В итоге экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Выявлена анизотропия структуры исходных вулканизатов на основе СКН разного химического состава.
2. Установлены особенности изменения анизотропии структуры вулканизатов при их деформации.
3. Показана связь между изменением анизотропии структуры вулканизатов и их озоностойкостью при растяжении.
4. Установлено неодинаковое влияние плотности сетки на озоностойкость вулканизатов в зависимости от строения эластомеров СКН.
5. Показано, что влияние ПАВ на озоностойкость вулканизатов зависит от строения сополимеров и степени их растяжения.

2 ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСИСТЕМ СО СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

2.1 Развитие экспериментальной базы ИЯИ РАН по исследованию динамических свойств конденсированных сред

Динамические и статические свойства твердых тел тесно связаны между собой. Элементарные возбуждения – фононы, магноны, экситоны, спиноны, и т.д. играют решающую роль в формировании основного состояния и физических свойств твердых тел. Велика роль возбуждений и в фазовых переходах как структурных, так и магнитных.

Концепция квазичастиц является одной из самых плодотворных за всю историю развития физики конденсированного состояния. Если известны законы дисперсии и плотности состояний квазичастиц, то становится возможным описание практически всех макроскопических свойств материалов, как решеточных, так и магнитных, электронных.

Наиболее надежный способ получать информацию о плотности состояний квазичастиц и об их дисперсии – неупругое рассеяние нейтронов.

Нейтронная спектроскопия выбрана как одна из основных экспериментальных методик для Нейтронного комплекса ИЯИ РАН. В ИЯИ РАН. Этот выбор обусловлен как высокой информативностью данного метода в физике конденсированных сред и материаловедении, так и большим дефицитом установок по неупругому рассеянию нейтронов в нашей стране. Приборный парк работоспособных времяпролетных спектрометров для неупругого рассеяния нейтронов и трехосных спектрометров в РФ очень узок по сравнению с нейтронными дифрактометрами, установками для малоуглового рассеяния нейтронов, рефлектометрами. По этой причине развитие нейтронной спектроскопии в ИЯИ РАН, нацеленной на исследование динамических свойств, будет прекрасным дополнением к относительно хорошо развитым в РФ возможностям по структурным исследованиям нейтронными методами.

Установки Нейтронного комплекса ИЯИ РАН (речь идет об источнике нейтронов ИН-06) вводятся в эксплуатацию в составе двух очередей. В первой

очереди установок нет ни одного специализированного спектрометра для исследования динамики, но предусмотрены модули неупругого рассеяния нейтронов. А именно, многофункциональные установки «Геркулес-ДИАС» и «МНС» должны быть оборудованы спектроскопическими модулями. Вторая очередь установок на источнике ИН-06 (после запланированной модернизации данный источник может быть переименован в ИН-10) включает в себя две специализированные установки для нейтронной спектроскопии – времяпролетные спектрометры «Глобус» и Гибрид». На Рисунках 41 и 42 показано расположение приборов первой и второй очереди Нейтронного комплекса.

Необходимо отметить, что в составе Нейтронного комплекса ИЯИ РАН к нейтронной спектроскопии непосредственно относится и установка СВЗ-100, являющаяся нейтронным источником с очень жестким спектром, близким к спектру нуклеосинтеза. Данная установка используется в интересах ядерной физики и атомной энергетики, в частности, для измерений нейтронных сечений в очень широком интервале энергий. СВЗ-100 не планируется использовать для физики конденсированных сред, тем не менее опыт, накопленный в ходе работ на СВЗ-100 и, главным образом, специалисты, подготовленные в ходе экспериментов, являются ценными для нейтронной спектроскопии конденсированных сред. Этот факт обусловлен общей методикой – регистрацией нейтронов по времени пролета. Исторически времяпролетная нейтронная спектроскопия конденсированных сред в нашей стране выросла именно из раздела экспериментальной ядерной физики – спектроскопии нейтронных сечений.



Рисунок 41 - Схема расположения экспериментальных установок первой очереди на источнике нейтронов ИН-06, входящего в состав Нейтронного комплекса ИЯИ РАН в г. Троицке.

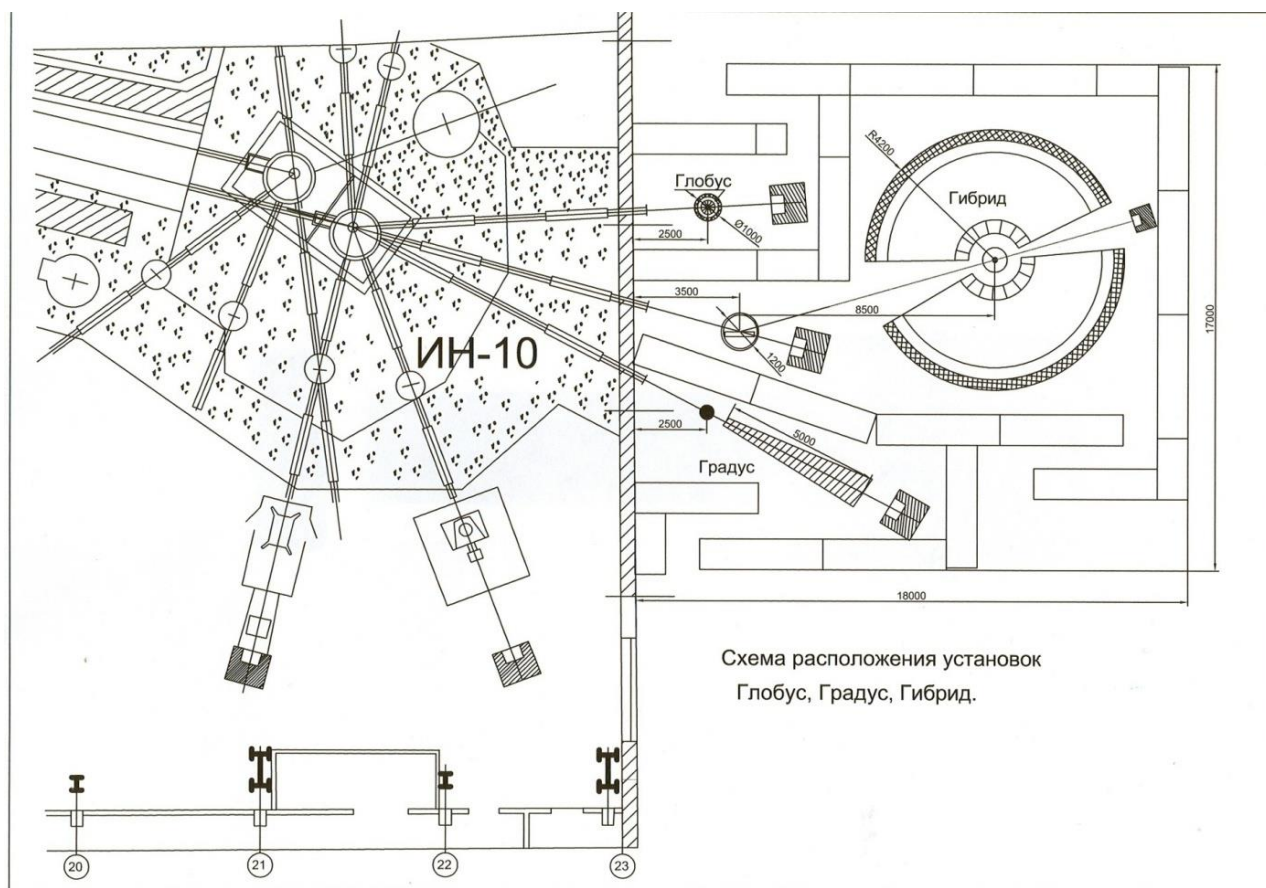


Рисунок 42 - Схема расположения экспериментальных установок второй очереди на источнике нейтронов ИН-06 (ИН-10 после запланированной модернизации).

В ходе работ по подготовке к экспериментам по неупругому рассеянию нейтронов коллектив исполнителей из Лаборатории нейтронных исследований ИЯИ РАН учитывал как ближне-срочные планы, так и перспективу. Были проведены работы по подготовке к экспериментам на первой очереди установок, а также работы по проектированию установок для неупругого рассеяния нейтронов второй очереди Нейтронного комплекса ИЯИ РАН.

Первой важной задачей (как для первой, так и второй очереди установок) являлось достоверное определение параметров спектра источника. В отличие от нейтронных источников на основе реакторов, на источниках нейтронов испарительного типа (испарительно-скалывающая реакция) спектр нейтронов существенно зависит от угла выхода нейтронного пучка по отношению к падающему пучку первичных протонов. Поскольку ИН-06 является первым и единственным в стране импульсным испарительным источником нейтронов для исследования

конденсированных сред, опыт измерения спектров подобного типа в РФ является ценным. Ранее для ИН-06 были доступны только модельные спектры, рассчитанные по приближению Монте-Карло для нескольких нейтронных каналов. Результаты моделирования для одного из каналов (соответствует установке Кристалл) показаны на Рисунок 43.

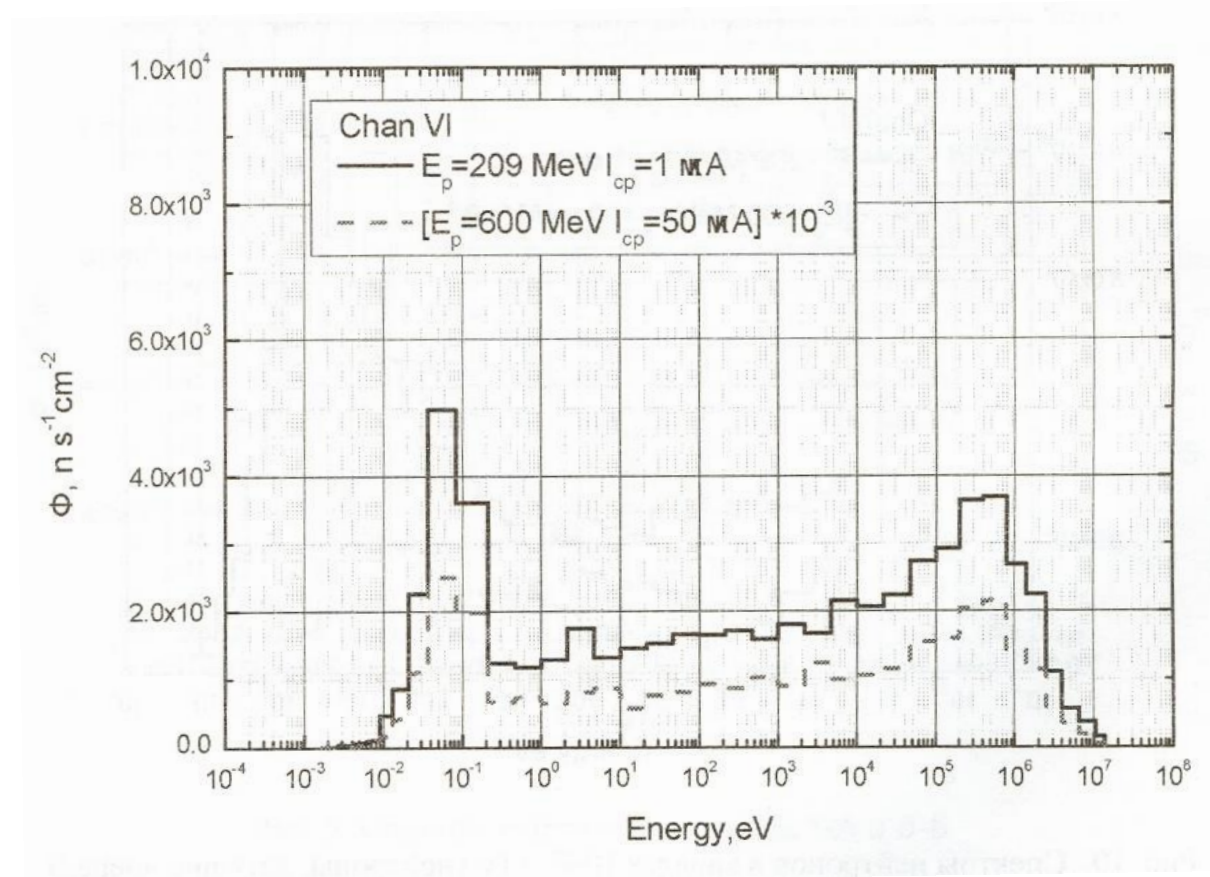


Рисунок 43 - Нейтронный спектр (при токе 1 мкА) для канала установки «Кристалл» источника нейтронов ИН-06 при энергии первичных протонов 209 МэВ.

Поскольку мишень источника подвергалась переделке и модернизации не один раз, что не учитывалось в моделировании, для практических приложений наибольшую ценность имеют экспериментальные данные, полученные на мишени в современной ее конфигурации. Такие данные были получены коллективом ЛНИ ИЯИ РАН.

Энергетические спектры нейтронов определялись с помощью времяпролётной методики. В процессе эксперимента регистрировался интервал времени, от

синхроимпульса ускорителя, дающего старт электронной системе регистрации, и до момента регистрации нейтрона детектором.

Физический смысл имеет интервал времени от момента вылета из замедлителя до момента регистрации нейтрона детектором – **время пролёта**. Зная длину пролётной базы и время пролёта легко определить энергию нейтрона. Связь между энергией нейтрона и его временем пролёта даётся формулой:

$$E = (l \cdot 72.3)^2 / t^2, \text{ где} \tag{1}$$

E – энергия нейтрона в эВ

l – длина пролётной базы в м

t – время пролёта в мкс

Непосредственно в эксперименте определялся временной спектр вылетающих нейтронов, который затем преобразовывался в энергетический спектр.

