

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Томский  
политехнический университет»

**На правах рукописи**

Бордулев Юрий Сергеевич

**ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ДЕФЕКТЫ В СПЛАВЕ Zr1%Nb**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Лидер Андрей Маркович

ТОМСК – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ .....	12
1.1. Взаимодействие водорода с циркониевыми сплавами и его влияние на их свойства. ....	12
1.1.1. Влияние водорода на фазовый состав .....	13
1.1.2. Растворение водорода в решетке .....	14
1.1.3. Влияние водорода на электронную структуру циркониевых сплавов .....	18
1.1.4. Диффузия водорода в решетке .....	19
1.2. Влияние водорода на дефектную структуру металлов .....	20
1.2.1. Взаимодействие водорода со структурными дефектами .....	20
1.2.2. Водород-индуцированные дефекты .....	22
1.3. Физические основы поведения позитронов в твердых телах и особенности их применения для исследования дефектов водородного происхождения. ....	24
1.3.1. Время жизни позитронов в материале .....	28
1.3.2. Доплеровское уширение аннигиляционной линии позитронов. ....	30
1.3.3. Влияние дефектной структуры на параметры аннигиляции позитронов. ....	32
1.3.4. Влияние водорода на параметры аннигиляции позитронов в дефектных структурах. ....	37

1.4. Выводы .....	40
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. ....	42
2.1. Подготовка образцов .....	42
2.2. Методы насыщения водородом, определения концентрации и распределения водорода по глубине. ....	42
2.3. Позитронная спектроскопия дефектов .....	46
2.3.1. Спектрометрия времени жизни позитронов .....	48
2.3.2. Определение вклада источника позитронов на основе $^{44}\text{Tl}$ в спектр времени жизни позитронов .....	49
2.3.3. Спектрометрия доплеровского уширения аннигиляционной линии. ...	53
2.4. Моделирование системы Zr, Zr-H и Zr-v-H .....	54
2.5. Структурные методы анализа и исследование механических характеристик .....	57
2.6. Способ подготовки образцов для исследования водород-индуцированных дефектов с применением радиоактивного изотопа .....	59
2.7. Выводы .....	64
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ В ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТАХ СПЛАВА $\text{Zr1\%Nb}$ .....	66
3.1. Результаты моделирования характеристик позитронной аннигиляции в системе Zr, Zr-H, и Zr-v-H .....	68
3.2. Определение характеристик позитронной аннигиляции в дислокациях циркония .....	72

3.3. Выводы .....	83
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ СПЛАВА	
Zr1%Nb .....	84
4.1. Исследование структуры и поведения позитронов в образцах	
сплава Zr1%Nb после технологического отжига .....	84
4.2. Исследование распределения водорода по глубине при	
насыщении циркониевого сплава из газовой фазы .....	87
4.3. Изменение фазового состава и параметров решетки сплава Zr1%Nb	
после насыщения водородом .....	89
4.4. Экспериментальное исследование зависимости параметров	
аннигиляции позитронов от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb .....	92
4.4.1. Влияние водорода на характеристики бездефектных	
областей кристаллической решетки .....	97
4.4.2. Влияние водорода на эволюцию дефектной структуры сплава	
Zr1%Nb .....	100
4.4.2.1. Определение типа водород-индуцированных дефектов в	
сплаве Zr1%Nb .....	100
4.4.2.2. Определение концентрации водород-индуцированных дефектов	
в сплаве Zr1%Nb .....	104
4.5. Выводы .....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	110

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Сплавы на основе циркония находят применение в современном реакторостроении в качестве конструкционных материалов для различных элементов активных зон ядерных реакторов. Причиной тому являются хорошие прочностные, антикоррозийные и радиационные характеристики (низкое значение сечения захвата тепловых нейтронов). Сегодня широкое применение находят бинарные сплавы циркония с ниобием.

Так, в Российской Федерации применяются сплавы Zr1%Nb (марка Э110), Zr2,5%Nb (марка Э125) для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов, топливных каналов, а также дистанционирующих решеток направляющих трубок и топливных контейнеров. Однако, в ходе эксплуатации данных изделий в условиях коррозионной среды, повышенной температуры и ионизирующего излучения, эти изделия подвержены водородному насыщению, сопровождающемуся деградацией механических свойств и разрушением материала [1]. Как показано в работе [2], содержание водорода в оболочках, изготовленных из сплава Zircaloy-4 составляет 0,03-0,06 масс. % (1,4 - 2,7 ат. %). Для сплавов Zr1%Nb концентрация водорода после эксплуатации составляет 0,04 - 0,05 масс. % [3] и не превышает значения 0,06 масс. % согласно данным авторов [4]. Водородное охрупчивание циркониевых сплавов является одной из важных проблем в области регулирования безопасности водо-водяных энергетических реакторов, поскольку является одной из причин механического разрушения оболочек тепловыделяющих элементов.

### **Степень разработанности темы**

Проблема взаимодействия водорода с металлами и сплавами исследована достаточно подробно. Известно [5,6], что поглощение водорода

изделиями зависит от таких параметров, как исходное поверхностное и структурно-фазовое состояние, а также условий эксплуатации изделия (температура и действующие механические напряжения). Проникновение водорода в материал сопровождается изменением физико-механических свойств [7], выделением фазы гидридов, расширением кристаллической решетки [8], образованием структурных дефектов (водород-индуцированные дефекты), а также взаимодействием с уже имеющимися дефектами, вызванными, в том числе радиоактивным облучением структурного материала [9]. Известно, что разветвленная дефектная структура увеличивает сорбцию водорода в материале и оказывает влияние на механические характеристики. Таким образом, понимание вопросов возникновения и эволюции дефектов под действием водорода представляет не только фундаментальный, но и практический интерес у исследователей-материаловедов в области ядерной энергетики.

Среди имеющихся на сегодня инструментов по исследованию и контролю структурных дефектов в материалах, в том числе в системах металл-водород, одним из самых чувствительных является метод аннигиляции позитронов. Эффективность использования данного метода как способа исследования дефектов водородного происхождения была продемонстрирована в работах отечественных и зарубежных авторов: P. Hautojarvi, M. Puska [9], S. Linderoth [10], R. Nieminen [11], К.П. Арефьев, А.М. Лидер, И.П. Чернов [12], Р.С. Лаптев [13], J. Cizek, I. Prochazka, W. Anwand [14–19] и др. Использование метода позитронной аннигиляции позволяет проводить исследование механизмов дефектообразования, контроль динамики дефектной структуры при различных воздействиях, в том числе при насыщении водородом, определять типы дефектов, их концентрацию и размеры, оценивать химическое окружение места локализации дефекта. Помимо дефектной структуры, этот метод также

чувствителен к другим изменениям в кристаллической решетке, влияющим на пространственное и импульсное перераспределение электронной плотности. Это позволяет получить дополнительную информацию о таких явлениях, как расширение кристаллической решетки и растворение водорода в междоузлиях.

Несмотря на свою высокую чувствительность, метод позитронной аннигиляции зачастую обладают некоторой сложностью, связанной с математической обработкой и интерпретацией полученного результата. В связи с этим, исследования эволюции сложных дефектных структур (какими являются водород-индуцированные дефекты) в металлах методами позитронной аннигиляции требуют заранее известных значений таких базовых характеристик позитронной аннигиляции, как время жизни позитронов в бездефектной решетке, в вакансии и дислокации. Если время жизни позитронов в бездефектной решетке и вакансии циркония известно и составляет  $165 \pm 5$  и  $252 \pm 5$  пс [20], соответственно, то время жизни позитронов в дислокации циркония до сих пор не было определено. Также, в литературе практически отсутствуют данные по характеристикам позитронной аннигиляции в окрестности таких элементов кристаллической решетки циркония, как водород-вакансионные комплексы, междоузельные атомы водорода, расширенные области кристаллической решетки. По этой же причине, характер изменения дефектной и кристаллической структуры циркониевых сплавов при насыщении водородом до различных концентраций все еще остается нераскрытым.

В связи с вышеуказанными проблемами, **целью настоящей работы** является установление закономерностей эволюции дефектной и кристаллической структуры сплава  $Zr_{1\%}Nb$  при водородном насыщении на основе теоретических и экспериментальных исследований.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Экспериментальное определение времени жизни и коэффициента захвата позитронов в дефектах кристаллической структуры сплава Zr1%Nb методом позитронной аннигиляции;
2. Теоретическое исследование состояния дефектной структуры циркония, временного и импульсного распределения аннигиляции позитронов, в зависимости от локализации водорода в решетке и дефектах;
3. Установление закономерностей эволюции дефектной структуры сплава Zr1%Nb в процессе насыщения водородом в зависимости от концентрации водорода.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Установлено, что насыщение водородом сплава Zr1%Nb до концентрации 0,008 масс. % приводит к растворению водорода в междоузлиях, сопровождающемуся увеличением параметров кристаллической решетки; в диапазоне концентраций водорода (0,015 - 0,061 масс. %) растворение водорода в междоузлиях происходит без значительного расширения решетки; растворение водорода в кристаллической решетке прекращается при достижении концентрации водорода  $>0,061$  масс. %.

2. Определены величины времени жизни позитронов и коэффициента захвата позитронов, локализованных в дислокациях, сформированных путем холодной прокатки образцов сплава Zr1%Nb, составившие 217 пс и  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , соответственно.

2. Установлено, что при достижении концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb, соответствующей 0,015 масс. %, формируются дефекты типа V-H и V-2H с концентрацией  $10^{-6}$ - $10^{-7} \text{ ат}^{-1}$  при локализации водорода в тетраэдрических междоузлиях; насыщение водородом до концентраций

(0,023 - 0,061 масс. %) формирует дефекты дислокационного типа, плотность которых растет с ростом концентрации водорода в диапазоне  $(4 - 9) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ .

### **Научная новизна**

Достижение поставленной в данной работе цели в полной мере выражает научную новизну полученных результатов:

1. Определены время жизни и коэффициент захвата позитронов, локализованных в дислокациях сплава  $\text{Zr1\%Nb}$ , составившие 217 пс и  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , соответственно;
2. Определено количественное влияние расширения решетки, растворения водорода в междоузлиях и захвата водорода вакансиями в цирконии на время жизни позитронов и импульсное распределение аннигиляции позитронов, проявляющееся в:
  - росте времени жизни позитронов по линейному закону при увеличении объема решетки с коэффициентом пропорциональности 1,33 пс/об.%;
  - снижении времени жизни позитронов при локализации атома водорода в решетке, а также в окрестности вакансии циркония на 1,2 – 2,5 пс и 7,4 пс, соответственно;
  - росте доли процессов аннигиляции позитронов с электронами в диапазоне энергий 3-5 кэВ и снижению доли процессов аннигиляции позитронов в области валентных электронов (0-1 кэВ) при растворении и захвате водорода;
3. Экспериментально установлены закономерности эволюции дефектной и кристаллической структуры сплава  $\text{Zr1\%Nb}$  при насыщении водородом из газовой фазы, проявляющиеся в:
  - расширении областей кристаллической решетки, достигающем максимального значения 2,4 об.% при концентрации водорода 0,015 масс. %;

- формировании термодинамически неравновесных водород-вакансионных комплексов типа V-H и V-2H с концентрацией дефектов  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  (деф./атом) при концентрациях водорода ниже 0,015 масс. %;
- образовании дислокационных дефектов, с ростом плотности в диапазоне  $(4,57 - 8,88) \cdot 10^{-8}$  см<sup>-2</sup>, при достижении концентрации водорода 0,023 - 0,061 масс. %.

### **Практическая ценность**

Полученные значения параметров аннигиляции позитронов в дислокациях и водород-вакансионных комплексах циркония применимы для деконволюции данных компонент из спектров времени жизни позитронов в циркониевых материалах, подвергнутых механической и водородной обработке и расчета их концентраций.