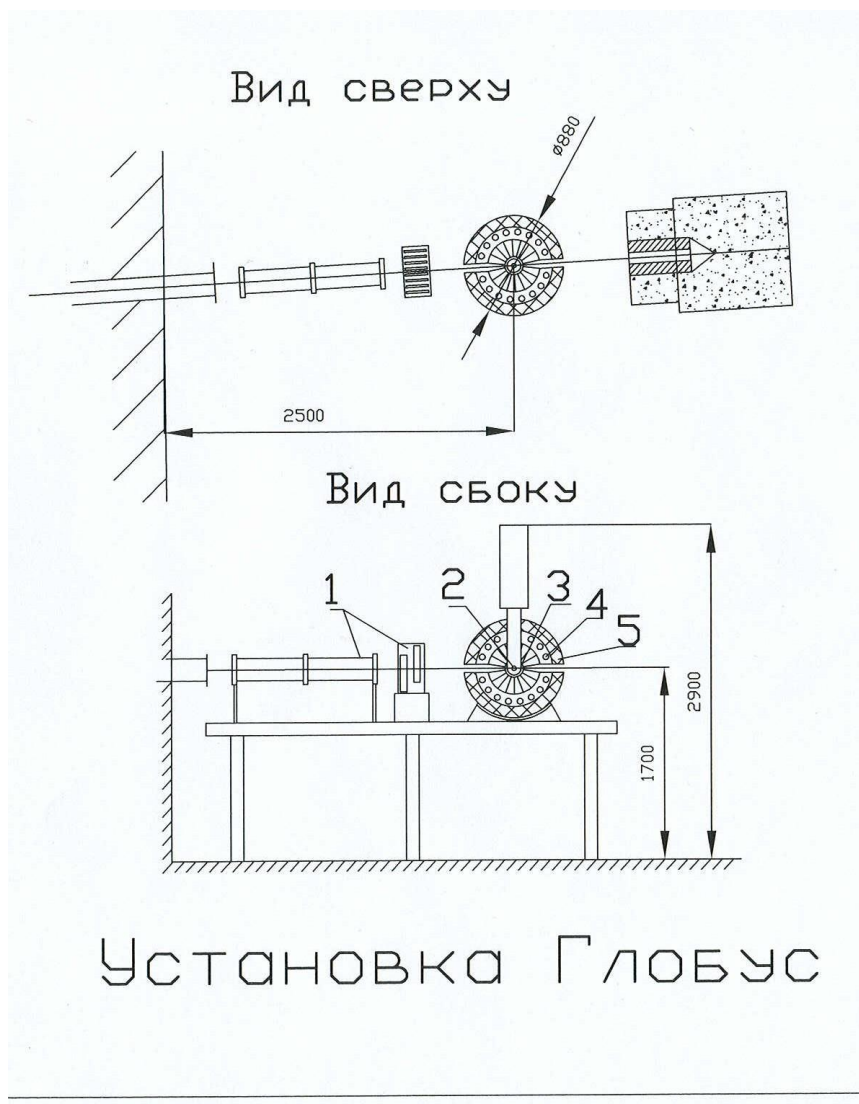
Для проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на установках первой очереди Нейтронного комплекса ИЯИ РАН подготовлены «неупругие» модули для установок «Геркулес-ДИАС» и «МНС». Эти модули являются элементами TOF спектрометра обратной геометрии, ибо конечная энергия задается бериллиевым фильтром.

В ИЯИ РАН для 2-й очереди нейтронного комплекса на базе импульсного источника нейтронов ИН-06 разработаны эскизные проекты трех новых установки для исследований в области физики конденсированных сред: времяпролетного (TOF) спектрометра прямой геометрии «Гибрид», TOF спектрометра обратной геометрии «Глобус» и TOF дифрактометра для сильно поглощающих нейтроны образцов «Градус». Новые установки будут размещены в пристройке к существующему экспериментальному залу. Тех. задание на пристройку, схемы размещения установок, схемы и требования к коммуникациям и оборудованию разработаны и согласованы ГСПИ совместно с участниками проекта и утверждены руководством ИЯИ (Тех. Задание на разработку проектной документации экспериментального зала №2 источника нейтронов на базе линейного ускорителя ИЯИ РАН С453-046-Т31). Наиболее актуальными направлениями для новых установок являются: нейтронная спектроскопия сильнокоррелированных электронных систем с большим

энергетическим масштабом кондовского взаимодействия, межмультиплетные переходы в соединениях f-элементов, вибрационная спектроскопия, динамика водородсодержащих систем, системы с жесткими фононными модами. Также перспективными являются исследование на эпитепловых нейтронах источника ИН-06 образцов с высоким сечением захвата тепловых нейтронов (содержащих такие элементы, как В, Gd, Eu, Sm, Cd) методом упругого и неупругого рассеяния нейтронов.

Были сделаны оценки зависимости энергетического разрешения новых спектрометров от переданной энергии. Установлено, что при заданных пролетных базах и конструктивных схемах спектрометры будут иметь разрешение $\sim 5\%$.

Область научного применения спектрометра – исследование динамических свойств материалов, спектров решеточных, магнитных и электронных возбуждений, таких как фононы, магноны, парамагноны, экситоны кристаллического электрического поля, межмультиплетные переходы, вибрационные моды и молекулярная спектроскопия. Установка предназначена, прежде всего, для поликристаллических образцов. Общий принцип устройства упрощенно показан на Рисунок 44.



Установка Глобус

Рисунок 44 - Принцип устройства спектрометра обратной геометрии.

ТОФ спектрометр обратной геометрии с рабочим названием «Глобус» имеет очень простую конструктивную схему, он состоит из следующих элементов:

1) Система коллимации падающего на образец нейтронного пучка - коллиматоры и регулируемые щели.

2) Узел образца.

3) Ве фильтр толщиной около 12 см, пропускающий падающие нейтроны с энергией $E_i < 5$ мэВ (лучше всего охлаждаемый жидким азотом или рефрижератором замкнутого цикла) с радиальными коллиматорами. Фильтр должен быть выполнен в виде сферической оболочки с тремя отверстиями – для ввода и вывода прямого нейтронного пучка и для ввода образца. Коллиматоры, разделяющие сегменты из бериллия лучше всего сделать в виде внешних стенок фасеточных сегментов сферической оболочки.

4) Детекторы – сборка из гелиевых счетчиков полностью закрывающие снаружи сферическую оболочку Ве фильтра. Толщина слоя детекторов должна позволять эффективно детектировать нейтроны с энергией до нескольких единиц мэВ.

Энергетическое разрешение вторичного спектрометра (представленного Ве фильтром) фиксировано и равно 2.5 мэВ. Энергетическое разрешение первичного спектрометра (в данном случае это просто пустая пролетная база от замедлителя до образца) определяется отношением полной ширины импульса к времени пролета, оно зависит от переданной нейтроном энергии. В итоге полное энергетическое разрешение при малых переданных энергиях будет определяться Ве фильтром и может составлять десятки процентов (столь плохое разрешение не является недостатком прибора, предназначенного, прежде всего, для высокой передачи энергии).

Общее выражение для энергетического разрешения TOF спектрометра обратной геометрии:

$$\delta E/E = 2 \left((\delta/L_1)^2 + (E_f/E_i) \partial\theta \operatorname{ctg}(\theta) (1 + (L_2/L_1)(E_i/E_f)^{3/2})^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

где E_f и E_i – конечная и начальная энергии нейтронов, L_2 и L_1 – вторая и первая пролетные базы (расстояния детектор-образец и замедлитель- образец, 2θ - угол рассеяния нейтронов, δ .- расстояние, пролетаемое нейтронами за длительность импульса. В случае спектрометра «Глобус» в основной рабочей области по переданной нейтронами энергии (выше 20 мэВ) фактически определяющим будет первый член.

Рисунок 45 иллюстрирует рабочий диапазон спектрометра в Q-E пространстве для низких переданных энергий. В качестве максимального и минимального углов рассеяния можно выбрать 10 и 170 градусов, что расширит доступный диапазон.

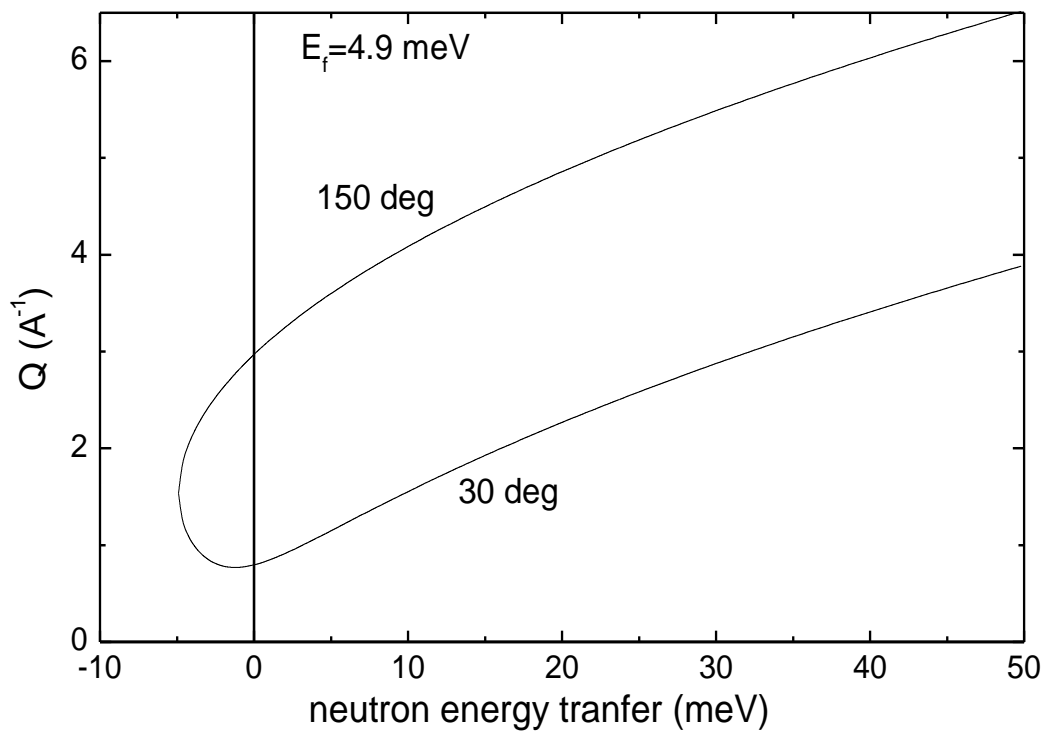


Рисунок 45 - Область в Q-E пространстве, ограниченная линиями для минимального и максимального углов рассеяния.

Основные параметры спектрометра «Глобус»:

Диапазон переданной нейтроном энергии -5 мэВ <E< 3 эВ

Энергетическое разрешение – зависит от выбора длительности импульса и расстояния L_1 , может быть в пределах от 1% до нескольких десятков процентов.

Телесный угол до 10 стерadians.

Радиус вторичного спектрометра – до 45 см.

Толщина Be фильтра – 12 см

Гибридный спектрометр прямой геометрии:

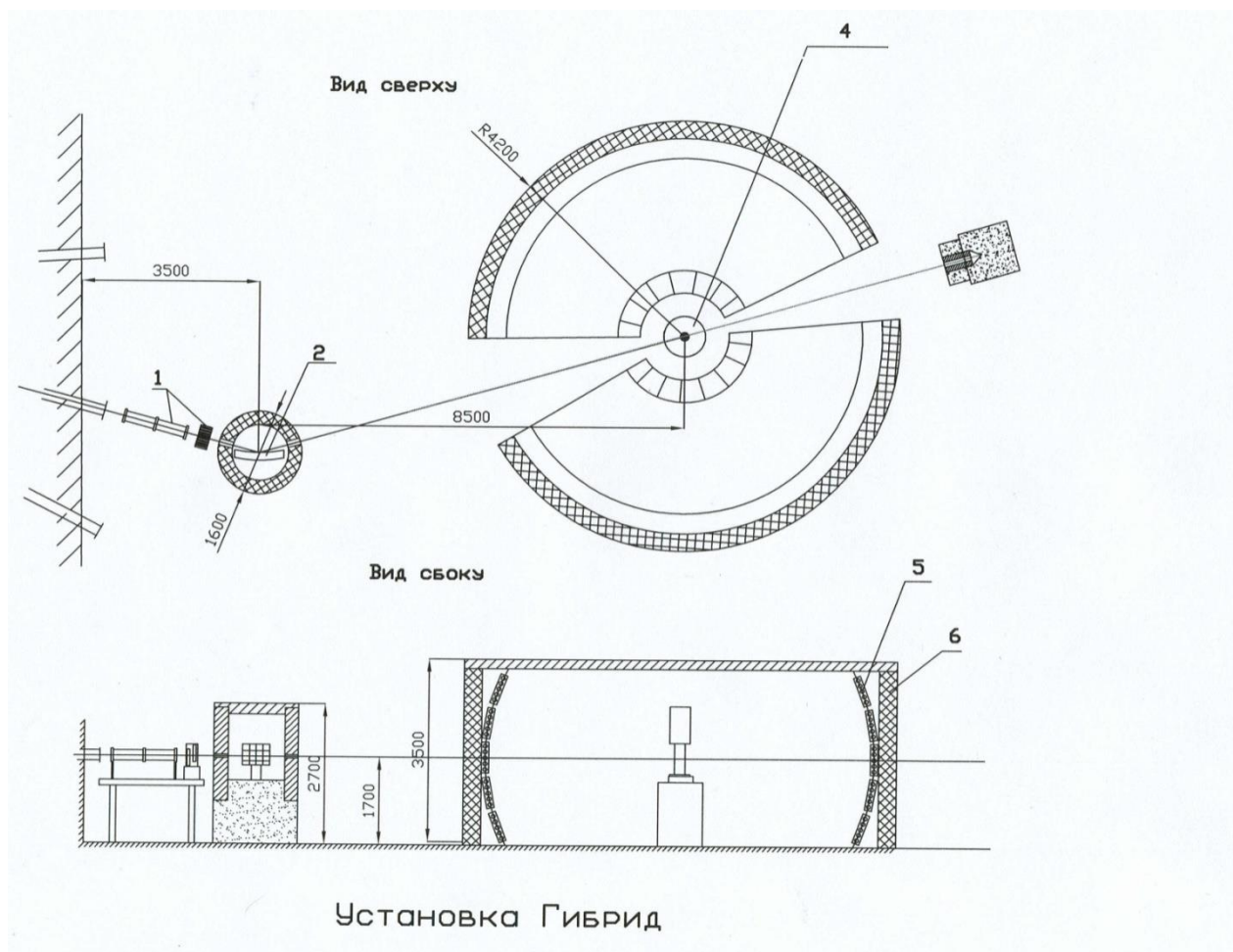


Рисунок 46 - Установка «Гибрид».

Область научного применения спектрометра – исследование динамических свойств материалов, спектров решеточных, магнитных и электронных возбуждений, таких как фононы, магноны, парамагноны, экситоны кристаллического электрического поля, низкоэнергетические межмультиплетные переходы и вибрационные моды.

Установка предназначена, прежде всего, для поликристаллических образцов.

TOF спектрометр прямой геометрии с рабочим названием «Гибрид» состоит из следующих элементов:

1) Система коллимации падающего нейтронного пучка - коллиматоры и регулируемые щели.

2) Узел монохроматора (можно использовать систему револьверного типа с несколькими гранями на основе разных кристаллов (PG002, Cu111, Cu220, Si311 и т.д., дающими несколько значений падающей энергии для фиксированного угла рассеяния). При этом можно сделать детекторный блок стационарным. Гибкость выбора падающей энергии вместо дискретного набора значений приведет к

необходимости движения массивного детекторного блока при перестройке энергии, что удорожает и усложняет систему. Монохроматор необходимо сделать фокусирующим. Возможно использование и принципа временной фокусировки, который еще никогда не применялся в России (описание будет сделано позже).

3) Пирографитовый фильтр или селектор скоростей для борьбы с высшими порядками отражений от монохроматора.

4) Узел образца.

5) Детекторный блок с широким диапазоном углов рассеяния (от 5 до 170 градусов).

Общий принцип устройства спектрометра показан на Рисунке 46.

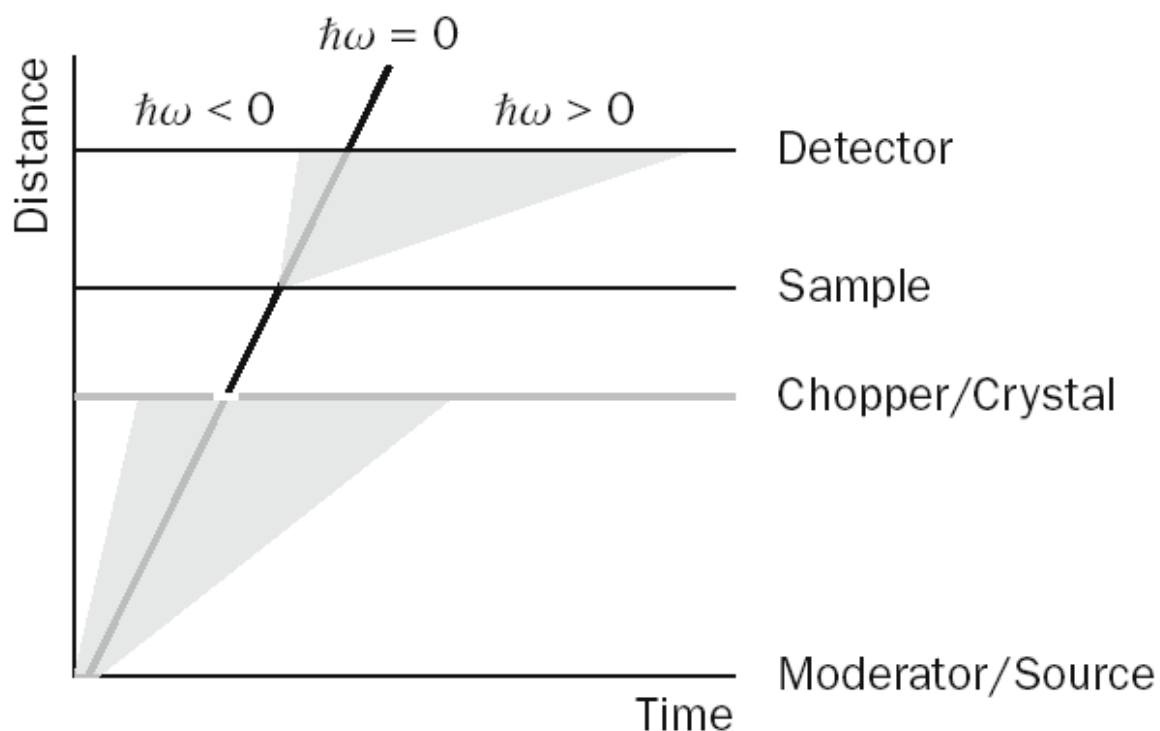
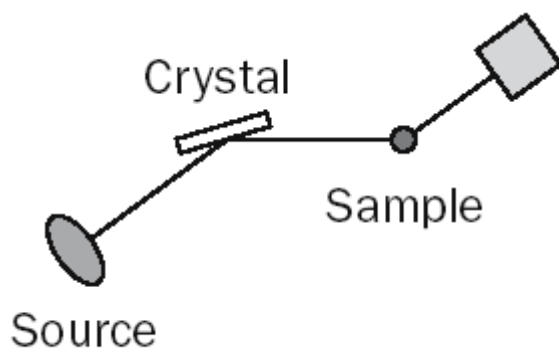


Рисунок 47 - Принцип устройства и функционирования спектрометра прямой геометрии.

Рисунок 48 иллюстрирует диапазон в Q-E пространстве, доступный на спектрометре при выборе энергии падающих нейтронов 100 meV и граничных углах 5 и 120 градусов.

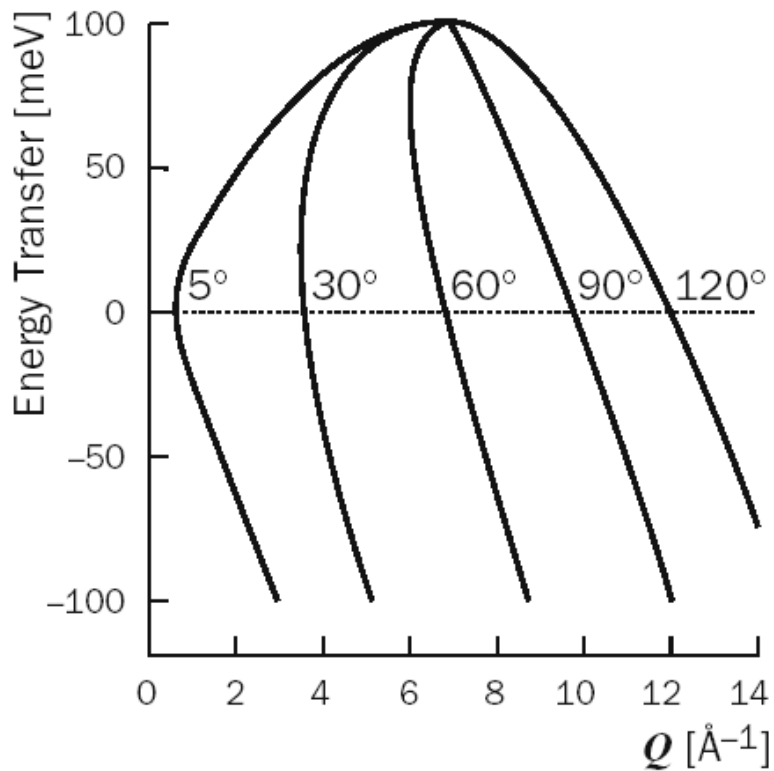


Рисунок 48 - Диапазон в Q-E пространстве для спектрометра прямой геометрии.

Основные параметры спектрометра «Гибрид»:

Диапазон переданной нейтроном энергии -30 мэВ $<E < 120$ мэВ

Энергетическое разрешение – зависит от выбора длительности импульса и пролетных баз, мозаичности кристалла-монокроматора может быть в пределах от 3% до 15%.

Телесный угол до 2 стерадиан.

Радиус вторичного спектрометра – до 4 м.

2.2 Результаты тестовых измерений спектров неупругого рассеяния нейтронов на импульсном источнике РАДЭКС

В ходе сеанса в 2012 г. на импульсном источнике нейтронов испарительного типа РАДЭКС были проведены измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов по времени пролета. Методика экспериментов была детально описана в предыдущем отчете (Этап №2 настоящего Госконтракта).

Прежде всего, был экспериментально определен спектр прямого пучка на источнике РАДЭКС см. Рисунок 49.

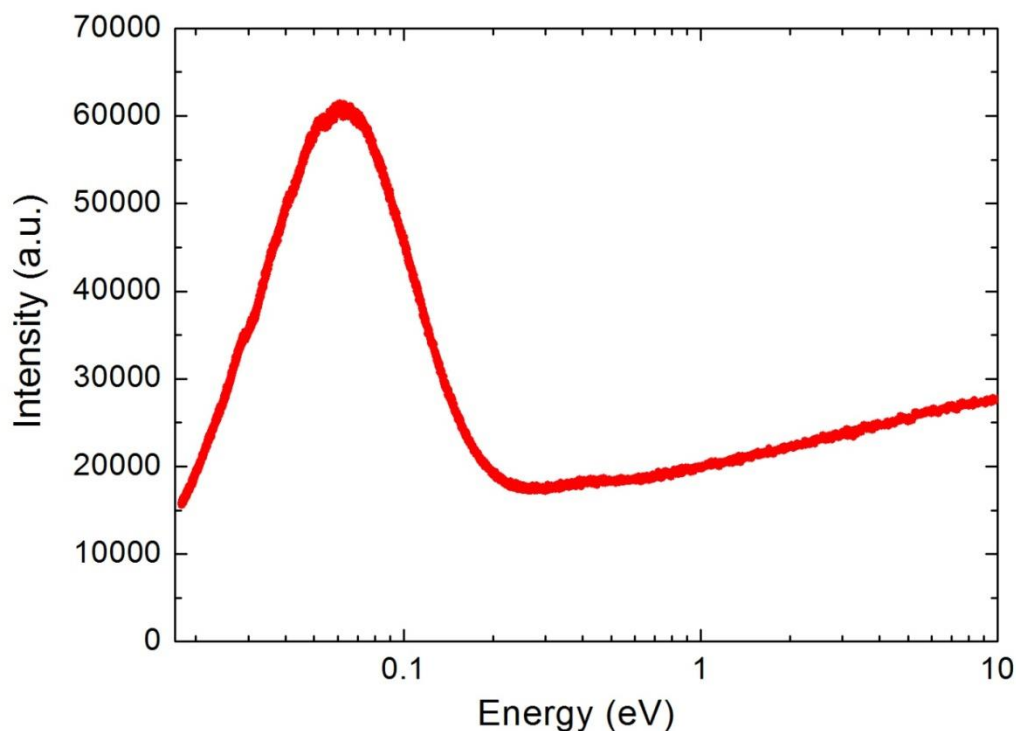


Рисунок 49 - Спектр прямого пучка на источнике нейтронов РАДЭКС.

Нейтронный источник РАДЭКС (см. Рисунок 50) предназначен для проведения экспериментов в области ядерной физики и физики конденсированных сред. Его спектр богат как быстрыми нейтронами, так и медленными нейтронами, включая эпитепловые и тепловые, при помощи которых можно изучать структуру и динамику конденсированных сред.



Рисунок 50 - Импульсный источник нейтронов испарительного типа РАДЭКС, входящий в состав Нейтронного комплекса ИЯИ РАН (экспериментальный корпус №25).

Доля эпитепловых нейтронов на источнике РАДЭКС выше, чем на источнике ИН-06 в составе Нейтронного комплекса ИЯИ РАН (спектры источника ИН-06 приведены в отчете за предыдущий этап Госконтракта). Максимум спектра источника РАДЭКС наблюдается близ энергии 70 мэВ, доля горячих нейтронов высока.

С целью тестирования возможностей источника РАДЭКС для исследования динамики конденсированных сред при высокой энергии были проведены эксперименты по исследованию решеточных возбуждений в водородсодержащих системах, поскольку в данных системах благодаря высокому сечению некогерентного рассеяния нейтронов на водороде относительно легко изучать плотность состояний решеточных возбуждений. Измерения проводились при нормальных условиях на пролетной базе 30.54 м методом времени пролета с использованием бериллиевого фильтра перед детекторами, что соответствует так называемой обратной геометрии времяпролетного эксперимента.