Результаты исследования эволюции дефектной структуры в сплаве Zr1%Nb после наводороживания дополняют и расширяют общую картину закономерностей изменения дефектной структуры металлов после водородной обработки.

Практическая значимость подтверждается выполнением автором в качестве соисполнителя научно-исследовательских работ, посвященных исследованию структурных дефектов в системах металл-водород в следующих проектах:

1. Программа повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета в рамках программы «5-100» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.
2. Государственное задание «Наука», No.11.3683.2017/4.6.
3. Хозяйственный договор с ОАО «ВНИИНМ» им. Бочвара № 345-57/2-2014 от 03.09.2014.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена корректно сформулированной целью и планом исследований, а также использованием современных методов, согласованием экспериментальных данных между собой, с результатами математического моделирования, а также с литературными данными.

**Личный вклад автора** заключается в подготовке исследуемого материала, проведении экспериментов, обработке полученных экспериментальных данных, их анализе на основе теоретических моделей аннигиляции позитронов в твердых телах, а также существующих представлений физики конденсированного состояния.

#### **Апробация работы и публикации**

Материалы диссертации были представлены на международных конференциях: Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, 2017, 2016, 2015; 17th International Conference on Positron Annihilation, Ухань, 2015; 10th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Париж, 2014; Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», Томск, 2015.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 9 статьях в журналах из списка Scopus, 4 статьях из перечня ВАК, а также в соответствующих сборниках трудов и материалов международных конференций.

#### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы. Общий объем диссертации 128 страниц, включая 45 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 205 наименования.

## ГЛАВА 1. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

### 1.1. Взаимодействие водорода с циркониевыми сплавами и его влияние на их свойства

Водород играет важную роль в процессе коррозии изделий, изготавливаемых из сплавов циркония. Основными причинами деградации свойств изделий из циркониевого сплава, вызванной проникновением водорода в процессе эксплуатации можно назвать: водородное охрупчивание, формирование гидридных массивов, замедленное гидридное растрескивание. Каждое из этих явлений основано на физико-химических взаимодействиях водорода с цирконием: адсорбция, хемосорбция, растворение и диффузия водорода в материале, образование и развитие водород-индуцированных дефектов, образование гидридов и др. [21].

Процесс абсорбции водорода металлом происходит в несколько стадий: скопление молекулярного водорода на поверхности металла (физическая адсорбция) [22–25]; диссоциация; химическая адсорбция (хемосорбция) [24]; диффузия водорода; растворение водорода в междоузлиях и формирование гидридной фазы. Цирконий относится к металлам с очень активной химической адсорбцией [26,27], которая ограничена объемной диффузией атомов водорода в решетке. Помимо этого, цирконий также характеризуется высокой способностью к абсорбции водорода, которая снижается с повышением температуры [28–30]. В отличие от других примесей (таких, как азот и кислород), практически весь поглощенный водород может быть удален из циркония при его нагреве в вакууме до температур 1000 - 1200 °С [29].

### 1.1.1. Влияние водорода на фазовый состав

В настоящее время известны четыре фазовых состояния циркония в соответствии с фазовой диаграммой Zr-H (Рисунок 1): твердый раствор водорода в  $\alpha$ -Zr при низких температурах (ГПУ-решетка) и  $\beta$ -Zr (ОЦК) при высоких; нестехиометрический  $\delta$ -гидрид циркония (ГЦК) [31], метастабильный  $\gamma$ - (распадающийся на  $\alpha$  и  $\delta$  фазы) и стабильный  $\epsilon$ -гидрид [32]. Водород считается  $\beta$ -стабилизирующим элементом, понижающим температуру  $\alpha$ - $\beta$  перехода в Zr с 863 до 547 °С при концентрации водорода ~ 6 ат. % [33,34]. Водород, проникающий в цирконий при температуре ниже точки эвтектики (547 °С), находится в твердом растворе, пока его концентрация остается ниже предельной концентрации твердого раствора для водорода в цирконии [35–39]. Предельная концентрация увеличивается с температурой, так что незначительное количество водорода (менее 0,001 масс. %) может растворяться в металле при комнатной температуре, но, в зависимости от сплава, до ~ 0,012 - 0,014 масс. % может растворяться при температуре 360 °С [40].

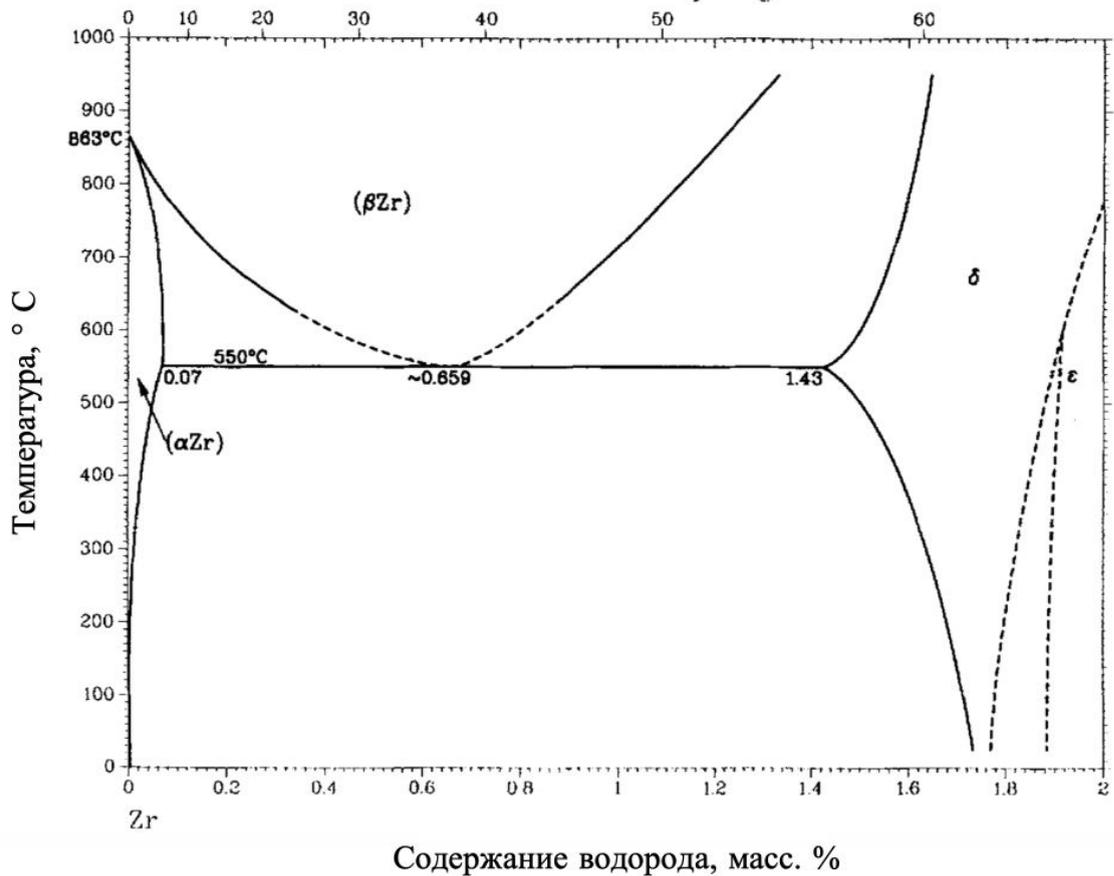


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Zr-H [34]

### 1.1.2. Растворение водорода в решетке

Одним из утверждений химии гидридов, многократно подтвержденным экспериментально, является то, что водород, находясь в кристаллической структуре гидрида, представляет собой заряженную частицу (ион) [41]. Таким образом, образование гидридов связано с переносом заряда от атомов водорода к атомам металла или наоборот. Несмотря на то, что природа химической связи данной примеси в металле обсуждается во многих работах [42–45], заряд ионов водорода в металлах был и остается спорным моментом.

Первый вопрос, который возникает при анализе структуры твердого раствора водорода в металле заключается в том, какое междоузлие занимает

растворенный водород. В металлах с решетками типа ГПУ, ОЦК и ГЦК имеются междуузлия двух типов: октаэдрические и тетраэдрические. Решетки с плотной упаковкой содержат одну октаэдрическую и две тетраэдрических пустоты на атом, в то время как ОЦК-решетка содержит три октаэдрических и шесть тетраэдрических междуузлий на атом [46,47]. Существует ряд предположений относительно расположения атомов водорода в металле. Простейший геометрический критерий показывает, что существует зависимость координационного расположения атома водорода от отношения  $R_H/R_M$ , где  $R_H$  и  $R_M$  - радиусы атомов водорода и металла, соответственно [47,48]. Считается [47], что при  $0,41 \leq R_H/R_M \leq 0,73$  водородом заполняются в основном октаэдрические междуузлия, а при  $0,22 \leq R_H/R_M \leq 0,41$  процесс насыщения металла начинается с заполнения тетраэдрических междуузлий. В работе [49] показано, что такое соотношение для решетки ГПУ циркония составляет 0,2875. Приведенное значение говорит о том, что водород в  $\alpha$ -Zr занимает в основном тетраэдрические пустоты. Данный вывод был подтвержден экспериментально методом нейтронной дифракции для  $\alpha$ ,  $\beta$ -Zr и  $\delta$ -гидрида Zr [50,51], а также методом моделирования систем Zr-H из первых принципов [52].

Исходя из размера иона водорода, занимающего место в кристаллической решетке, существует ряд принципов растворения водорода в металлах:

- размер междуузлия, в котором растворяется водород, должен превышать значение 0,037 - 0,040 нм [53,54];
- во всех металлогидридных системах, исследованных к настоящему времени, реализован принцип «одно междуузлие – один атом водорода» [41];

- в металлических гидридах расстояние между ближайшими атомами водорода не может быть меньше 0,21 нм из-за эффекта блокировки [53,55].

Принципиальная важность этих критериев заключается в том, что они определяют верхний предел содержания водорода для исследуемого металла. В  $\alpha$ -Zr из-за блокировки Н-Н не все тетраэдрические междоузлия могут быть заполнены, так как расстояние между центрами тетраэдрического междоузлия, расположенными на одном уровне, равно 0,1285 нм [30]. Исходя из геометрических соображений, не более 2 атомов водорода могут растворяться в ГПУ-ячейке  $\alpha$ -Zr, кроме того, они частично блокируют растворение водорода в соседних ячейках. Кристаллическое превращение из ГПУ в ГЦК (образование гидридов) увеличивает абсорбционную способность циркония; в  $\delta$ -гидриде расстояние между центрами тетраэдрических междоузлий составляет 0,239 нм [30], поэтому при определенном тетраэдрическом искажении (образовании  $\epsilon$ -гидрида) все междоузлия решетки могут содержать в себе атом водорода. Исходя из этого, можно сделать вывод, что предельный состав гексагональной гидридной фазы циркония соответствует формуле  $ZrH_2$  [28].

Введение междоузельного атома водорода в кристаллическую решетку в целом сопровождается увеличением объема решетки металла (расширением решетки) практически для любой системы Me-H (ниобий, ванадий, тантал, палладий и др.) [8]. Расширение кристаллической решетки подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Так, Jacob Cizek и др. показали расширение решетки Nb при электролитическом насыщении водородом (Рисунок 2). При этом изменение параметров решетки имеет линейный характер в зависимости от концентрации водорода вплоть до 0,04 (отношение атомов H/Nb, соответствует около 975 ppm) с коэффициентом пропорциональности 0,058 [14].

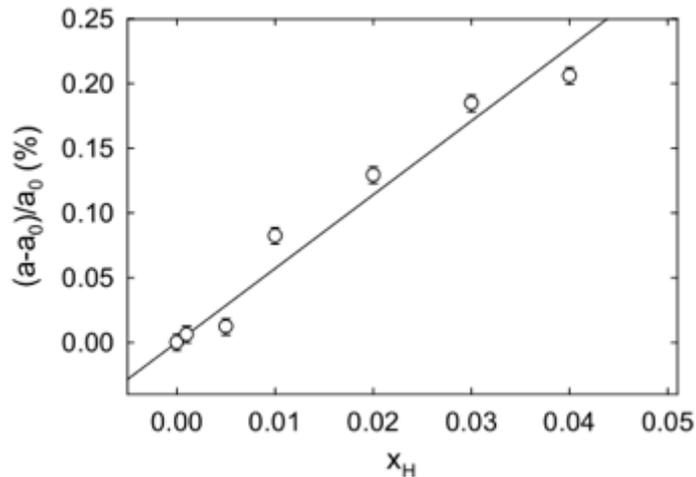


Рисунок 2. Зависимость изменения параметра решетки Nb от концентрации водорода [14]

Также в данной работе показано, что процесс расширения кристаллической решетки под действием водородного насыщения является обратимой упругой деформацией.

Расширение кристаллической решетки вкупе с формированием гидридной фазы (объем которой больше объема ячейки  $\alpha$ -Zr) приводит к увеличению объема циркониевого материала при насыщении водородом. Fukai [46] систематизировал данные об изменении объема в различных металлах и пришел к выводу, что в d-металлах изменение объема вследствие растворения водорода более существенно для атомов водорода в тетраэдрических междоузлиях, чем для их локализации в октаэдрических междоузлиях. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, дополнительный объем, создаваемый в решетке Zr одним атомом водорода составляет  $2,78 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^3/\text{атом водорода}$  [56]. Изменение линейных размеров образцов циркония и его сплавов, связанное с гидрированием, зависит от концентрации водорода по линейному закону с коэффициентом пропорциональности  $(3,0 \cdot 10^{-4}) \pm (3,3 \cdot 10^{-5})\%$  на 0,0001 ppm [57].

### 1.1.3. Влияние водорода на электронную структуру циркониевых сплавов

Ключевой особенностью, лежащей в основе современной классификации элементов, является электронная конфигурация атомов. Взаимодействие между двумя элементами основано на изменении электронной конфигурации взаимодействующих атомов, вследствие чего введение атомов водорода приводит не только к изменениям решетки, но и к изменениям электронной структуры металлов. Поэтому большое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому изучению изменений электронной структуры металлов при гидрировании [21,58].

В абсорбции водорода циркониевыми сплавами активно участвуют  $1s^1$ -электроны водорода и  $d$ -электроны металла ( $4d$ -электроны для циркония), что фактически является движущей силой хемосорбции и поглощения водорода переходными  $d$ -металлами [28].

Гидрирование может привести к следующим изменениям электронной структуры металла [59]:

- 1) изменению симметрии электронных состояний и ширин энергетических зон за счет расширения кристаллической решетки;
- 2) появлению металл-водородной зоны под  $d$ -зоной [58,60]. Электроны  $s$ - $d$ -зоны движутся в эту новую полосу, и некоторые состояния металлов могут оказаться ниже уровня Ферми;
- 3) в гидридах, где число атомов водорода на элементарную ячейку больше одного, взаимодействие Н-Н может привести к появлению некоторых особенностей в нижней области распределения плотности состояний;
- 4) общее восходящее движение уровня Ферми из-за изменений в добавляемых внедренным водородом количестве электронов и количестве новых электронных состояний.

Результаты теоретических [61] расчетов, а также экспериментальных исследований [62–64] показали наличие линии, соответствующей гидриду циркония, располагающуюся ниже уровня Ферми на 6,4 - 7 эВ. Помимо этого, было также продемонстрировано что энергия пиков, приходящихся на линии 4p- и 3d-электронов, в гидриде циркония лежит ниже на 0,4 и 0,8 эВ, соответствующих линий в  $\alpha$ -Zr.

Наиболее важной особенностью гидридной электронной структуры (ГЦК) является расщепление d-уровня на две части в окрестности поверхности Ферми [58,65], что приводит к сдвигу неустойчивости  $\delta$ -гидрида (ГЦК) в сторону  $\varepsilon$ -гидрида с увеличением содержания водорода.

#### 1.1.4. Диффузия водорода в решетке

Основным механизмом диффузии атомов водорода при температуре выше комнатной в кристаллической решетке  $\alpha$ -Zr и гидридах Zr является скачок через барьер, т. е. прыжок из одного тетраэдрического промежутка в другой [66,67]. При подобном механизме диффузии атомов температурная зависимость константы диффузии атомов газа описывается уравнением Аррениуса [68]:

$$D_H = D_0 \exp\left(\frac{-E_d}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где  $D_0$  - константа диффузии при температуре 0 К,  $E_d$  - величина потенциального барьера наиболее благоприятного междоузельного канала диффузии,  $k_B$  - постоянная Больцмана.

В работах [5,69] было показано, что коэффициент  $D_0$  для  $\alpha$  и  $\beta$  циркония составляет значения  $2,17 \cdot 10^{-7}$  и  $5,32 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с, соответственно. Исследования диффузии водорода в гидридах циркония показали [5,67,70–72], что энергия диффузии и константа диффузии зависят от фазового состава. Так, в работах [67,72] было выявлено, что энергия

активации диффузии водорода в гидридах циркония увеличивается при приближении к стехиометрическому составу.

Также было показано, что коэффициент диффузии водорода в поликристаллическом  $\alpha$ -Zr на один-два порядка выше, чем у монокристаллов  $\alpha$ -Zr, что указывает на важную роль зернограничной диффузии водорода в поликристаллическом  $\alpha$ -Zr [73].

## 1.2. Влияние водорода на дефектную структуру металлов

Вопросы водород-индуцированного дефектообразования в циркониевых сплавах в литературе не освещены и являются предметом настоящего исследования. Однако, для определения направления данной работы, необходимо понимание принципиальных вопросов влияния водорода на дефектную структуру металлов и сплавов в целом. Взаимодействие водорода с дефектной структурой металлических материалов происходит в виде двух процессов: взаимодействия водорода с уже имеющейся дефектной структурой металла (захват водорода дефектами) и создания новых дефектов (водород-индуцированные дефекты).

### 1.2.1. Взаимодействие водорода со структурными дефектами

Известно, что водород, проникая в материал с имеющейся дефектной структурой, может быть захвачен дефектами свободного объема, такими как вакансии и дислокации [74].

Абсорбированный в междоузлиях кристаллической решетки водород притягивается к вакансиям во многих металлах [75,76]. Теоретические расчеты [77,78] показали, что связанный с вакансией атом водорода находится не в центре вакансии, а ближе к ее границе. Для железа это также было подтверждено экспериментально с помощью метода ионного каналирования [79,80]. Также известно, что с вакансией могут быть связаны

несколько атомов водорода [81–86]. Максимальное число атомов водорода, которое может быть захвачено одной вакансией, рассчитывается с использованием энергии связи водорода с вакансией, то есть энергии, высвобождаемой при добавлении междоузельного атома водорода к вакансии, связанной уже с  $N - 1$  атомами водорода. Положительная энергия связи означает, что комплекс вакансий, связанных с  $N$  атомами водорода энергетически более выгоден, чем вакансии, связанные с  $N-1$  атомами водорода и одним междоузельным атомом водорода. Максимальное количество атомов водорода, захваченных вакансией определяется максимальным значением  $N$ , для которого энергия связи остается положительной. По-прежнему существуют некоторые расхождения между теоретическими предсказаниями о максимальном количестве атомов водорода, которые вакансия может захватить. Например, в работах Lu и Kaxiras [83] сообщается, что в одной вакансии алюминия может быть размещено до 12 атомов водорода, в то время как теоретическое моделирование, выполненное Ismer [84], показывает, что это число соответствует десяти атомам.

Таким образом, можно заключить, что захват водорода в вакансиях происходит тогда, когда хемосорбционное состояние водорода на внутренней поверхности вакансии энергетически более выгодно, чем твердый раствор внедрения [87,88].

Помимо вакансий, водород также активно взаимодействует с более крупными элементами дефектной структуры, такими как дислокации, вакансионные кластеры и поры [15,16].

Вакансии, объединенные в вакансионные кластеры, также могут являться ловушками для позитронов. Так, в работе [89], выполненной для меди, серебра и золота было показано, что одновременное слияние вакансий

в ходе диффузии после процедуры закалки и воздействия водорода из раствора может привести к образованию пустот, содержащих водород.

Также было показано [90], что один ион водорода, попадая в дивакансию золота, образует комплекс типа “дефект-водород”, который будучи подвижным, может коагулировать в более крупные кластеры дефектов.

Захват водорода в микропорах, вызванных деформацией в чистом железе, был обнаружен в работе [91] при исследовании переходных процессов диффузии водорода в отожженном железе. В ходе данной работы было постулировано, что эти переходные процессы вызваны захватом водорода двумя типами ловушек. Одна из них (глубокая ловушка) - микропоры. Вторая - дислокации, образованные в ходе прокатки, посредством которой производились тонкие фольги. При этом было показано, что на одной атомной плоскости длины дислокации может локализоваться один атом водорода. Для фольг, подготовленных методом химического восстановления, переходных процессов обнаружено не было.

Существует также ряд работ, показывающих перенос захваченного водорода движущимися дислокациями. Так, исследование переноса водорода движущимися дислокациями было описано в работе [92], где была предложена модель данного процесса, согласно которой скорость перемещения водорода по этому механизму заметно выше, чем диффузия водорода в решетке. Аналогичный расчет для транспорта водорода был сделан в работе [93].

### 1.2.2. Водород-индуцированные дефекты

Насыщение материала водородом сопровождается созданием дефектов различной размерности. При наводороживании таких металлов и сплавов как ванадий, железо и нержавеющая сталь, никель и его сплавы, ниобий,

палладий и других были обнаружены дефекты типа вакансий, дислокаций и вакансионных кластеров [94–101]. Для циркония и его сплавов таких исследований не проводилось.

Известно, что поглощенный водород снижает энергию образования вакансий [102]. Следовательно, концентрация равновесных вакансий резко возрастает при поглощении водорода материалом. Так, теоретическая равновесная концентрация вакансий в Nb при комнатной температуре пренебрежимо мала (составляет  $10^{-35}$  ат.<sup>-1</sup>). В работе [15] показано, что в Nb, содержащем поглощенный водород с концентрацией 0,015 H/Nb, концентрация вакансий увеличилась до  $10^{-5}$  ат.<sup>-1</sup>. Таким образом, авторы данной работы показали, что равновесная концентрация вакансий из-за поглощения водорода ниобием увеличилась на 30 порядков. В работе [17] было продемонстрировано, что водород в Pd также снижает энергию образования вакансий и дислокаций. В работе [52] показано, что растворение водорода в решетке циркония снижает энергию образования вакансий в последней на 7-14 %. Для водород-индуцированных вакансий, образующихся в материале вследствие снижения энергии образования вакансий, Fukai ввел термин “избыточные вакансии” (superabundant vacancies) [76,103,104].

Атомистические расчеты [105] показывают, что водород-вакансионные комплексы обладают хорошей термической стабильностью и низкой диффузией. В отличие от вакансий, водородно-вакансионный комплекс остается стабильным даже при встрече с дислокационными стоками. Крупномасштабные молекулярно-динамические моделирования показывают, что движение дислокации и пересечение дислокаций друг с другом будут способствовать образованию большого количества водород-вакансионных комплексов. Данный вывод был показан на модели  $\alpha$ -Fe, деформируемого при комнатной температуре. Кроме того, моделирование динамики кластеров показывает, что в течение долгого времени эволюции случайно

распределенные водород-вакансионные комплексы предпочитают увеличиваться в размерах, поглощая дополнительные вакансии и выступая в качестве зародышей для образования дефектов типа “кластер-водород”.