На Рисунке 51 показан спектр неупругого рассеяния нейтронов на гидриде циркония – важном материале, применяемом, в частности, для элементов защиты нейтронных установок, в качестве высокоэффективного замедлителя нейтронов в ядерной энергетике, как исходный материал для нанесения тонких покрытий (с дальнейшим термическим разложением).

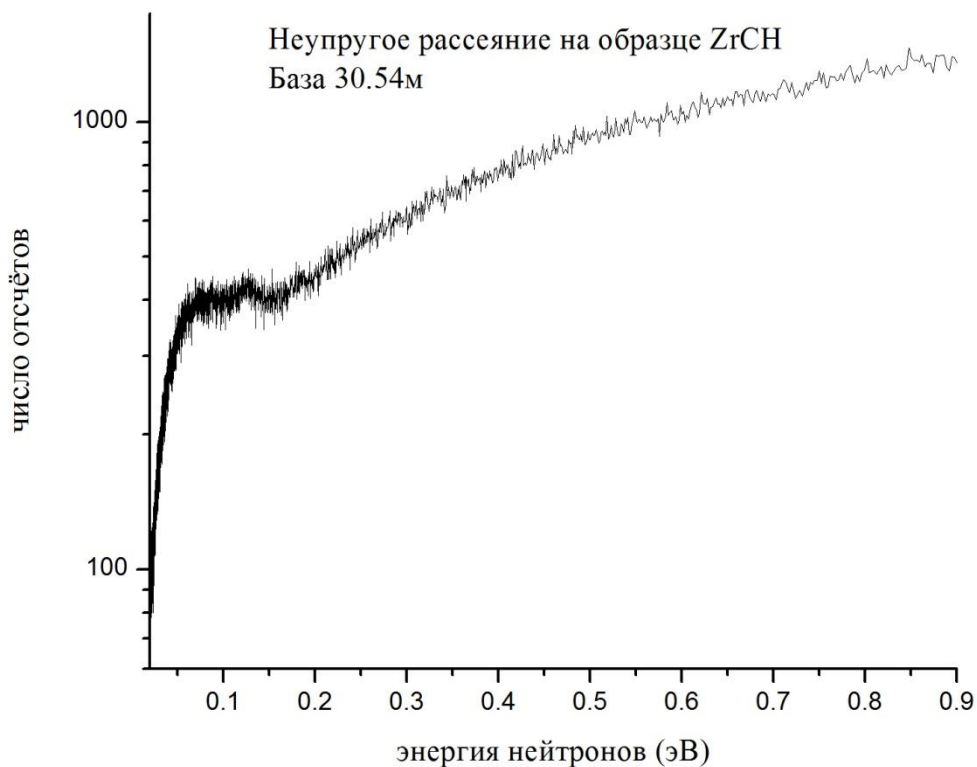


Рисунок 51 - Спектр неупругого рассеяния нейтронов на гидриде циркония без поправки на фон инструмента.

Вклад от колебаний водорода близ энергии 100 мэВ находится на подложке, свидетельствующей о значительном фоне от источника РАДЭКС. Высокий фон характерен также и для спектра водородсодержащего материала – каучука, показанного на Рисунке 52.

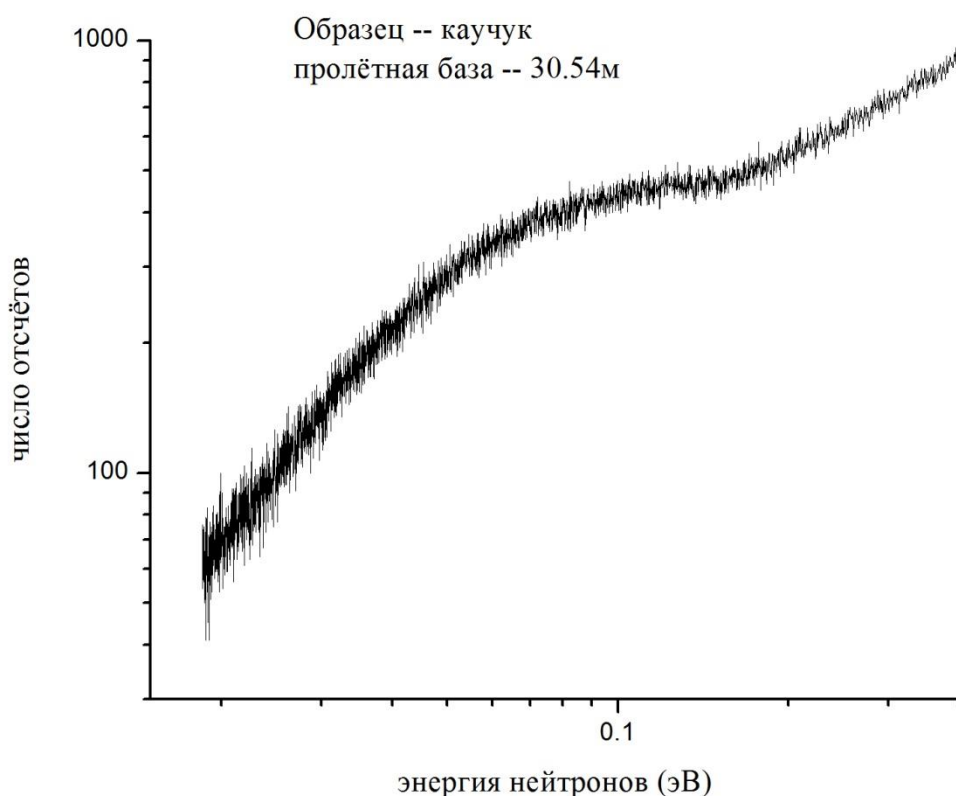


Рисунок 52 - Спектр неупругого рассеяния нейтронов на каучуке без поправки на фон инструмента.

Для использования источника нейтронов РАДЭКС как низкофонового источника для нейтронной спектроскопии (как и дифракции) необходимо установка Т0-прерывателя, который не пропускает гамма-кванты от первичной вспышки, а также быстрые нейтроны, которые являются источниками высокого фона. Прерыватели такого рода, как правило, изготавливаются из массивного куска высокопрочного сплава, например, сплава Ni-Mo. Важно также увеличение нейтронного потока за счет повышения, как тока, так и энергии первичного протонного пучка от достигнутой в настоящее время величины 209 МэВ до энергии в интервале 500-600 МэВ.

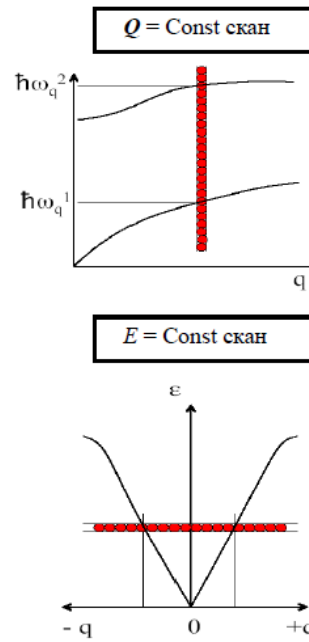
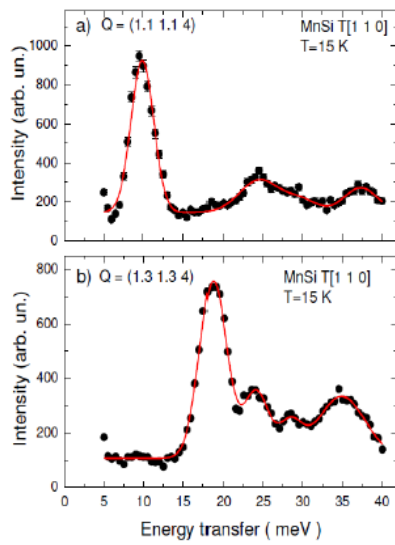
2.3 Взаимосвязь динамических свойств - со статическими решеточными свойствами

Для демонстрации связи статических и динамических свойств были выбраны следующие объекты: додекабориды и моносилициды. Эти системы были исследованы участниками проекта, причем измерения проводились на зарубежных нейтронных источниках (ILL и SINQ), поскольку на нынешнем этапе развития нейтронной спектроскопии в ИЯИ РАН и в целом в Российской Федерации проведение подобных исследований пока невозможно.

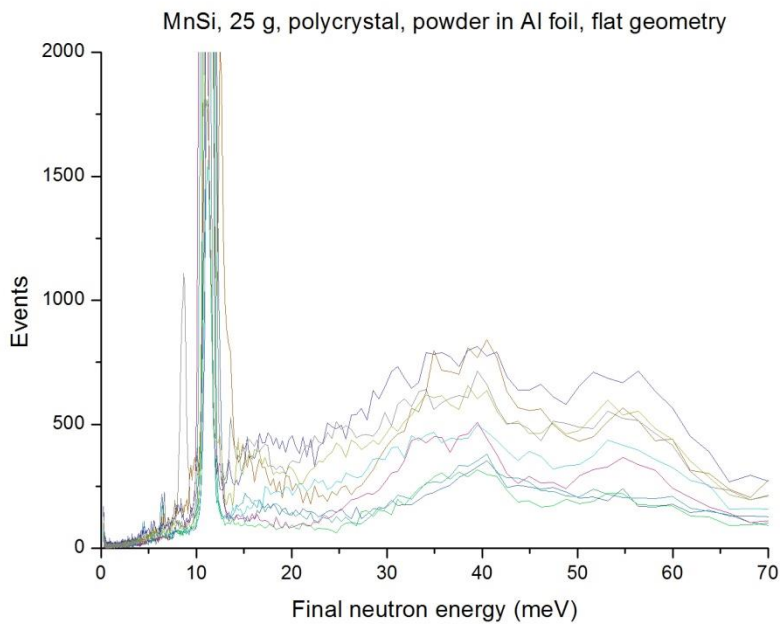
MnSi относится к моносилицидам – перспективным материалам для термоэлектрических приложений, материалам спинтроники, электроники (из них делают части электронных затворов). В MnSi наноразмерным является характерный размер магнитных спиралей (геликоидов). Значительной проблемой является выделение электронных и магнитных вкладов в макросвойства этой системы, в ее теплоемкость. Только при помощи нейтронной спектроскопии удалось решить задачу определения решеточного (фононного) вклада в теплоемкость.

Рисунки 53-56 иллюстрируют способ определения плотности фононных состояний при помощи измерения законов дисперсии нейтронной спектроскопией (на трехосном спектрометре IN8) а также на времяпролетом спектрометре (ДИН-2ПИ) и дальнейшего расчета на основе первопринципных моделей. В итоге удалось достоверно получить решеточный вклад в теплоемкость, а после его вычитания – электронный вклад (см. Рис. 57).

$Q = \text{Const}$ сканы в направлении $[1\ 1\ 0]$
 $q \perp Q$ - преимущественно поперечная поляризация



a)



б)

Рисунок 53 - а) Спектр неупругого рассеяния нейтронов на моносилициде марганца, схемы сканов, б) Спектр неупругого рассеяния на времяпролетном спектрометре

Линии - расчет в LDA приближении функционала плотности

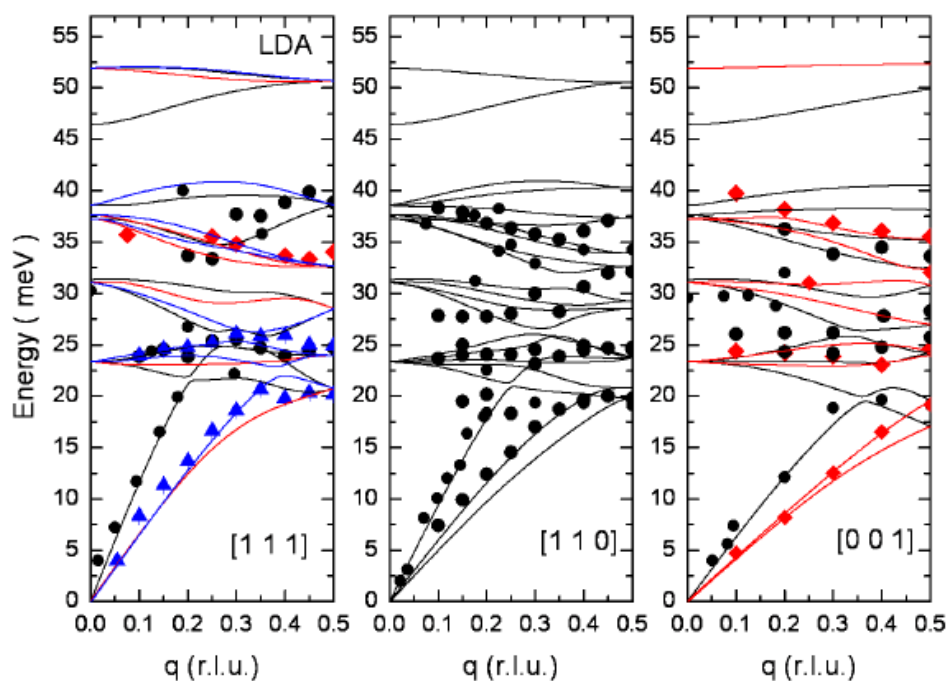


Рисунок 54- Дисперсия фононов в MnSi.