Помимо водород-вакансионных комплексов и комплексов типа “кластер-водород”, в материалах также отмечается образование дислокационных дефектов. Так, в работе [106] было обнаружено, что плотность дислокаций в холоднокатаном Pd-H заметно увеличивается по сравнению с чистым Pd, подверженным той же деформации. Образование дислокаций в металлах при насыщении водородом вызвано напряжениями, обусловленными фазовыми превращениями в объеме материала, сопровождающимися несоответствием объемов имеющихся фаз. Эти данные были подтверждены на таких материалах как Pd, Nb, Fe [18,19,107–109].

### 1.3. Физические основы поведения позитронов в твердых телах и особенности их применения для исследования дефектов водородного происхождения

Дефекты, вызванные водородом, ранее обычно исследовались с помощью таких непрямых методик, как рентгенографические измерения сжатия решетки для исследования вакансий или, в случае дислокаций, посредством анализа формы линий профилей рентгеновской дифракции. Однако, данные методики обладают достаточно низким порогом чувствительности. Методы электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА, позитронная спектроскопия), в свою очередь, являются превосходным инструментом для исследования дефектной структуры твердых тел [110,111], позволяющим непосредственно исследовать дефекты со свободным объемом в атомном масштабе. Данный метод обладает следующими преимуществами перед другими методами исследования дефектов в твердых телах:

- ЭПА является самым чувствительным методом для исследования дефектов в твердых телах (теоретический предел чувствительности метода к точечным дефектам составляет 1 вакансия на  $10^7$  атомов [111]);
- позитрон, являясь очень маленькой частицей, ведет себя как подвижный зонд, позволяющий изучать структуру материала в атомном масштабе и проникающий даже в закрытые дефекты;
- методы ЭПА являются неразрушающим методом контроля, позволяющим проводить повторные измерения образцов, чтобы контролировать развитие дефектов во время различного рода обработок, таких как отжиг, деформация, водородное насыщение, облучение и д.р.

Наиболее часто в методах позитронной аннигиляции применяются  $\beta^+$  радиоизотопные источники позитронов. В данных источниках рождение позитронов происходит в процессе превращения протона в нейтрон:



где  $p^+$  соответствует протону,  $n^0$  - нейтрону,  $\nu_e$  - электронному нейтрино и  $e^+$  - позитрону. Диаграмма распада изотопа  $^{22}\text{Na}$ , используемого в качестве традиционного источника позитронов, представлена на Рисунке 3.

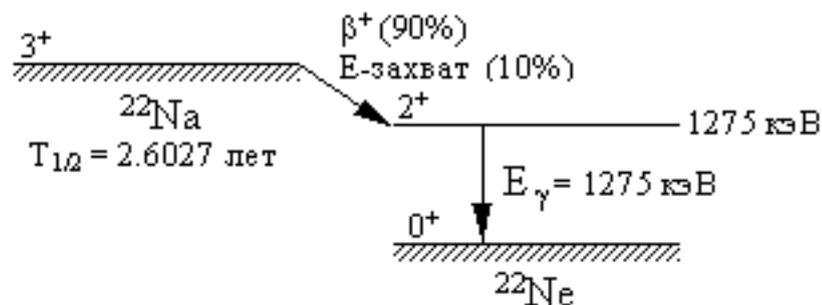


Рисунок 3. Диаграмма распада  $\beta^+$  изотопа  $^{22}\text{Na}$

Данные источники обычно характеризуется сплошным спектром энергии позитронов, позволяющим исследовать процессы аннигиляции

позитронов интегрально со всего слоя исследуемого материала, толщина которого определяется максимальной энергией позитронов.

Помимо традиционных радиоизотопных источников позитронов, в научно-исследовательской сфере также применяются интенсивные источники позитронов, основанные на образовании электрон-позитронных пар. Для этих процессов необходимо использовать высокоэнергетическое  $\gamma$ -излучение, полученное в процессе тормозного излучения электронов, ускоренных в линейном ускорителе [112] или в процессе захвата кадмиевой мишенью тепловых нейтронов, полученных в ядерном реакторе [113].

После попадания в материал позитрон теряет свою кинетическую энергию в процессах ионизации, возбуждения электронной подсистемы [114–116] и рассеяния на фононах [117] до тех пор, пока его энергия не снизится до уровня теплового движения  $3/2$  кТ, т.е.  $\approx 0,04$  эВ при комнатной температуре. Данный процесс называется термализацией и в металлических материалах он занимает всего несколько пикосекунд. Профиль имплантации позитронов описывается экспоненциальной функцией плотности вероятности [111]:

$$P(z) = \alpha e^{-\alpha z}, \quad (3)$$

где  $z$  - глубина проникновения позитрона (от поверхности),  $\alpha$  - параметр, определяемый выражением:

$$\alpha[\text{см}^{-1}] = 16 \frac{\rho[\text{г}/\text{см}^3]}{E_{max}^{1.4}[\text{МэВ}]}. \quad (4)$$

Символ  $\rho$  соответствует плотности материала, а  $E_{max}$  - максимальной энергии позитронов, излучаемых взятым источником. Средняя глубина проникновения позитронов от радиоизотопного источника определяется как  $1/\alpha$ . Максимальная глубина проникновения превышает среднюю примерно в два раза.

После непродолжительной диффузии термализованного позитрона (длина диффузии позитрона в решетке металла соответствует величине порядка 100 нм) он в конечном счете аннигилирует с одним из окружающих его электронов. При этом аннигилирующая электрон-позитронная пара преобразуется в пару (в большинстве случаев) аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, как схематически показано на Рисунке 4.

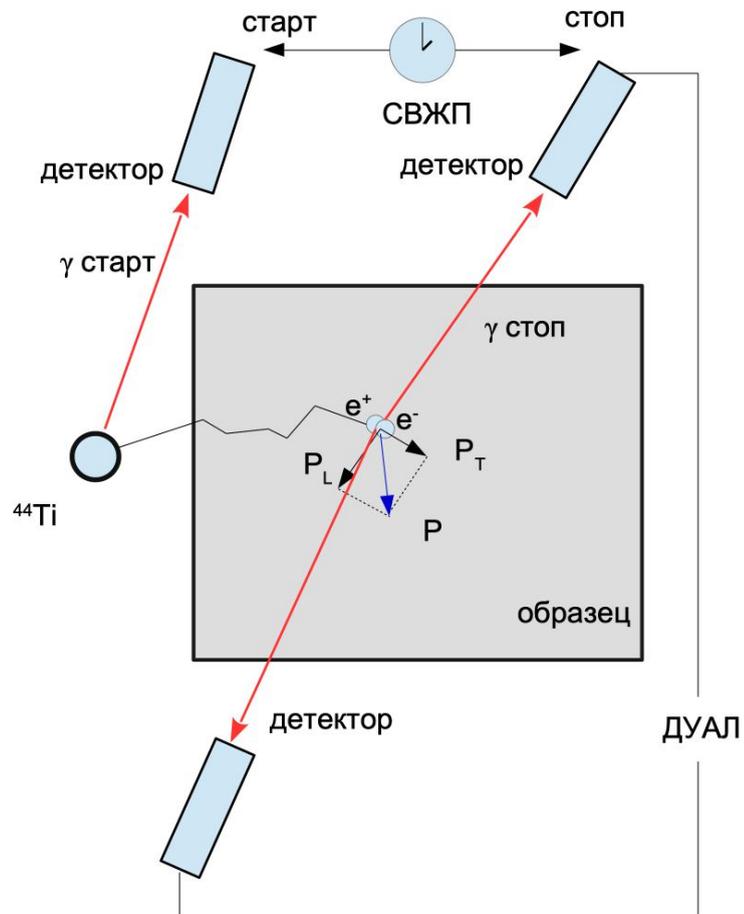


Рисунок 4. Схематическая иллюстрация величин, измеряемых методами ЭПА (время жизни позитронов и доплеровское уширение аннигиляционной линии)

В системе координат центра масс аннигилирующей пары, аннигиляционные  $\gamma$ -кванты разлетаются в противоположных направлениях, и их энергия равна  $m_0c^2 = 511$  кэВ для каждого, где  $m_0$  - масса покоя электрона, а  $c$  - скорость света. Ненулевой импульс  $p$  аннигилирующей пары является

причиной доплеровского сдвига энергии аннигиляционных  $\gamma$ -квантов, измеренных в лабораторной системе координат. Энергия аннигиляционного кванта, измеренная в лабораторной системе отсчета, отличается от  $m_0c^2$  на величину:

$$\Delta E = \frac{1}{2}cp_L, \quad (5)$$

где  $p_L$  - компонента импульса аннигилирующей пары, направленного вдоль разлета аннигиляционных  $\gamma$ -квантов.

### 1.3.1. Время жизни позитронов в материале

Спектр времени жизни позитронов представляет собой распределение аннигиляционных событий по времени. Пример экспериментального спектра позитронной аннигиляции представлен на Рисунке 5.

Теоретически спектр времени жизни может быть описан суммой экспоненциальных компонент с относительными интенсивностями  $I_i$  и значениями времени жизни  $\tau_i$  согласно выражению:

$$S_{\text{теор}} = \sum_i \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}. \quad (6)$$

При этом, компоненты источника позитронов, составляющие суммарный вклад источника представляют собой аннигиляцию позитронов в материале защитной капсулы (титан с временем жизни позитронов 140 - 150 пс), материале соли изотопа  $\text{TiCl}_4$  (с временем жизни позитронов 300 - 400 пс) и аннигиляцию позитрона из связанного с электроном состояния (позитроний), образующегося в крупных порах (время жизни позитрона 1 - 2 нс).

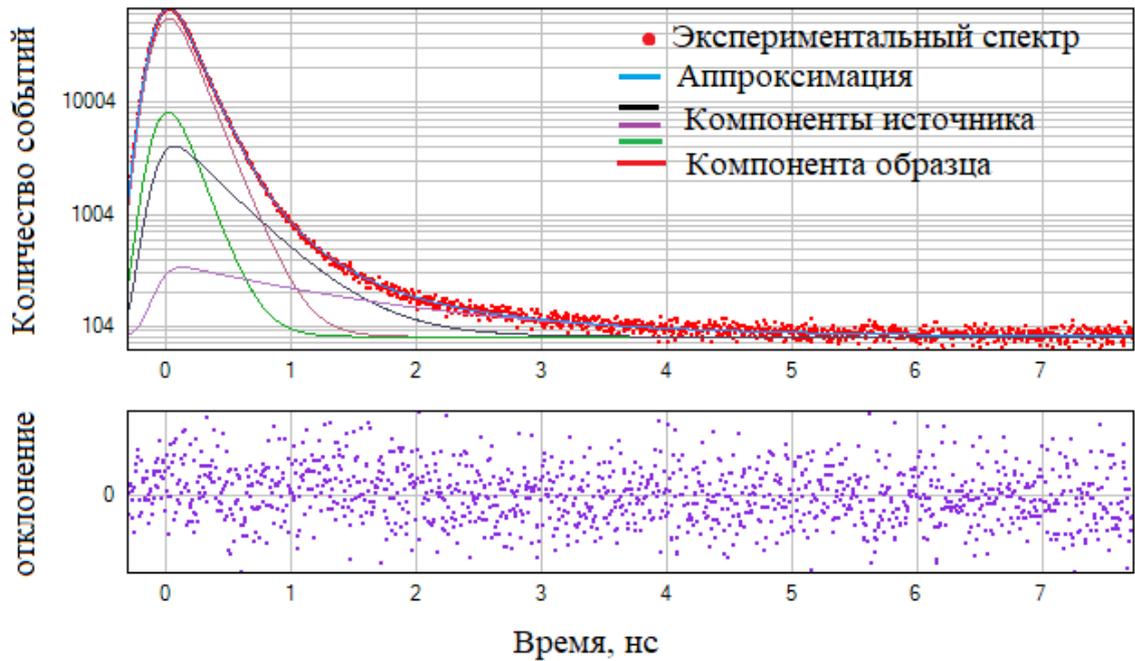


Рисунок 5. Пример экспериментального спектра времени жизни позитронов в бездефектном образце циркония. Аппроксимация спектра математической моделью представлена синей линией. Аппроксимирующая функция состоит из трех компонент источника позитронов (позитроний, соль источника, защитная капсула) и одной компоненты материала (цирконий). Различие модели с экспериментом, выраженное в единицах стандартного отклонения, представлено под спектром соответственно каждой точке

Экспериментальный спектр времени жизни позитронов представляет собой свертку теоретического спектра и функции разрешения спектрометра  $R(t)$ , представляющую собой чаще всего функцию Гаусса:

$$S_{\text{эксп}} = S_{\text{теор}} \otimes R(t) + b, \quad (7)$$

где  $b$  - соответствует уровню фона, символ  $\otimes$  представляет функцию свертки.

### 1.3.2. Доплеровское уширение аннигиляционной линии позитронов

Как было показано ранее, доплеровский сдвиг аннигиляционных  $\gamma$ -квантов вызывает уширение аннигиляционного фотопика в энергетическом спектре, пропорциональное импульсу  $p_L$  аннигилирующей пары. Данное уширение аннигиляционной линии может быть измерено твердотельным германий-литиевым детектором [118] или детектором на основе особо чистого германия [119]. Эксперимент по измерению доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) прост в проведении, скорость сбора данных высока, и достаточно небольшой активности источника ( $\cong 10$  мкКи) для его проведения. Campbell и соавторы [120] в своей работе показали, что эффекты, связанные с поверхностью образца, можно уменьшить, используя такие высокоэнергетические источники позитронов, как  $^{68}\text{Ge}$ . В данной работе был использован источник позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Tl}$ , максимальная энергия позитронов в котором в три раза превышает максимальную энергию позитронов, излучаемых стандартным изотопом ( $^{22}\text{Na}$ ), используемым в подобных экспериментах.

Пример экспериментального спектра ДУАЛ представлен на Рисунке 6. Анализ спектра начинается с вычета фона. Как видно из Рисунка 6, уровень шума слева от пика 511 кэВ выше уровня шума справа. Причинами тому является неполный сбор заряда с детектора, малоугловое рассеяние аннигиляционных фотонов, а также фоновый уровень радиации.

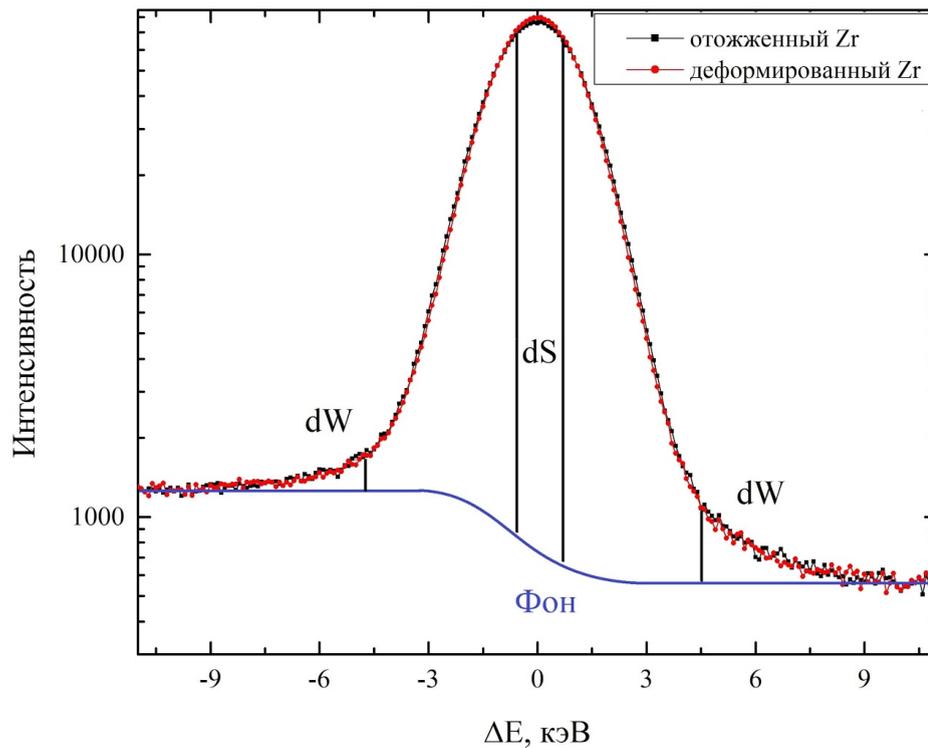


Рисунок 6. Пример экспериментального спектра ДУАЛ, набранного с применением источника позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$

Для вычета фона в спектрах ДУАЛ применяется сложная функция, представленная на Рисунке 6 и определяемая как:

$$B_i = B_a + (B_b - B_a)A_i/A_t, \quad (8)$$

где  $B_a$  и  $B_b$  - средний уровень фона слева и справа от пика, соответственно,  $B_i$  - уровень фона в  $i$ -й точке экспериментально спектра,  $A_i$  - площадь пика ниже  $i$ -й точки,  $A_t$  - общая площадь всего пика.

После вычета фона, анализ спектра сводится к оценке т.н. параметров формы (S- и W-параметры). S-параметр определяется как отношение площади спектра в окрестности вершины пика 511 кэВ (dS, Рисунок 6) к общей площади пика  $A_p$ , а W-параметр определяется как отношение площади двух симметрично расположенных интервалов на крыльях пика 511 кэВ (dW, Рисунок 6) к общей площади пика  $A_t$ . Как правило, диапазоны энергий, используемые для расчета S- и W-параметров определяются таким образом,

чтобы значения S- и W-параметров колебались в районе 0,5 и 0,03, соответственно [111]. Физический смысл S- и W-параметров можно описать, как долю процессов аннигиляции позитронов с валентными и остовными электронами, соответственно, от общего количества аннигиляционных событий. В данной работе были использованы диапазоны (510,2 - 511,8 кэВ) для определения S-параметров и (507 - 508, 2 и 513,8 - 515 кэВ) для определения W-параметров.

Применение двух детекторов в рамках данного метода в режиме совпадения [121], позволяет одновременную регистрацию двух аннигиляционных фотонов и приводит к снижению уровня фона на несколько порядков. Следствием этого является возможность наблюдения редких событий аннигиляции позитронов с высокоимпульсными остовными электронами. Применение данной конфигурации позволяет исследовать химическое окружение места аннигиляции позитронов.

### 1.3.3. Влияние дефектной структуры на параметры аннигиляции позитронов

Поскольку дефекты объемного типа представляют собой потенциальные ямы для позитронов, волновая функция позитрона может быть ограничена такими дефектами. Это обусловлено тем, что в дефектах объемного типа меньше отталкивающий потенциал, создаваемый ионами кристаллической решетки. Попав в область дефекта, позитрон локализуется в ней (захват) и, в конечном счете, аннигилирует. Время жизни захваченного дефектом позитрона увеличивается из-за пониженной электронной плотности в дефекте. При этом время жизни захваченных позитронов увеличивается с увеличением свободного объема в дефектах.

Кинетика захвата позитронов на дефектах может быть описана т.н. стандартной моделью захвата (standart trapping model). Ниже в данном разделе приведена разработанная Вестом [130] стандартная

двухкомпонентная модель захвата позитронов дефектами, которая часто используется для расчета концентрации дефектов. Данная модель основана на следующих предположениях: (i) материал содержит дефекты одного типа, захватывающие позитроны, (ii) пространственное распределение дефектов является однородным; (iii) только термализованные позитроны захватываются дефектами; (iv) выходом позитронов из захваченного состояния можно пренебречь. Примером системы, удовлетворяющей этим условиям, является металл, содержащий моно-вакансии.

Стандартная модель захвата может быть описана системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_B n_f(t) - K_D n_f(t), \\ \frac{dn_D(t)}{dt} = -\lambda_D n_D(t) + K_D n_f(t). \end{cases} \quad (9)$$

Величины  $\lambda_B$  и  $\lambda_D$  соответствуют скоростям аннигиляции позитронов (т.е. величинам обратным времени жизни позитронов  $\lambda_B = 1/\tau_B$ ,  $\lambda_D = 1/\tau_D$ ) в свободном (делокализованном) и в захваченном состояниях. Функции  $n_f(t)$  и  $n_D(t)$  являются вероятностями того, что в момент времени  $t$  позитрон все еще находится в материале в свободном и в захваченном состоянии, соответственно. Символ  $K_D$  обозначает скорость захвата позитронов дефектами.

Решая уравнения (9) с учетом начальных условий:

$$n_f(0) = 1 \text{ и } n_D(0) = 0, \quad (10)$$

выражающих тот факт, что позитрон находится в делокализованном (свободном) состоянии в момент времени  $t = 0$  (момент окончания термализации), можно определить вероятность  $n(t)$  того, что позитрон все еще находится в материале в момент времени  $t$ :

$$n(t) = n_f(t) + n_D(t) = \left(1 - \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D}\right) e^{-(\lambda_B + K_D)t} + \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D} e^{-\lambda_D t}. \quad (11)$$

Спектр времени жизни позитронов, являющийся функцией отрицательной производной по времени от этой вероятности, может быть, согласно формуле (6) для двухкомпонентного спектра, расписан как:

$$S_{\text{теор}} = -\frac{dn}{dt} = \frac{I_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + \frac{I_2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (12)$$

Как видно из представленного выражения (12) спектр состоит из двух экспоненциальных компонент, характеризуемых временами жизни  $\tau_1$  и  $\tau_2$  и относительными интенсивностями  $I_1$  и  $I_2$ , соответственно. Далее, приведем в соответствие выражения (11) и (12). Короткоживущая компонента с временем жизни

$$\tau_1 = \frac{1}{\lambda_B + K_D} \quad (13)$$

соответствует времени жизни делокализованного позитрона. Величина времени жизни  $\tau_1$  называется укороченным временем жизни позитрона в бездефектной решетке, т.к. в нее вносит вклад не только аннигиляция позитрона в бездефектной решетке, но также и выход позитрона из свободного состояния в состояние захваченного дефектом позитрона. Долгоживущая компонента с временем жизни

$$\tau_2 = \frac{1}{\lambda_D} \quad (14)$$

представляет собой вклад позитронов, захваченных дефектами. Относительную интенсивность данной компоненты  $I_2$  можно выразить как

$$I_2 = \frac{K_D}{\lambda_B + K_D - \lambda_D}. \quad (15)$$

Интенсивность первой компоненты может быть выражена как  $I_1 = 1 - I_2$ .

Скорость захвата позитронов дефектами  $K_D$  является величиной прямо пропорциональной концентрации дефектов  $C_D$ :

$$K_D = \mu_D C_D. \quad (16)$$

Коэффициент  $\mu_D$  называется коэффициентом захвата позитронов дефектами [122] и отражает скорость захвата позитрона единичным дефектом конкретного типа.

Используя выражения (13) - (15) можно рассчитать скорость захвата позитронов  $K_D$  из значений времени жизни и интенсивностей экспоненциальных компонент, разрешенных в спектре времени жизни, и, подставив это значение в уравнение (16), можно определить концентрацию дефектов

$$C_D = \frac{1}{\mu_D} \frac{I_2}{I_1} (\lambda_B - \lambda_D) = \frac{I_2}{\mu_D} (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}). \quad (17)$$

Условие

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}, \quad (18)$$

которое выполняется в рамках стандартной модели захвата позитронов, может быть использовано для проверки выполнения предположений (i) - (iv) для случая когда известно, что структура бездефектной области неизменна и для расчета времени жизни в бездефектной решетке в обратном случае.