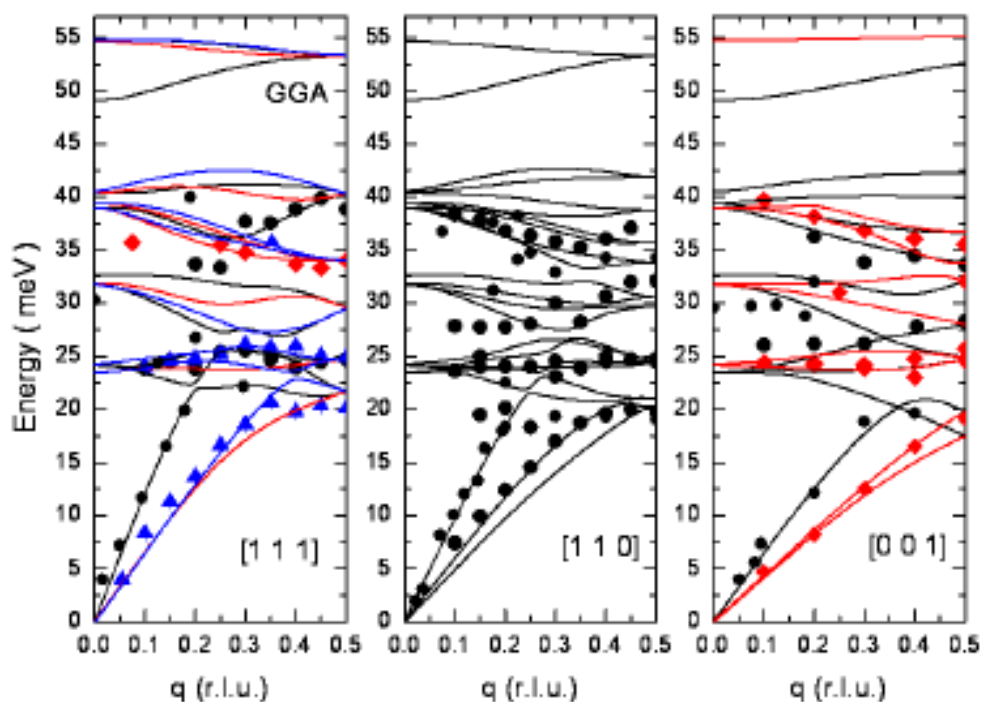


Рисунок 55 - Подгонка законов дисперсии фононов в MnSi в рамках приближений LDA и GGA функционала плотности.

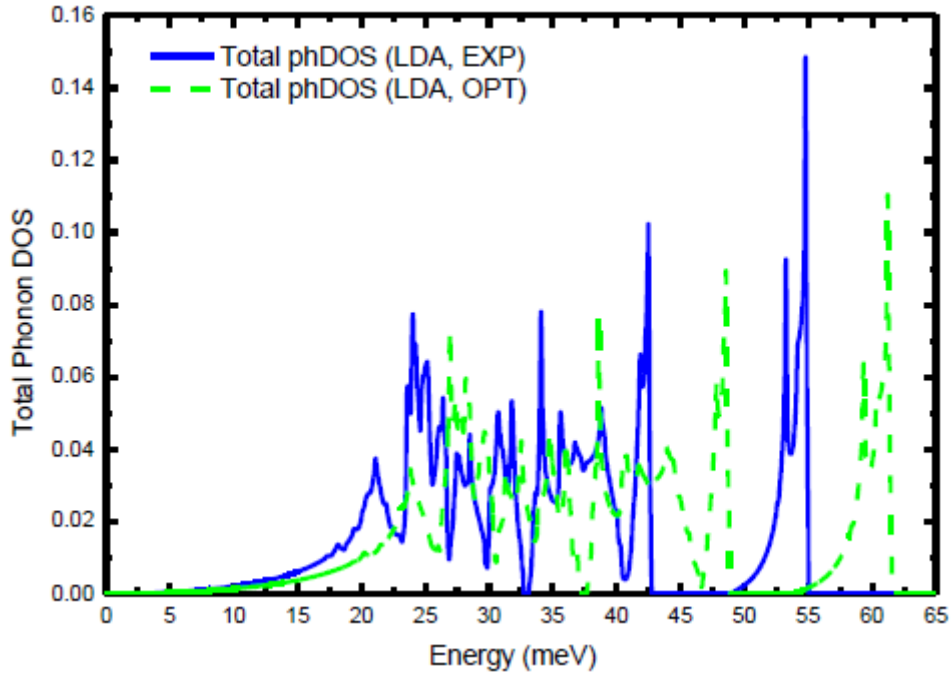


Рисунок 56 - Плотность фононных состояний в MnSi.

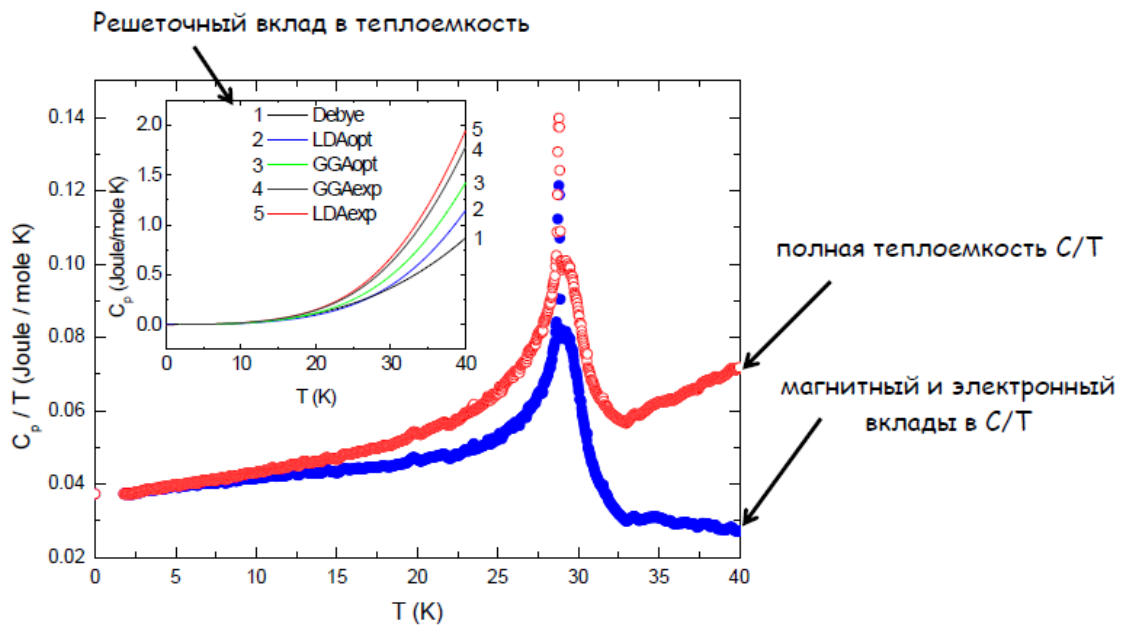


Рисунок 57 - Электронный вклад в теплоемкость MnSi, полученный после вычитания фононной части.

В качестве второго примера связи динамических и статических свойств выбраны додекабориды. Каркасно-кластерные бориды основаны на ковалентном каркасе из нано-кластеров бора, стабилизированных добавлением редкоземельного

элемента. В таких соединениях возникает сложная иерархия взаимодействий. Борный каркас в высших бориды f-элементов представляет собой упорядоченный трехмерный кристалл, состоящий из нанокластеров (например, B_{24} в додекаборидах с поперечным размером ~ 1 nm). Рисунок 58 иллюстрирует кристаллическую структуру додекаборидов.

Ионы f-элементов связаны с каркасом слабо и колеблются в очень мягком потенциале межйонного взаимодействия внутри борных нанокластеров. Бориды f-элементов обладают аномальными физическими свойствами, включая транспортные, электронные, магнитные, решеточные. Соединения такого типа демонстрируют высокую термо э.д.с. и являются перспективными термоэлектрическими материалами. Бориды на основе редкоземельных элементов являются геттерами электронов, используются в катодах для электроники, космических приложений (ионные двигатели ориентации спутников и т.п.).

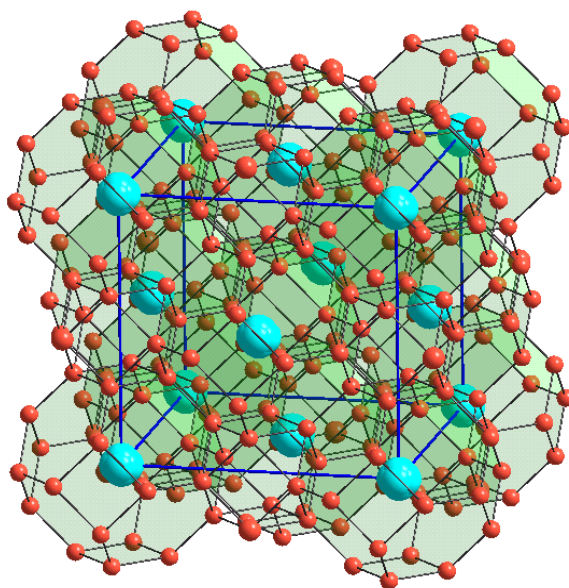


Рисунок 58 - Кристаллическая структура каркасно-кластерных додекаборидов. Атомы бора показаны красным цветом (шары меньшего размера), они образуют нанокластеры из 24х атомов.

Наиболее привлекательны для термоэлектрических приложений додекабориды на основе Yb и Tm, соединения типа $Yb_{1-x}Tm_xB_{12}$. Эти системы демонстрируют высокие значения термо Э.Д.С. и фактора мощности термоэлектрического

преобразования энергии. Важную роль в формировании электронных свойств подобных систем играют ключевые взаимодействия, в том числе потенциал кристаллического электрического поля (КЭП). Ионы Yb в данных системах находятся в промежуточно-валентном состоянии, что делает невозможным исследование потенциала КЭП. Ионы Tm, напротив, целочисленновалентны, потому прекрасно подходят для изучения эффектов КЭП.

Наиболее достоверным и информативным способом исследования КЭП является самый прямой метод - нейтронная спектроскопия. Эксперименты по изучению потенциала КЭП в додекабориде туллия проводились на образцах, обогащенным изотопом ^{11}B , поскольку природный бор имеет слишком большое значение сечения захвата нейтрона. Все образцы были аттестованы рентгеновской и нейтронной дифракцией с использованием дифрактометров Нейтронного комплекса ИЯИ РАН. Эксперименты по нейтронной спектроскопии проводились на источнике нейтронов SINQ в температурном интервале $10\text{K} < T < 200\text{K}$.

На рисунке 59 показан нейтронный спектр TmB_{12} .

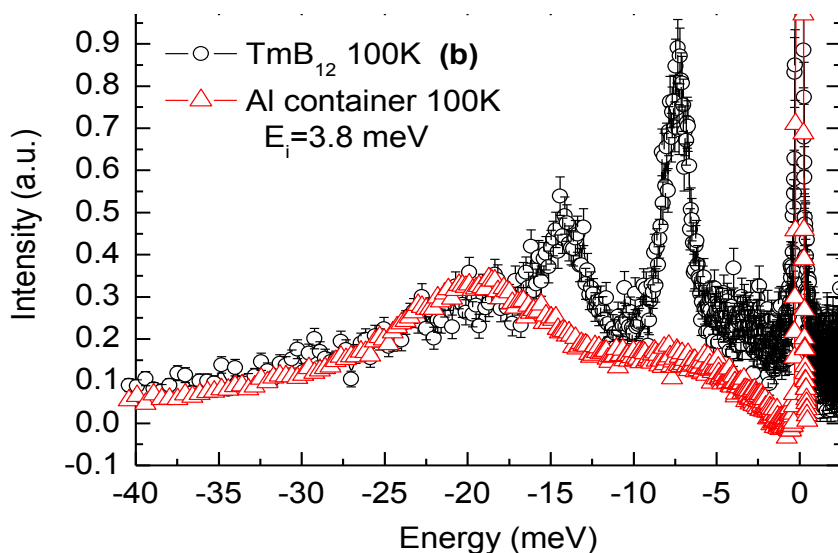


Рисунок 59 - Спектр неупругого рассеяния нейтронов додекаборида туллия и пустого алюминиевого контейнера образца. Измерения проведены при $T=100\text{K}$.

После вычитания вклада в рассеяние нейтронов от пустого контейнера образца удастся выделить вклад от додекаборида туллия, для которого доминирует магнитная компонента при малых значениях переданного импульса (см. Рисунок 60).

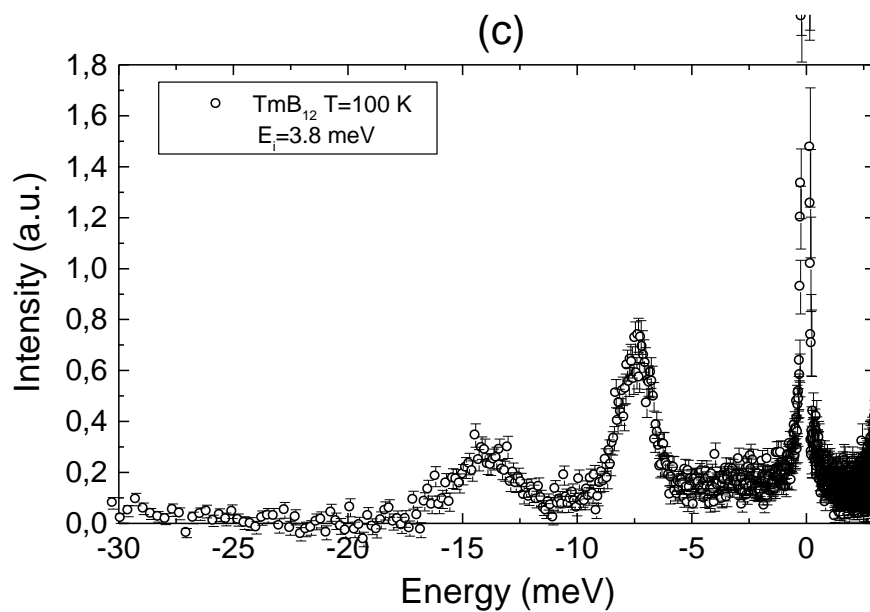


Рисунок 60 - Магнитный вклад в нейтронный спектр додекаборида туллия при $T=100$ K.

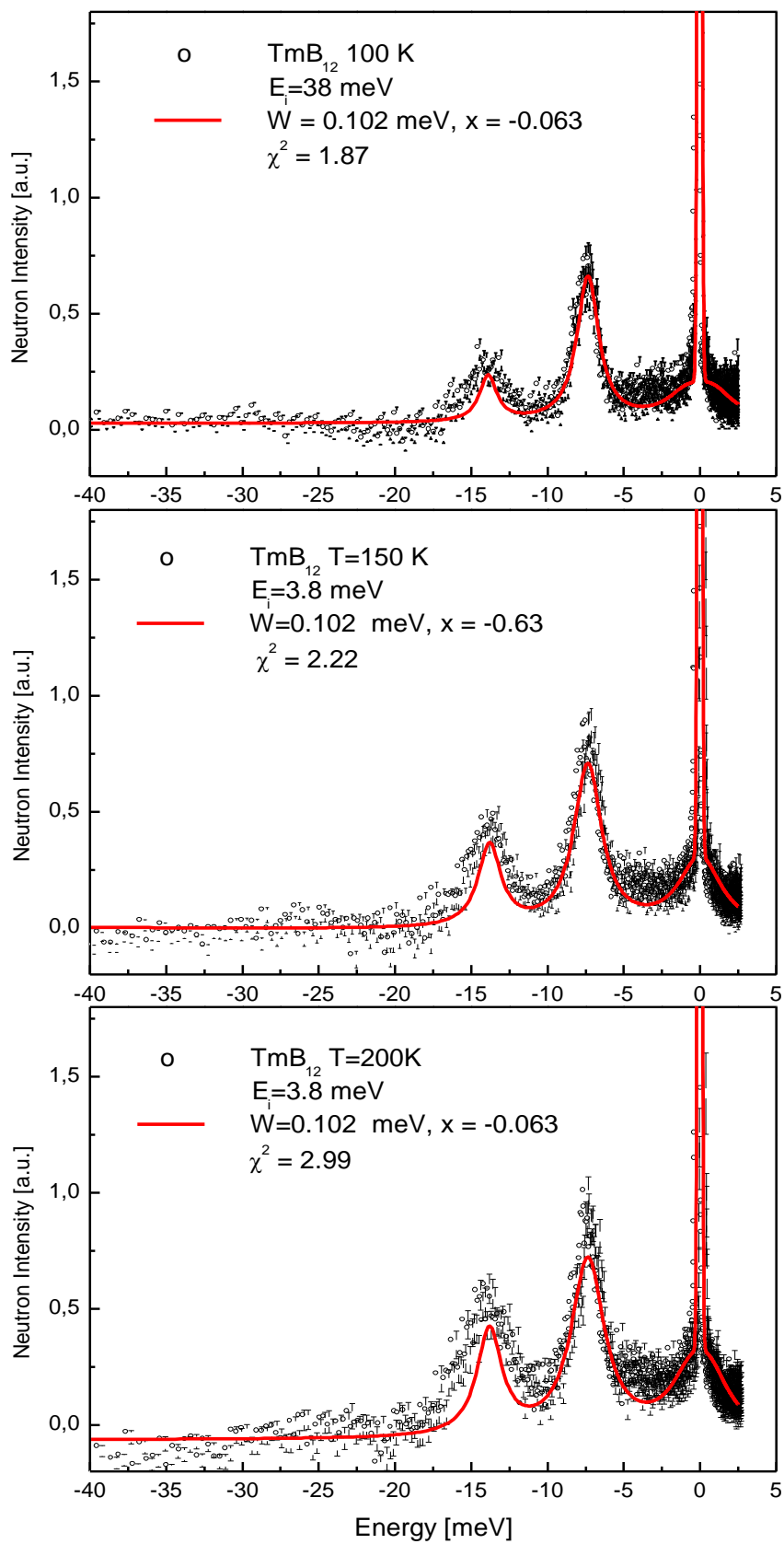


Рисунок 61 - Подгонка спектров кубической моделью КЭП при разных значениях

температуры. Параметры КЭП (параметризация согласно Lea-Leask-Wolf показаны на рисунке.

Подгонка магнитной компоненты спектров при помощи модели кубического КЭП показана на Рисунке 61. В результате подгонки удалось однозначно установить параметры КЭП для ионов Tm^{3+} в додекабориде и схему расщепления основного 4f мультиплета данных ионов в КЭП. Основным состоянием некрамерсовских ионов Tm при этом является триплет, что хорошо согласуется с фактом магнитного упорядочения додекаборида туллия.

Исследования динамики решетки додекаборидов на основе иттербия и его немагнитного решеточного аналога лютеция проводилось на источнике нейтронов ISIS. Рисунок 62 иллюстрирует нейтронный спектр этих систем при $T=300K$. Легкие ионы бора, формирующие очень жесткий потенциал межионного взаимодействия в борном каркасе, дают вклад в колебательный спектр системы в очень широком интервале энергий (частот), в том числе и при энергии намного выше 100 мэВ. Тяжелые редкоземельные ионы, находящиеся в относительно мягком потенциале, дают вклад преимущественно при малых энергиях (частотах).

Колебательный спектр бора, как показывает эксперимент, почти не отличается в случае иттербиевой и лютециевой систем. Отличие амплитуды низкоэнергетического пика в спектре обусловлено различием сечений ядерного рассеяния нейтронов для иттербия и лютеция. Результаты данного эксперимента можно использовать в рамках подхода к разделению парциальных вкладов разных элементов в фононный спектр на основе метода изотопного контраста.

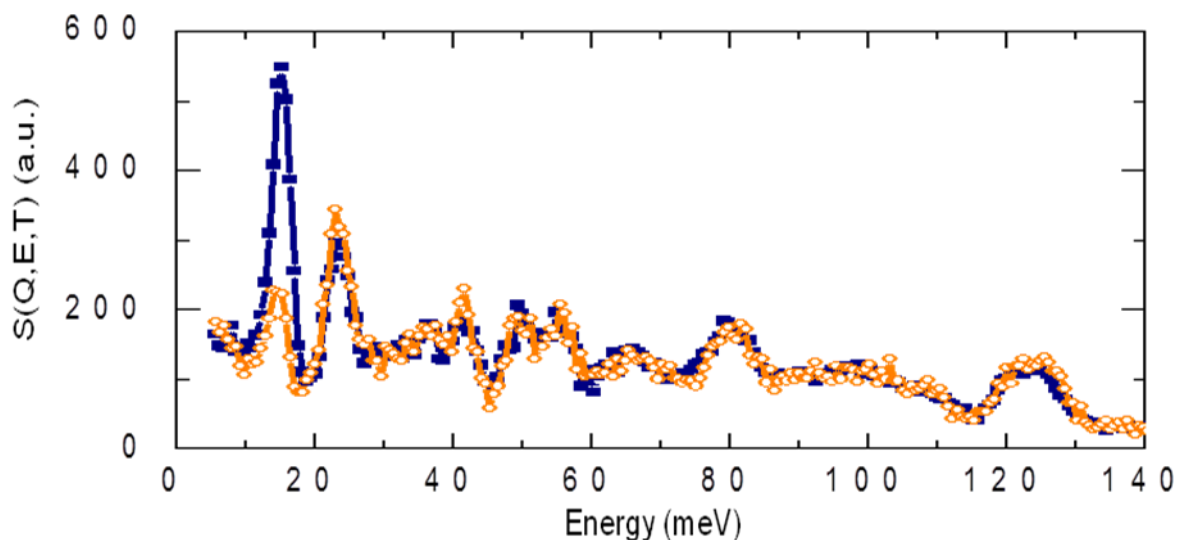


Рисунок 62 - Спектр колебаний решетки додекаборидов иттербия (квадраты) и лютеция (пустые кружки) при $T=300\text{K}$.

В настоящее время ведется работа по описанию динамики решетки додекаборидов при помощи феноменологических и первопринципных моделей на основе полученных экспериментальных данных.

Таким образом, было продемонстрировано, что при помощи измерений динамических свойств можно реалистично оценивать статические свойства, определять магнитные и решеточные вклады в статические свойства.

Было показано, что структура кристалла, в частности, структура ближнего окружения редкоземельных ионов приводит к определенному типу спектра магнитных возбуждений в соединениях на основе редкоземельных ионов с хорошо локализованным магнитным моментом.

3 ПРОВЕДЕНИЕ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ЗАКУПКЕ ОБОРУДОВАНИЯ

Часть средств четвертого этапа работ по Госконтракту была использована в дополнение к средствам третьего этапа на закупку криорефрижератора. Криорефрижераторы замкнутого цикла являются относительно дорогим оборудованием, по этой причине для оплаты криорефрижератора потребовалось объединить средства на закупку оборудования двух этапов. Обоснование необходимости закупки криорефрижератора совпадают для данных этапов.

Для проведения исследований структуры и динамики наносистем и функциональных материалов важно иметь возможность проведения эксперимента в широком интервале температур.

Многие явления и эффекты доступны для изучения при низких, в том числе и криогенных, температурах. При понижении температуры уменьшается роль тепловых флуктуаций, которые противодействуют кооперативным явлениям в конденсированных средах. При низких температурах возможно установление когерентности в электронной подсистеме, формирование таких типов основных состояний, как сверхпроводящее, магнито-упорядоченное, многочастичный Кондо-синглет. Большую роль играет такой термодинамический параметр, как температура, в формировании физических свойств наносистем, систем с пониженной размерностью.

Большинство измерений магнитных структур, магнитной динамики проводится при низких температурах. Возможности изменения температуры позволяет детально изучать также и структурные фазовые переходы, динамику решетки.

В нейтронных исследованиях именно фактор температуры помогает отделить магнитное рассеяние нейтронов от ядерного в силу их разной температурной зависимости. В рентгеновских исследованиях роль температуры сводится, прежде всего, к возможности изучения структурных фазовых переходов.

Наиболее удобным в использовании криогенным оборудованием являются рефрижераторы замкнутого цикла, которые, по сути похожи на бытовые холодильные

устройства на основе фреона, т.е. не требуют постоянной заправки криогенной жидкости. Рефрижераторы замкнутого цикла выигрывают у наливных гелиевых криостатов по общим затратам средств на эксплуатацию, если учесть стоимость жидкого гелия, возможные потери гелия, стоимость рабочего времени на заливку криостатов. По этой причине во всех мировых нейтронных центрах именно криорефрижераторы замкнутого цикла являются основными «рабочими лошадками» для низкотемпературных исследований конденсированных сред и функциональных материалов.

Для такой комплементарной нейтронам методики, как эффекта Мессбауэра, возможность проведения измерений при низкой температуре просто неоценима, ибо температура очень сильно влияет на ширины линий в спектрах, на времена релаксации в конденсированных средах.

Один и тот же рефрижератор замкнутого цикла можно применять для нескольких исследовательских методик, меняя вакуумный кожух холодной головки системы. А именно, для нейтронных исследований кожух может быть алюминиевым (алюминий очень слабо поглощает и рассеивает нейтроны), для рентгеновских измерений нужен кожух с берилиевыми окнами (Ве практически прозрачен для лабораторных источников рентгеновского излучения, если его слой достаточно тонок).

В соответствии с Законодательством РФ о закупках был организован конкурс, полная информация о котором есть в отчетной документации.

На официальном сайте Российской Федерации для размещения информации о размещении заказов (электронный ресурс, режим доступа <http://zakupki.gov.ru>) в реестре контрактов данный контракт о закупке имеет номер 0348100026112000056.

В результате рассмотрения заявок и на основании протокола проведения открытого аукциона в электронной форме победителем открытого аукциона в электронной форме признано – **ООО «ЭмЭсЭйч Техно»**, предложившее наименьшую цену контракта **982 800.00 (девятьсот восемьдесят две тысячи восемьсот руб. 00 коп.)**.

В состав поставки входят:

- Криорефрижераторная система SRDK-101-A11C Производитель: SHI; Страна: Япония),
- Криогенная газовая машина на базе цикла Гиффорда-МакМагона- RDK-101D, Производитель: SHI; Страна: Япония,
- Гелиевый компрессор А-11С с воздушным охлаждением, мультивольтажный, Производитель: SHI; Страна: Япония.

На первом этапе были закуплены: усилители формирователи для кольцевого детектора и гистограммирующий ТДС – электронные компоненты, необходимые для развития детектирующих систем. Данные компоненты являются неотъемлемой частью регистрирующих систем для времяпролетных нейтронных методик. Были также закуплены: штатив, шпиндель, блоки управления и поворотный стол – компоненты экспериментальных установок. Закупленный на первом этапе стенд управления магнитным полем необходим для проведения измерения образцов во внешнем магнитном поле. Его можно применять как на нейтронных установках так и на рентгеновских дифрактометрах.