Стандартная модель захвата может быть также обобщена на более чем один тип дефектов, присутствующих в исследуемом материале [122–124].

С точки зрения влияния на спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии, захват позитронов дефектами приводит к росту значения S-параметра и уменьшению значения W-параметра. При этом внешне спектр, в котором концентрация дефектов выше, становится более узким (см. Рисунок 7).

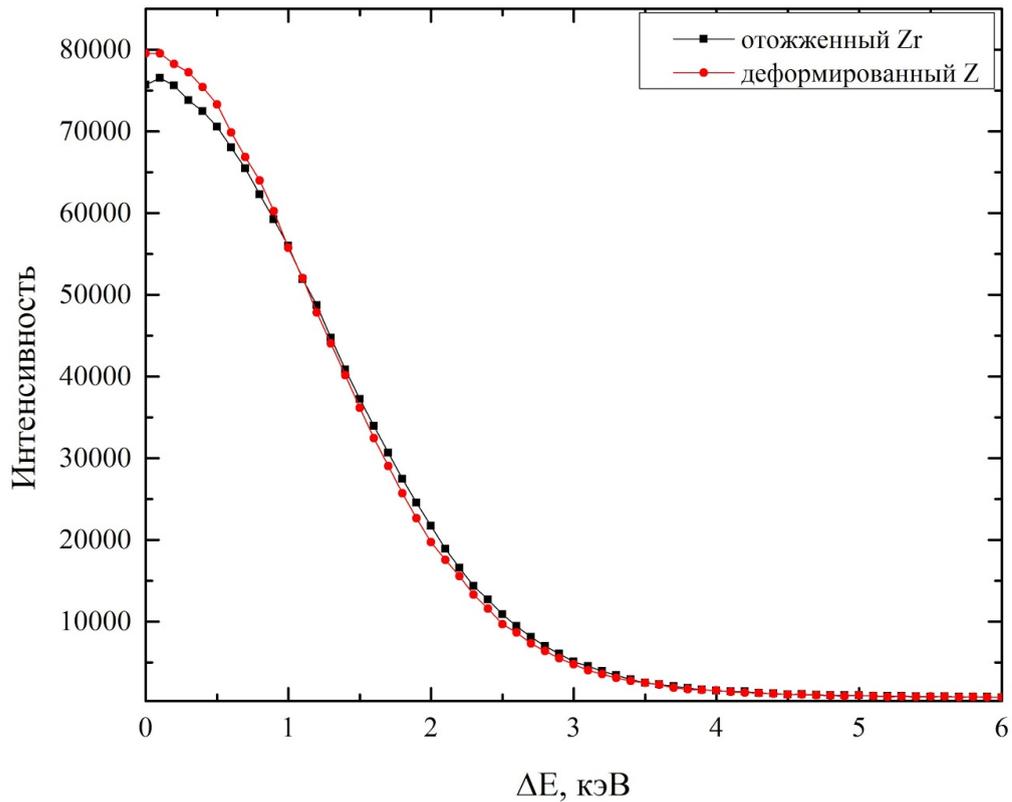


Рисунок 7. Спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии образцов циркониевого сплава с разной концентрацией дефектов

Это происходит за счет того, что в окрестности дефекта, характеризуемого свободным объемом, концентрация валентных электронов выше концентрации остовных, по сравнению с бездефектной решеткой. Также, известно, что отношение концентрации валентных электронов к концентрации остовных электронов выше для дефектов с большим свободным объемом. Этот факт позволяет использовать метод ДУАЛ для оценки изменения доминирующего типа дефектов в образце. С этой целью используется т.н.  $R$ -параметр, определяемый как:

$$R = \frac{dS}{dW}, \quad (19)$$

где  $dS$  - изменение  $S$  параметра,  $dW$  - изменение  $W$ -параметра. Изменение  $R$ -параметра в ходе одного эксперимента или изменение тангенса

угла наклона зависимости  $S(W)$  говорит о смене преобладающего типа дефектов, захватывающих позитроны.

#### 1.3.4. Влияние водорода на параметры аннигиляции позитронов в дефектных структурах

Как было показано в предыдущем разделе, чувствительность методов позитронной аннигиляции к таким типам дефектов как вакансии, дислокации и вакансионные кластеры делает данный метод подходящим инструментом для исследования водород-индуцированных дефектов. Однако, перед тем как применять данный метод, следует обратить внимание на характер изменения параметров позитронной аннигиляции при взаимодействии дефектов с водородом. Эти зависимости исследовались, по большей части, с применением методов компьютерного моделирования.

Так, используя спектрометрию времени жизни позитронов в сочетании с теоретическими расчетами времени жизни позитронов из первых принципов, можно непосредственно определить количество атомов водорода, связанных с вакансиями. Для циркония подобных исследований не проводилось. В качестве примера можно рассмотреть захват водорода в вакансиях в ниобии [15,125]. В этих работах показано, что атом водорода, захваченный вакансией Nb, локализуется не в центре последней, а вытесняется из вакансии в направлении  $\langle 100 \rangle$ , то есть находится на линии между вакансией и ближайшим октаэдрическим междоузлем. Как показано на Рисунке 8 (а), вокруг вакансии в решетке ОЦК Nb имеется 6 таких междоузлий. Все они кристаллографически эквивалентны. Рассчитанные плотности позитронов для простой вакансии и вакансии, связанной с 1, 2 и 4 атомами H, приведены на Рисунке 9. Из представленных данных становится ясно, что вакансия, связанная с 1-4 атомами H, все еще способна захватывать позитроны, поскольку волновая функция позитрона по-прежнему ограничена

вакансией. Однако свободный объем вакансии был уменьшен захваченными атомами водорода, а отталкивающее взаимодействие между водородом и позитроном отражается в сильном уменьшении плотности позитронов в местах расположения атомов водорода. Время жизни позитронов, захваченных в связанных с водородом в ОЦК Nb вакансиях, было получено с помощью теоретических расчетов из первых принципов и представлено на Рисунке 8 (б). Видно, что время жизни захваченных позитронов линейно уменьшается с увеличением числа атомов водорода, связанных с вакансией. Чем больше атомов водорода связано с вакансией, тем более выражено уменьшение времени жизни позитронов. Время жизни захваченных позитронов, измеренное для насыщенного водородом Nb, составило  $\approx 150$  пс [15]. Это значение фактически совпадает с вакансией, связанной с 4 атомами H ( $V + 4H$ ).

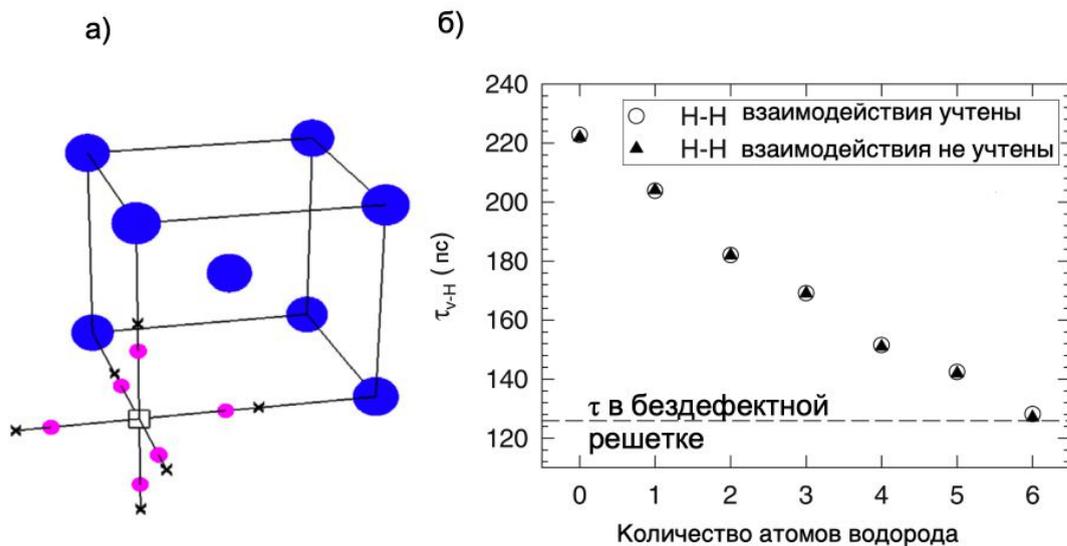


Рисунок 8. Положения атомов водорода с наименьшей энергией вокруг вакансии в Nb, полученные с помощью расчетов из первых принципов [15]. Положение атомов водорода обозначено маленькими фиолетовыми кругами, крестики обозначают октаэдрические междуузлия, а большие синие кружки обозначают атомы Nb

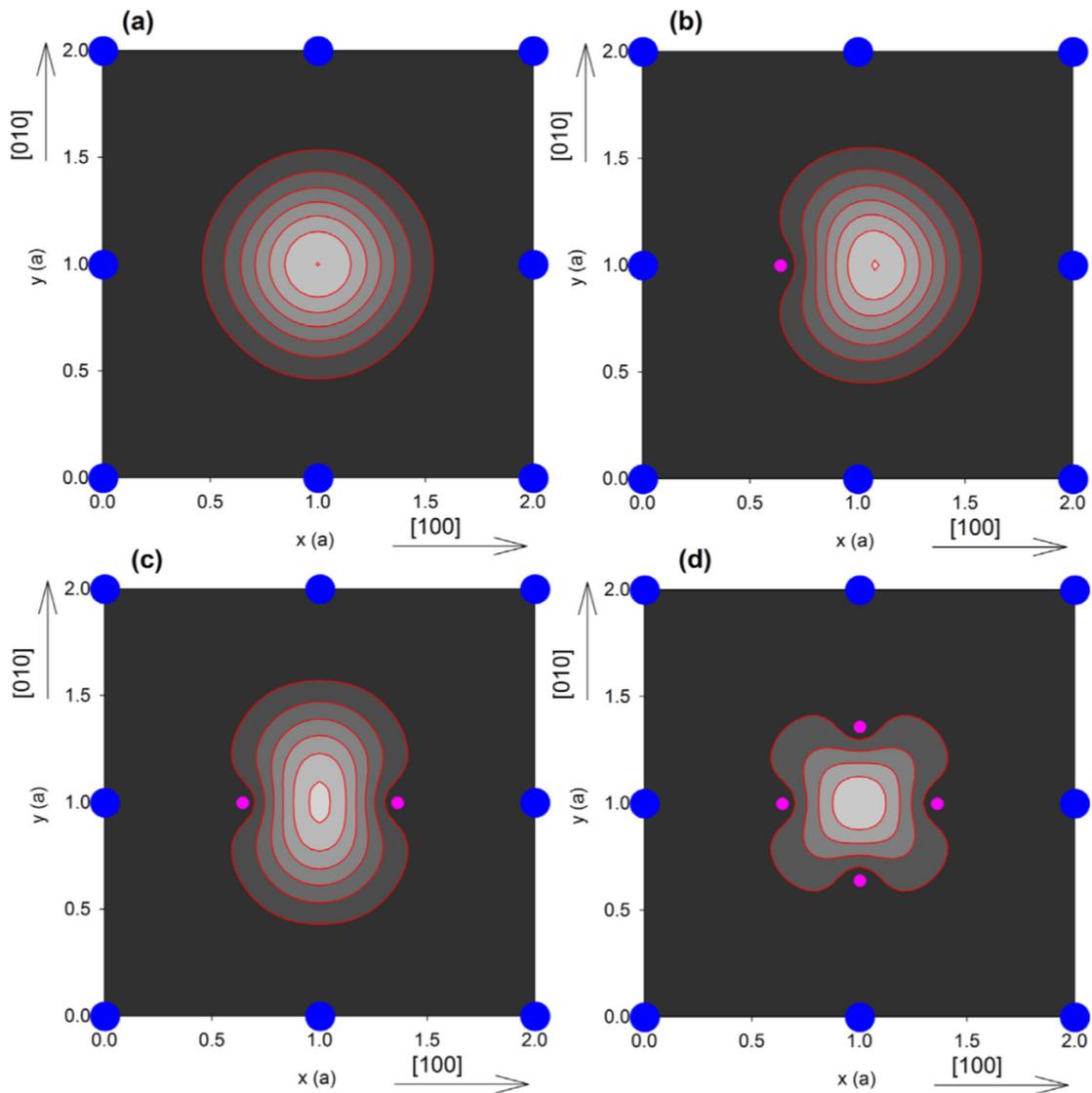


Рисунок 9. Плотность позитронов в плоскости (001) для Nb, полученная с помощью теоретического расчета [102]: (а) вакансия; (б) вакансия, связанная с одним атомом водорода; (в) вакансия, связанная с двумя атомами водорода; (г) вакансия, связанная с четырьмя атомами водорода

В настоящее время расчетные данные по количественному изменению времени жизни позитронов в дислокациях и вакансионных кластерах при взаимодействии водорода с этими типами структурных дефектов отсутствуют. Однако, поскольку данные дефекты, как и вакансия, характеризуются свободным объемом, многими исследователями допускается

обоснованное предположение об уменьшении времени жизни позитронов в данных дефектах при захвате водорода.