На втором этапе было куплено устройство сжатия и растяжения образцов, с усилием до 100 кг, для рентгеновского дифрактометра IPDS. Это устройство необходимо для измерения структуры материалов (в частности, эластомеров) при приложении одноосного положительного или отрицательного давления – сжатия или растяжения. Блок измерения усилия с тензодатчиком был закуплен в дополнение к устройству сжатия и растяжения, он должен обеспечивать функционирование данного устройства. На втором этапе также были закуплены немагнитные материалы, необходимые для крепления магнита и немагнитных камер высокого давления. Для изготовления камер высокого давления и элементов установок было закуплено оборудование для обработки металлических материалов.

Закупленное на третьем этапе оборудование описано выше с обоснованием необходимости закупки.

Все закупленное оборудование включено в перечень материальных ценностей (спецоборудования), созданных и приобретенных в рамках государственного контракта (Приложение 20 отчетной документации).

4 ОБОБЩЕНИЕ, ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫПОЛНЕННОЙ РАБОТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Важным результатом работ по настоящему Госконтракту является появление на карте страны нового центра нейтронных исследований – Нейтронного комплекса ИЯИ РАН. Была продемонстрирована работоспособность двух источников нейтронов – ИН-06 и РАДЭКС, экспериментально определены их важнейшие параметры – нейтронные спектры, потоки, изучены фоновые условия. Необходимо сказать, что Нейтронный комплекс ИЯИ РАН является единственным местом в стране, где для исследования материалов используются нейтроны испарительно-скалывающей или “spallation” реакции. Источники такого рода значительно отличаются от источников на основе реакторов и реакции деления, как стационарных, так и импульсных. В настоящее время именно этот тип нейтронных центров рассматривается как наиболее перспективный в мире, построены, на этапах строительства или проектирования находятся мегаустановки - spallation источники в США, Японии, Европейском Сообществе, в КНР. Критически важно для Российской Федерации поддерживать и развивать технологию spallation источников, методику проведения измерений на приборной базе, характерной для таких мегаустановок. Именно на ИЯИ РАН сейчас возложена миссия поддержания и развития данной культуры.

Было продемонстрировано, что источники ИН-06 и РАДЭКС значительно отличаются от прочих источников в РФ по нейтронным спектрам. Нейтронный комплекс ИЯИ РАН отличается значительной долей горячих, эпитепловых, быстрых и каскадных нейтронов. Спектры, хотя они имеют и тепловую и холодную часть, оказались достаточно жесткими. В контексте физики конденсированного состояния это обстоятельство дает значительные преимущества при проведении исследований на эпитепловых нейтронах. Возможна дифракция на сильно поглощающих нейтроны образцах, исследования при импульсном воздействии за времена порядка единиц миллисекунд. Возможна спектроскопия на горячих и эпитепловых нейтронах.

Следует отметить что значение Нейтронного комплекса ИЯИ РАН выходит за рамки материаловедения и физики конденсированных сред. На нем коллективом

Лаборатории нейтронных исследований ИЯИ РАН в сотрудничестве с сотрудниками институтов Росатома проводятся измерения сечений нейтрон-ядерных взаимодействий в интересах атомной энергетики нового поколения. Большую роль при этом играет широкий нейтронный спектр и возможность задавать короткий импульс.

Кроме того, на Нейтронном комплексе ИЯИ РАН ведутся работы в интересах медицины: сеансы протонной терапии и наработка изотопов для ядерной медицины и диагностики. Эти работы не имеют отношения непосредственно к тематике данного Госконтракта, но они демонстрируют значительный потенциал нейтронных источников на основе высокоточных ускорителей нейтронов.

Основные преимущества нейтронных источников такого типа состоят в следующем:

- Ядерная безопасность (отсутствие в источнике делящихся материалов способных при определенных условиях достичь критического состояния, т.е. отсутствие потенциальной опасности возникновения неконтролируемой цепной ядерной реакции деления).

Здесь следует различать мишени с делящимися материалами, на которых в принципе невозможно достичь критического состояния, (например, мишени из обедненного или природного урана) и мишени из обогащенного урана (размножающие), на которых существует подобная потенциальная опасность. Кроме того, с размножающими мишенями тесно связана группа вопросов о нераспространении ядерных технологий и материалов, используемых в ядерном оружии.

- Широкий спектр энергий нейтронов от холодных до нескольких сотен мегаэлектронвольт.

- Возможность использования в экспериментах времяпролетной методики для сепарации нейтронов по энергиям и изменения временных и частотных характеристик пучков нейтронов в широких пределах.

- Использование ускорителя для решения широкого круга задач и реализации нескольких разноплановых научных программ одновременно. Например, исследования в области физики конденсированного состояния, ядерной и нейтронной

физики, в области физики промежуточных энергий – мезонные и нейтринные эксперименты, в области ядерной энергетики – разработки электроядерных источников энергии и трансмутации долгоживущих радиоактивных отходов ядерной энергетики, в области медицинской физики и производства нейтронно–дефицитных радиоактивных изотопов, и.т.д.

- Достаточно длительный срок работы мишеней источника в интенсивных потоках ускоряемых частиц, их дешевизна и простота (отсутствие органов контроля, управления, защиты и т.д.) в сравнении с реактором.

- Низкое энерговыделение в расчете на один произведенный нейтрон в реакциях взаимодействия протонов средних и высоких энергий с материалом мишени (spallation процесс) по сравнению с реакцией деления. Это обстоятельство позволяет получать в источниках нейтронов на основе сильноточных ускорителей существенно более высокие **локальные** плотности потоков нейтронов, чем в ядерных реакторах при сопоставимых плотностях тепловыделения.

Недостатком современных нейтронных источников на основе ускорителей является большая толщина биологической защиты (~ 8 м), необходимость которой определяется наличием в спектре каскадных нейтронов вплоть до энергии исходного протонного пучка.

Потребность в новых высокоинтенсивных безопасных источниках нейтронов обусловлена, прежде всего, задачами физики твердого тела, молекулярной физики и химии, переходом к изучению процессов в динамике, а, следовательно, получением больших объемов физической информации о процессах, развивающихся за короткий промежуток времени как в микро, так и в макроскопических объемах. Иными словами, речь идет об исследованиях процессов на наномасштабах – процессов, которые могут послужить основой нанотехнологий.

С точки зрения перечисленных позиций, импульсные источники нейтронов на основе протонных ускорителей имеют гораздо больше степеней свободы, значительно более низкие мощности и, соответственно, средние плотности потоков нейтронов, чем высокопоточные реакторы.

Значительным преимуществом импульсных источников нейтронов ИН-06 и РАДЭКС по сравнению с импульсным реактором ИБР-2 является возможность

задавать длительность импульса в широких пределах – от микросекунды до сотен микросекунд.

Недостатком источников нейтронов ИН-06 и РАДЭКС, как и всех прочих источников типа spallation, особенно высокопоточных, является высокое энергопотребление (потребляемая мощность – десятки мегаватт). Это приводит к значительной себестоимости сеанса работы. Оправданы расходы на частые сеансы измерений могут быть только в случае большого и развитого приборного парка, одновременной работы многих установок разных типов, достаточно большого числа экспериментов в интересах внешних пользователей.

Вторым недостатком источником типа spallation является высокий фон в короткий промежуток времени после вспышки. Для подавления этого фона во многих нейтронных центрах применяют прерыватели, которые делают массивными, из сплава на основе никеля. Такие прерыватели (их называют T0 прерывателями или Nimonic) в значительной мере подавляют фон от гамма квантов, каскадных и быстрых нейтронов. На источниках нейтронов ИН-06 и РАДЭКС нет подобных прерывателей, что приводит к значительному фону на малых временах пролета (для эпитепловых и горячих нейтронов), в то время для тепловых и холодных нейтронов больших проблем с фоном сейчас нет (это доказано проведенными измерениями). Мы считаем целесообразным установку дополнительных массивных прерывателей (они могут вращаться с низкой частотой, 50 или 100 герц) для подавления фона на. В защите источника ИН-06 сделаны колодцы, в которых можно разместить прерыватели.

Поскольку ведущие нейтронные центры страны (ОИЯИ и ПИЯФ) сделали выбор в пользу холодных нейтронов, которые получили приоритет на источниках нейтронов ПИК (сейчас на стадии пуска) и ИБР-2, для Нейтронного комплекса ИЯИ РАН целесообразно сфокусировать внимание и усилия на развитии методик с использованием горячих, эпитепловых, быстрых, каскадных нейтронов, которыми богат спектр. В ближайшие годы не планируется разработка холодного источника нейтронов в ИЯИ РАН.

В последнее время очень важным фактором стало наличие комплементарных экспериментальных методик в одном исследовательском центре (или географически близких исследовательских центрах). Очень удачным является сочетание нейтронного

источника высокой интенсивности и современного синхротрона с широким спектром методик. В ИЯИ РАН и в Троицке в целом нет синхротронов, предназначенных для исследования конденсированных сред. В качестве комплементарных нейтронным методик можно рассматривать рентгеновскую дифракцию на лабораторных источниках, мёссбауэровскую спектроскопию. Коллектив Лаборатории нейтронных исследований ИЯИ РАН запустил в регулярную эксплуатацию 3 современных рентгеновских дифрактометра (производства Германии) и современный мёссбауэровский спектрометр (производство РФ). Тем самым в ИЯИ РАН есть возможность проведения экспериментальных исследований материалов и наносистем в те периоды, когда нет сеансов измерений на нейтронном источнике, что обеспечивает по сути круглогодичный режим экспериментальных работ. Кроме того, часто многие материалы целесообразно исследовать как нейтронными, так и рентгеновскими или мёссбауэровскими методиками.

Объектами исследований в ходе работ по Госконтракту были как наносистемы, так и обычные трехмерные системы. В качестве наносистем можно упомянуть нанотрубки, композит из нанотрубок и пластика, эластомеры. Объемные трехмерные системы иногда имеют нано-размерные объекты, например, кубо-октаэдр B_{12} в додекаборидах, полости B_{24} в додекаборидах. В некоторых объектах наноразмерными являются электронные неоднородности, как статические, так и динамические.

На Нейтронном комплексе ИЯИ РАН, прочих нейтронных источниках, на рентгеновских дифрактометрах в ИЯИ РАН, были исследованы структурные и динамические свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя:

- немагнитные сплавы на основе Ni-Cr-Al;
- твердые сплавы на основе Ti-Zr;
- полиэтилен с нанотрубками;
- каптон;
- эластомерные водородсодержащие материалы;
- сложные перовскитоподобные оксиды на основе переходных металлов;
- моносилициды и прочие соединения переходных металлов;
- каркасно-кластерные бориды редкоземельных металлов;

- сверхпроводники нового поколения на основе железа и родственные им системы;

- система углерод-кремний.

Было проанализировано современное состояние методов исследования наносистем при помощи нейтронного рассеяния, в частности, на импульсных нейтронных источниках. Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, предназначенной для нейтронной спектроскопии и нейтронной дифракции.

В ходе работ по данному Госконтракту были полностью решены все экспериментальные и методические задачи, поставленные в соответствующем разделе календарного плана. Экспериментальные исследования были проведены на уровне, соответствующему мировому, как для нейтронных методик, так и для комплементарных им рентгеновских методов.

В ходе работ по реализации задач было привлечено в исследования по тематике Госконтракта несколько студентов и аспирантов

Были разработаны конструкционные материалы на основе Ni-Cr-Al и Ti-Zr, содержащие нанокomпоненты, которые позволят изготавливать изделия для научного приборостроения с высокой прочностью, сопоставимой с прочностью закаленных сталей, и вместе с тем являющиеся немагнитными материалами вплоть до сверхнизких температур (100 мК). Эти материалы могут быть использованы в новых магнитных системах, в современных камерах высокого давления, которые можно будет применять для нейтронных исследований кристаллических и магнитных структур материалов, в том числе и наносистем.

Были разработаны и протестированы новые камеры высокого давления на основе высокотвердых сплавов с наночастицами с рекордными давлениями для образцов большого объема.

Была исследована структура водородсодержащих материалов - эластомеров при внешнем воздействии – растяжении.

Были исследованы углеродные нанотрубки в составе полимеров, которые позволяют контролировать электропроводящие свойства этих новых композитных наноматериалов. В частности, углеродные нанотрубки позволяют повысить

электропроводность композита при незначительном изменении теплопроводности, что способствует улучшению термоэлектрических свойств композитов, их термоэлектрической добротности. Не исключается возможность получения материалов с повышенной прочностью и износоустойчивостью.

Была исследована связь динамических и статических свойств кобальтитов редкоземельных металлов, моносилицидов переходных металлов- перспективных материалов для термоэлектрических приложений;

Был исследован каптон - водородсодержащий полимер с рекордно широким температурным диапазоном стабильности. Каптон и системы на его основе применяются в космической индустрии в гибких электронных платах, в покрытиях космических скафандров для защиты от излучений и микрометеоритов. Пластики, исследованные в ходе реализации проекта, обладают высокой химической стойкостью, механической стойкостью, износоустойчивостью, не разлагаются при достаточно высоких температурах, обладают радиационной устойчивостью.

Металлические системы, разрабатываемы в ходе работ по проекту, обладают такими механическими свойствами, как высокая твердость и прочность, что делает их прекрасными материалами для научного приборостроения.