#### 1.4. Выводы

Анализ результатов исследований влияния водорода на дефектную структуру и свойства металлов и сплавов показал, что

1. Водород, проникая в материал циркониевого сплава, оказывает влияние на фазовый состав, выраженное в образовании фазы гидридов уже при незначительных концентрациях (несколько массовых ppm) при комнатной температуре; растворяется в решетке циркония преимущественно в Т-междоузлиях, вызывая тем самым расширение кристаллической решетки; оказывает влияние на перераспределение электронов по энергиям (появление металл-водородной энергетической зоны ниже уровня Ферми);

2. Влияние водорода на дефектную структуру металлов выражается в виде двух процессов: захвата водорода дефектами (с формированием комплексов типа “дефект-водород”) [126] и образования новых дефектов под действием водорода [127]. При этом данные процессы включают такие типы дефектов, как вакансии, дислокации и вакансионные кластеры [128].

3. Методы позитронной аннигиляции являются подходящим инструментом для исследования дефектной структуры систем типа “металл-водород”. При этом возможно проведение как экспериментальных [137–140], так и теоретических [141] исследований, в том числе с применением расчетов из первых принципов.

Несмотря на то, что вопросы влияния водорода на физико-механические свойства циркония, а также фазовый состав, электронную и кристаллическую структуру являются достаточно изученными, эволюция дефектной структуры данного материала под воздействием водорода до сих пор не освещена в литературных данных.

Также, не раскрытыми являются такие вопросы как:

- количественные значения времени жизни и коэффициента захвата позитронов в дислокациях циркония;
- значения времени жизни позитронов в водород-вакансионных комплексах циркония;
- степень роста времени жизни позитронов в зависимости от степени расширения кристаллической решетки циркония;
- влияние водорода, растворенного в решетке и вакансии циркония, на изменение S- и W-параметров.

Данная информация, а также применение методов ЭПА и их совмещение со сторонними методиками исследования дефектной структуры (такими как просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ) необходимы для эффективного анализа эволюции дефектной структуры циркониевых сплавов при взаимодействии с водородом.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Подготовка образцов

Для экспериментальной части данной диссертационной работы были приготовлены плоские прямоугольные образцы (10x10x0,5 мм) сплава Zr1%Nb марки Э110 в состоянии поставки.

С целью удаления поверхностных загрязнений и неровностей образцы были отшлифованы с использованием кремниевой шлифовальной бумаги.

Для получения условно “бездефектной” структуры, образцы циркониевого сплава подвергались высокотемпературному вакуумному отжигу. Согласно литературным данным [20], отжиг при температуре 857 °С в течение 54 часов обеспечивает наиболее полный отжиг дефектов.

Для определения характеристик позитронной аннигиляции (времени жизни позитронов, коэффициента захвата позитронов) в дислокациях циркония в ряде образцов была сформирована дефектная структура методом холодной прокатки до различных степеней обжатия (1, 2, 5, 10 %).

С целью формирования структуры, соответствующей эксплуатационным характеристикам, перед насыщением водородом образцы в состоянии поставки были отожжены в условиях технологического отжига сплава Zr1%Nb марки Э110 (580 °С в течение 3 часов в вакууме).

### 2.2. Методы насыщения водородом, определения концентрации и распределения водорода по глубине

К исследуемым в данной работе образцам циркониевого сплава, содержащим водород, предъявляются два требования: равномерность распределения водорода по глубине образца и широкий диапазон концентраций вплоть до максимальной концентрации водорода (0,06 масс. % [2,3]), достигаемой в процессе эксплуатации изделий из циркониевого сплава

в активной зоне ядерных реакторов. Первый пункт обусловлен использованием в качестве источника позитронов изотопа  $^{44}\text{Tl}$ , характеризуемого сплошным спектром энергии позитронов и обеспечивающим максимальную глубину анализа сплава  $\text{Zr1\%Nb}$  примерно 0,32 мм. Этот факт устанавливает критерий равномерности концентрации водорода на данной глубине. Насыщение водородом металлических образцов при высокой температуре обеспечивает высокую скорость диффузии водорода в материале и, соответственно, равномерность распределения водорода по глубине [129]. Однако, во избежание фазового  $\alpha$ - $\beta$  перехода циркония в процессе наводороживания, температура насыщения была выбрана ниже точки эвтектики (500 °С).

Для выполнения второго критерия необходимо использование высоких значений парциального давления водорода в камере согласно закону Сивертса:

$$C_H^\alpha = K_H^\alpha \sqrt{P_{H_2}}, \quad (20)$$

где  $C_H^\alpha$  - концентрация водорода в решетке  $\alpha$ -циркония,  $K_H^\alpha$  - константа Сивертса для растворения водорода в  $\alpha$ -цирконии,  $P_{H_2}$  - давление водорода. Константа Сиверста зависит от температуры по обратно-экспоненциальному закону и для Zr принимает значение  $\sim 0,004 \text{ Н/Зг} \cdot \text{Па}^{-1/2}$  при температуре 1000 К [130].

Таким образом, для выполнения указанных выше критериев, насыщение водородом в данной работе производилось из газовой фазы по методу Сивертса при температуре 500 °С и давлении 2 атм с помощью автоматизированного комплекса «Gas Reaction Controller». Данный комплекс состоит из измерительной камеры (изготовленной из никелевого сплава Inkonel600, не сорбирующего водород), подключенной к системе высокого вакуума, системы напуска водорода (основу которой составляет электролитический генератор водорода высокой чистоты (99,999)), а также

компьютера и программного обеспечения для автоматического контроля режима насыщения. Показания температуры внутри камеры снимались при помощи термопары и передавались на компьютер. Процесс насыщения начинается с создания в камере высокого вакуума ( $10^{-5}$  Па). После этого производится медленный нагрев испытуемого образца до температуры насыщения. После откачки газов, десорбированных при нагреве, в камеру быстро подается водород до необходимого давления. После достижения требуемой концентрации, из камеры откачивается водород, после чего осуществляется процесс медленного охлаждения вакуумной камеры с образцом. Процесс насыщения водородом останавливается в тот момент, когда концентрация водорода в образце достигает заданного значения. При этом концентрация водорода определяется волюметрическим методом, согласно которому количество поглощенного водорода рассчитывается как разница между количеством молекул водорода оставшихся в экспериментальной камере и количеством молекул, добавленных в экспериментальную камеру системой по поддержанию постоянного давления в камере. Количество атомов водорода, оставшихся в камере, рассчитывается автоматически из разницы давлений, которая возникает при насыщении. Зная количество водорода, вошедшего в исследуемый образец, и считая массу последнего константой, в системе автоматически рассчитывается массовая концентрация водорода в образце. Недостатком данного метода является необходимость учета поведения реальных газов (для газов высокой плотности и при повышенных давлениях). Однако, данный метод хорошо подходит для оценки мгновенной концентрации водорода в процессе насыщения.

После процедуры насыщения и извлечения образца из камеры для насыщения, концентрация образца оценивалась также гравиметрическим

методом при помощи определения весовой разницы образца до и после насыщения.

После проведения всех необходимых измерений концентрация водорода в образце оценивалась при помощи анализатора RHEN602 методом плавления в инертной газовой атмосфере [131]. Данный метод нашел широкое применение в научной и производственной областях благодаря своей высокой чувствительности (погрешность 2 отн. %). В ходе анализа предварительно взвешенный образец исследуемого материала помещается в шлюз, после чего сбрасывается в графитовый тигель после дегазации последнего. Далее происходит нагрев тигля с образцом вплоть до плавления образца. Выделившийся в процессе плавления водород анализируется в ячейке теплопроводности. Недостатком данного метода является разрушение тестируемого образца.

Для анализа распределения водорода по глубине образцов использовался метод спектроскопии плазмы тлеющего разряда. Данный метод является стандартным инструментом для элементного анализа металлов и сплавов и профилирования глубины различных покрытий толщиной от нескольких нанометров до более чем 100 микрон [132,133]. В данной работе был использован спектрометр GD Profiler 2 (Jobin Yvon Emission Horiba Group, Франция). Вакуумная камера небольшого объема данного прибора представляет собой лампу тлеющего разряда Гримма, где образец используется в качестве катода [134]. Рабочий газ (азот) подается в вакуумную камеру малого объема с низким давлением (несколько сотен Па). На катод подается высокое напряжение (500–1000 В), вследствие чего между электродами генерируется плазма тлеющего разряда [135]. Происходит распыление образца, сопровождающееся характеристическим излучением возбужденных атомов. Разделение данного излучения по длинам волн позволяет проводить оптический элементный анализ образца. Для этой

цели в Profiler 2 используются два оптических спектрометра (поли- и монохроматор). Полихроматор Paschen-Runge длиной 0,5 м с вогнутой решеткой 2400 линий/мм способен различать 48 элементов периодической таблицы. Монохроматор Черни-Тернера (фокусное расстояние 0,64 м, планарная голографическая решетка 2400 линий / мм) позволяет расширить возможности прибора до любой длины волны спектрального диапазона.

### 2.3. Позитронная спектроскопия дефектов

Метод ЭПА является основной методикой исследования водород-индуцированных дефектов в данном исследовании.

Позитронная спектроскопия включает в себя три различных методики, из которых в данной работе использовались две:

- Спектрометрия времени жизни позитронов [110,111], позволяющая определить тип дефектов, присутствующих в материале, а также провести оценку их концентрации;
- Спектрометрия доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) [121,136], позволяющая отслеживать общие изменения свободного объема в исследуемом образце через изменения импульсного распределения аннигилирующих пар.

В работе был использован источник позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$  [137], изготовленный на ЗАО «Циклотрон», г. Обнинск. Данный источник активностью 1,5 МБ представляет собой соль  $^{44}\text{TiCl}_4$ , упакованную в герметичную титановую капсулу. К преимуществам этого источника относительно аналога на основе изотопа  $^{22}\text{Na}$  относятся: больший выход позитронов (98 % против 90 %); более высокая энергия излучаемых позитронов (1,47 МэВ против 0,545 МэВ), обеспечивающая исследование более глубоких слоев материала и нивелирующая поверхностные эффекты; больший период полураспада (59 лет против 2,6 лет), продлевающий срок

службы источника; наличие закрытой капсулы, обеспечивающей защиту от радиационного загрязнения. Схема источника, используемого в диссертационной работе, представлена на Рисунке 10. Недостатком данной конструкции является относительно большая (15 - 30 % в зависимости от исследуемого материала) доля аннигиляции позитронов в материале источника. Толщина выходного окна используемого источника составляет 10 мкм.