Исследованы сложные перовскитоподобные оксиды на основе 3d металлов обладающие высокими характеристиками как термоэлектрики, высокими характеристиками в контексте ионного транспорта.

Были исследованы структурные и динамические свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя каркасно-кластерные бориды с высокими термоэлектрическими свойствами,

Была исследована структура высокотемпературных сверхпроводников нового поколения и родственных им систем;

Исследована структура системы углерод-кремний с высокими механическими качествами и химической стойкостью;

Был проведен анализ и обобщение полученных при работе по госконтракту результатов, рассмотрены перспективы их внедрения.

Результаты работ по Госконтракту могут иметь применение в следующих областях:

- разрабатываемые новые наносистемы и наноматериалы должны обеспечить выгоды и преимущества в области научного приборостроения, энергетики, машиностроения, химической промышленности, атомной промышленности;

- развитая приборная база нейтронных и рентгеновских исследований должна обеспечить выгоды для исследования и разработок новых материалов;

- полготовленные кадры должны обеспечить эффективное использование приборной базы, ее дальнейшее совершенствование.

Работы по Госконтакту могут привести к следующим социально-экономическим эффектам:

- исследуемые материалы будут применяться в энергетике, научном приборостроении, машиностроении, химической промышленности, атомной промышленности;

- вклад в научное приборостроение благодаря развитию техники высокого давления, содержащие нанокomпоненты, разработке новых камер высокого давления для нейтронных исследований, с рекордными параметрами для большого объема образцов;

- области научного приборостроения, связанные с созданием немагнитных камер и устройств высокого давления для измерения магнитных макроскопических свойств;

- вклад в машиностроение (автотракторное, авиационное ракетно-космическое, судостроение), связанное с повышением работоспособности эластомерных материалов при более высоких и низких температурах, воздействии различных, в том числе высокоагрессивных, сред, повышение огнестойкости;

- вклад в атомную промышленность и космические приложения, связанный с развитием эластомеров с высокой радиационной стойкостью;

- научное приборостроение может получить высокопрочные проводящие пластики;

- возможно создание гибких электронных плат с улучшенными характеристиками на основе каптона для функционирования в условиях высокого радиационного фона;

- совершенствование медицинских пластиковых имплантатов, обладающих

высокими характеристиками;

- совершенствование материалов для машиностроения, включая подшипники, клапаны, поршневые части, элементы насосов;

- вклад в космическую и авиационную отрасли, связанный с использованием пластиков с высокой термической и радиационной устойчивостью;

- вклад в химическую промышленность, связанный с развитием наноматериалов с высокой химической стабильностью в экстремальных условиях;

- развитие технологии создания высокого вакуума;

- совершенствование мембран для разделения газов, выделения кислорода из воздуха;

- вклад в космическую и авиакосмическую отрасли, связанный с использованием материалов на основе углеволокна, полученного при высоком давлении, с высокой прочностью и термической устойчивостью;

- вклад в химическую промышленность, связанный с развитием материалов на основе системы углерод-кремний с высокой химической и термической устойчивостью;

- вклад в энергетику, двигателестроение, научное приборостроение, связанный с развитием сверхпроводников нового поколения на основе железа;

- эффект в области энергетики, связанный с развитием боридов на основе редкоземельных элементов, обладающих высокими термоэлектрическими характеристиками;

- вклад в физику конденсированного состояния и материаловедение, связанный с появлением возможности проведения нейтронных экспериментов при рекордно высоком давлении для образцов большого объема;

- эффект в области энергетики, связанный с развитием кобальтитов и моносилицидов на основе металлов с не полностью заполненными электронными оболочками, обладающих высокими термоэлектрическими характеристиками;

- создание преобразователей энергии с высоким фактором мощности на основе термоэлектрического эффекта;

- вклад в материаловедение, связанный с развитием и расширением приборной базы для нейтронных и рентгеновских исследований в ИЯИ РАН, от появления новых

экспериментальных возможностей;

- приборная база для нейтронной спектроскопии расширена, появились новые установки, на которых возможно проведение экспериментов по исследованию динамических свойств материалов, включая наноматериалы и системы, что поможет ликвидировать отставание РФ от мировой науки в области нейтронной спектроскопии, обусловленное сформировавшимся ранее доминированием методик на основе упругого рассеяния нейтронов на источниках нейтронов в нашей стране;

- вклад в систему высшего и профессионального образования, связанный с появлением возможности подготовки кадров, проведения лабораторных практикумов на экспериментальном оборудовании Нейтронного комплекса ИЯИ РАН и комплементарных рентгеновских и мёсбауэровских установках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На первом этапе был проведен ряд экспериментов с использованием очень широкого спектра экспериментальных методик: нейтронной дифракции, малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновской дифракции, оптических спектроскопии. Ключевую роль в проведенных исследованиях сыграли нейтронные методы, что обусловлено свойствами нейтронов и особенностями его взаимодействия с конденсированными средами. Перед проведением нейтронных экспериментов был сделан анализ возможностей нейтронных методик для изучения наносистем и наноматериалов. Особенно востребованы импульсные нейтронные источники с высокой интенсивностью и гибкостью (возможностью менять протяженность импульса). Важно сочетание нескольких нейтронных методик в одном нейтронном центре: дифракции, рефлектометрии, малоуглового рассеяния, спектроскопии. Как и в мировой практике экспериментального исследования наносистем, в настоящей работе оказалось эффективным совместное использование комплементарных нейтронных и рентгеновских методик.

Объектами исследований на данном этапе были: наноструктурные конструкционные материалы для научного приборостроения, полиэтилен с углеродными нанотрубками, водородсодержащая система- каптон.

Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы - Нейтронного комплекса ИЯИ РАН.

В экспериментах и методических разработках на данном этапе приняли участие несколько студентов и аспирантов, привлеченных сотрудниками ИЯИ РАН для работы в области использования нейтронных методов исследования наносистем и материалов.

На втором этапе был проведен ряд экспериментов с использованием очень широкого спектра экспериментальных методик: нейтронной дифракции, малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеновской дифракции. Ключевую роль в проведенных исследованиях сыграли нейтронные и рентгеновские методы

Были исследованы структурные свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя пластики с высокими механическими и химическими свойствами, металлические конструкционные материалы для научного приборостроения, сложные

оксиды на основе переходных металлов для термоэлектрических приложений и мембран для разделения газов.

Были проведены эксперименты при экстремальных условиях – высоком давлении и высокой температуре.

Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, подготовлены модули неупругого рассеяния нейтронов для исследования динамических свойств материалов, в том числе и наносистем, на установках первой очереди Нейтронного комплекса ИЯИ РАН. Начато проектирование установок второй очереди Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, предназначенных для проведения экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. В ходе работ по реализации задач этапа было привлечено в исследования по тематике Госконтракта несколько студентов и аспирантов.

На третьем этапе был проведен ряд экспериментов с использованием широкого спектра экспериментальных методик: нейтронной дифракции, нейтронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, Мёссбауэровской спектроскопии. Ключевую роль в проведенных исследованиях сыграли нейтронные и рентгеновские методы.

Были исследованы структурные и динамические свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя каркасно-кластерные бориды с высокими термоэлектрическими свойствами, высокотемпературные сверхпроводники нового поколения и родственные им системы, сложные оксиды на основе переходных металлов, композитные материалы на основе углеволокна для авиакосмических приложений, система углерод-кремний с высокими механическими качествами и химической стойкостью. Проведены мессбауэровские исследования сложного оксида со структурой шпинели.

Впервые на Нейтронном комплексе ИЯИ РАН были измерены спектры неупругого рассеяния нейтронов, для чего использовался спектрометр по времени пролета обратной геометрии на основе бериллиевого фильтра. Выявлена необходимость использования Т0-прерывателя для улучшения условий проведения экспериментов по нейтронной спектроскопии.

Получены спектры магнитных и решеточных возбуждений для каркасно-кластерных боридов на основе редкоземельных экспериментов. На основе спектров магнитных возбуждений удалось выделить эффекты кристаллического электрического поля. Спектры решеточных возбуждений будут использованы для выбора адекватной модели динамики решетки для каркасно-кластерных боридов.

Структурные исследования сверхпроводников нового поколения включали в себя как фазовый анализ, так и полнопрофильный анализ дифрактограмм. Получены важные данные для совершенствования технологии синтеза сверхпроводников нового поколения.

Структурные исследования системы углерод-кремний и функциональных материалов на основе углеволокна (синтезированных при высоком давлении) были проведены как рентгеновскими, так и нейтронными методами.

Для углеволокна получена важная информация о текстуре образцов, влияющей на механические свойства материалов. Для системы углерод-кремний были получены фазовые соотношения, что важно для выбора наилучшего материала для изготовления наковален и использования в технике высоких давлений.

Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, предназначенной для нейтронной спектроскопии и нейтронной дифракции. Определен спектр прямого пучка на источнике нейтронов РАДЭКС. Каналы источника РАДЭКС были оснащены новыми коллиматорами разработки и производства ИЯИ РАН. Эксперименты на данном нейтронном источнике проведены на нескольких пролетных базах, благодаря чему удалось выяснить фоновые условия и особенности падающих нейтронных спектров для нескольких позиций нейтронных установок на источнике РАДЭКС.

В ходе работ по реализации задач этапа было привлечено в исследования по тематике Госконтракта несколько студентов и аспирантов.

Был проведен очередной сеанс работы на импульсных источниках нейтронов Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, проведена подготовка к следующим сеансам.

Был запущен в регулярную эксплуатацию Мёссбауэровский спектрометр, что расширило круг доступных в ИЯИ РАН экспериментальных методик исследования материалов, комплементарных нейтронному рассеянию.

На третьем этапе работы были полностью решены все экспериментальные и методические задачи, поставленные в соответствующем разделе календарного плана. Экспериментальные исследования были проведены на уровне, соответствующему мировому, как для использованных нейтронных методик, так и для комплементарных им рентгеновских и Мёссбауэровских методов.

На четвертом этапе работ на Нейтронном комплексе ИЯИ РАН, прочих нейтронных источниках, на рентгеновских дифрактометрах в ИЯИ РАН, были исследованы структурные и динамические свойства материалов, в том числе наносистем, включающих в себя эластомерные водородсодержащие материалы, сложные оксиды на основе переходных металлов, моносилициды переходных металлов. Были проведены эксперименты нейтронными и комплементарными рентгеновскими методами, были разработаны и протестированы новые камеры высокого давления на основе высокотвердых сплавов с наночастицами с рекордными давлениями для образцов большого объема, была исследована структура водородсодержащих материалов - эластомеров при внешнем воздействии, были исследована связь динамических и статических свойств кобальтитов редкоземельных металлов, моносилицидов переходных металлов. Была проведена работа по дальнейшему совершенствованию экспериментальной базы Нейтронного комплекса ИЯИ РАН, предназначенной для нейтронной спектроскопии и нейтронной дифракции.

В ходе работ по Госконтракту были полностью решены все экспериментальные и методические задачи, поставленные в техническом задании и в соответствующих разделах календарного плана. Экспериментальные исследования были проведены на уровне, соответствующему мировому, как для нейтронных методик, так и для комплементарных им рентгеновских методов. Был проведен анализ и обобщение полученных при работе по госконтракту результатов, рассмотрены перспективы их внедрения. В ходе работ по реализации задач этапа было привлечено в исследования по тематике Госконтракта несколько студентов и аспирантов, создан работоспособный коллектив. Были оказаны услуги по проведению экспериментов нейтронными и комплементарными рентгеновскими методами для большого числа внешних организаций.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ESS Scandinavia booklet “Neutrons for science” Lund, Sweden, 2009, [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ess-scandinavia.eu/ess-documents/335-neutrons-for-science>.
2. ESS Scandinavia booklet “Neutrons eyes” Lund, Sweden, 2010, , [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://ess-scandinavia.eu/ess-documents/411-neutron-eyes>.
3. H. Schober, Neutron scattering instrumentation, in Neutron Scattering Applications and Techniques, editors I. Anderson, A. Hurd, R. McGreevy, Springer, 2009.
4. Е.А. Коптелов et al., A complex of complementary pulsed neutron sources, neutron and radiographic nano-diagnostic instruments at the Institute for Nuclear Research RAS , 2011 *J. Phys.: Conf. Ser.* **291** 01201
5. Stephen W. Lovesey, Theory of neutron scattering from condensed matter, Vol. 2, Oxford science publication, 1982.
6. F. Hippert, E. Geissler, J.-L. Hodeau, E. Lelievre-Berna, J.-R. Regnard, Neutron and X-ray spectroscopy, Springer Publ. The Netherlands, 2006.
7. В.В. Федоров, Нейтронная физика, учебное пособие, издательство ПИЯФ, 2004.
8. Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, Квазичастицы в физике конденсированного состояния, Физматлит, 2007.
9. Ю.А. Изюмов, Н.А. Черноплеков, Нейтронная спектроскопия, М. Энергоатомиздат, 1983.
10. F. Hippert, E. Geissler, J.-L. Hodeau, E. Lelievre-Berna, J.-R. Regnard, Neutron and X-ray spectroscopy, Springer Publ. The Netherlands, 2006.
11. W. Marshall, S.W. Lovesey, Theory of thermal neutron scattering. Clarendon Press, Oxford, 1971.
12. G.L. Squires, Introduction to the theory of thermal neutron scattering, Cambridge university press, 1978.
13. K.R. Lea, J.M.M. Leask and W.P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* 1962 V.23. P. 1381.