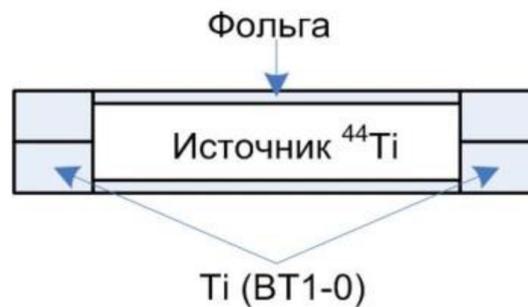


Рисунок 10. Схема источника позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$

В ходе эксперимента источник размещается между двумя идентичными образцами исследуемого материала, образуя т.н. “сэндвич-геометрию” и обеспечивая тем самым попадание в исследуемый материал позитронов, излученных в различных направлениях. Следствием этого является то, что всегда имеется доля позитронов, аннигилирующая в материале источника позитронов (радиоактивная соль; пустоты, где формируется позитроний; титановая фольга). Эта доля зависит, в том числе, от атомного номера исследуемого образца, который определяет вклад позитронов, отражаемых поверхностью материала и попадающих обратно в капсулу. Вклад источника необходимо определять для каждого отдельного источника позитронов с применением эталонных образцов хорошо отождженных материалов с различным атомным номером [138–141].

### 2.3.1. Спектрометрия времени жизни позитронов

Исследование времени жизни позитронов в исследуемых образцах проводилось с помощью спектрометра [142], схематично показанного на Рисунке 11.

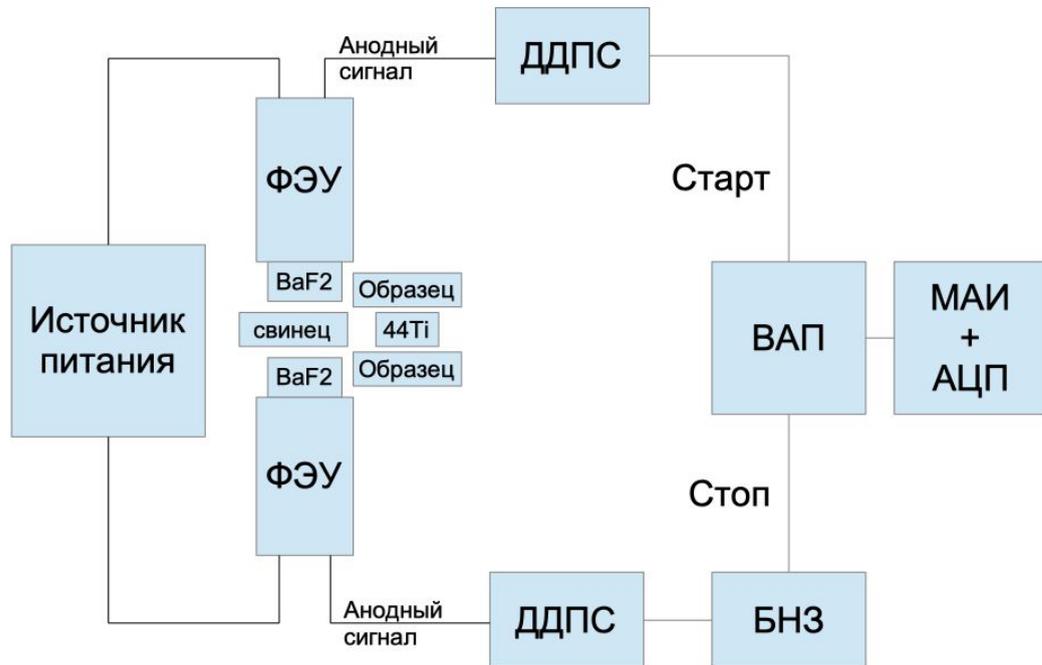


Рисунок 11. Схема аналогового спектрометра времени жизни позитронов, используемого в данной работе

Регистрация  $\gamma$ -квантов осуществляется сцинтилляционными детекторами на основе  $BaF_2$  (диаметр 30 мм; толщина 25 мм) и быстрых фотоэлектронных умножителей фирмы Hamamatsu. Основным преимуществом  $BaF_2$  перед стандартными пластиковыми сцинтилляторами является более высокое энергетическое разрешение при сравнимых временных характеристиках [143]. Фотоэлектронный умножитель модели H3378-50 имеет встроенные делители напряжения и алюминиевый корпус с магнитной защитой. Питание детекторов осуществляется специальным высоковольтным модулем.

Между исследуемым образцом и детекторами располагается свинцовый экран, предотвращающий регистрацию переотраженных  $\gamma$ -квантов.

Для определения времени жизни позитрона в образце использовался метод задержанных совпадений. Метод основан на регистрации совпадающих событий: рождение  $\gamma$ -кванта с энергией 1,157 МэВ (сигнал “старт”), соответствующего рождению позитрона, и  $\gamma$ -кванта с энергией 0,511 МэВ (сигнал “стоп”), соответствующего аннигиляции позитрона. Спектрометрическая система включает в себя следующие модули: дифференциальные дискриминаторы постоянной составляющей (ДДПС) для отбора амплитуд, соответствующих сигналам “старт” и “стоп”; блок наносекундной задержки (БНЗ); время-амплитудный преобразователь (ВАП); многоканальный анализатор импульсов (МАИ) и аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) для набора спектров времени жизни.

Временное разрешение используемого спектрометра составляет 240 пс (с использованием изотопа  $^{44}\text{Ti}$ ), скорость счета соответствует величине 170 событий / сек. Для исследования времени жизни позитронов в образцах набиралось по 3 спектра для каждого образца. Каждый спектр содержит не менее  $5 \cdot 10^6$  событий. Обработка спектров проводилась с использованием программного продукта LT10 [144]. Обработка включает в себя вычитание фона и вклада источника, разложение спектров на несколько экспоненциальных компонент с учетом стандартной модели захвата позитронов дефектами. Настройка параметров данного спектрометра подробно описана в статье [145].

### 2.3.2. Определение вклада источника позитронов на основе $^{44}\text{Ti}$ в спектр времени жизни позитронов

Используемый в данной работе источник позитронов, несмотря на все свои преимущества по сравнению с традиционным  $^{22}\text{Na}$ , является

малоизученным. Вклад источника позитронов в спектр времени жизни - это та характеристика, корректность определения которой является критичным условием для успешной обработки дальнейших экспериментальных данных. Вклад источника зависит от таких параметров, как химический состав, геометрия источника, материал капсулы. Существует также зависимость вклада источника от массового номера исследуемого материала, описанная в работах [139,146]. Увеличение атомного номера приводит к росту вклада источника. Это обусловлено ростом альbedo поверхности с ростом атомного номера. Данная зависимость хорошо описывается следующей функцией:

$$S.C. = a \cdot Z^b + c \cdot \ln(Z) + d \cdot Z + e, \quad (21)$$

где  $S.C.$  – вклад источника (source contribution),  $Z$  – атомный номер,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  – коэффициенты, зависящие от источника.

Значение коэффициента  $e$  соответствует постоянному вкладу источника, остальная часть соответствует вкладу обратно-рассеянных позитронов.

Для определения указанных коэффициентов была подготовлена серия образцов с различным атомным номером и известными значениями времени жизни: Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Zr, Sn. Данные образцы были отожжены в вакуумной печи для обеспечения бездефектной структуры. Спектры времени жизни этих образцов были обработаны при помощи мультиэкспоненциальной модели с варьируемыми компонентами вклада источника (соль  $^{44}\text{TiCl}_4$ ; материал капсулы Ti; позитроний), характеризующимися временем жизни позитронов в этом материале и относительной интенсивностью. Данные параметры не зависят от исследуемого материала. Параметрами, зависящими от материала, являлись: суммарный вклад компонент источника в спектр времени жизни и время жизни в исследуемых образцах. В ходе обработки был зафиксирован 1 параметр – время жизни позитрона в решетке титана (142 пс) согласно литературным данным и проведенным ранее измерениям.

Остальные параметры, не зависящие от исследуемого образца, обрабатывались серией (Common free) для повышения надежности обработки. Результаты проведенного анализа представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результат разложения спектров времени жизни чистых, бездефектных металлов

Материал	Образец	Компоненты источника							Вклад источника	$\chi^2$
		Ti капсула		соль $^{44}\text{TiCl}_4$		Ps				
		$\tau$ , нс	I, %	$\tau$ , нс	I, %	$\tau$ , нс	I, %			
Al	0,167	0,142	50	0,394	43	1,361	7	16,53±0,02	1,02	
Fe	0,109							19,39±0,03	1,00	
Ni	0,106							20,20±0,04	0,99	
Cu	0,117							20,57±0,04	1,01	
Zn	0,148							19,91±0,06	1,02	
Zr	0,160							22,11±0,02	1,02	
Sn	0,196							22,4±0,2	0,99	
Pb	0,201							26,90±0,02	1,04	

Из представленных данных видно, что времена жизни позитронов в образцах соответствуют табличным значениям для чистых бездефектных материалов [20]. Кроме того, вклад источника увеличивается с увеличением атомного номера исследуемого материала, что является следствием увеличивающегося альбедо – доли позитронов, отраженных от поверхности материала. Также видно, что значение  $\chi^2$  для всех спектров близко к 1, что свидетельствует о корректности выбранной модели обработки. Зависимость

вклада источника была аппроксимирована методом наименьших квадратов с использованием функции (21). Результат аппроксимации представлен на Рисунке 12.

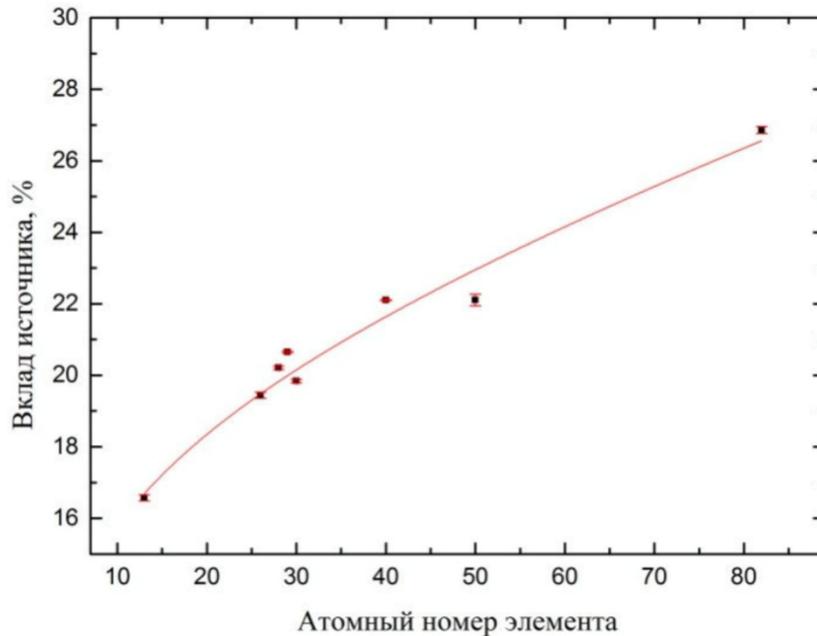


Рисунок 12. Зависимость вклада источника позитронов от атомного номера элемента

В ходе аппроксимации были получены следующие коэффициенты функции (21):  $a = 2,76$ ;  $b = -15$ ;  $c = 2,7$ ;  $d = 0,07$ ;  $e = 8,8$ . Ввиду того, что  $Z^b$  принимает значения ( $10^{-17} - 10^{-29}$ ), выражение (21) можно привести к следующему виду:

$$S.C. = 2,7 \cdot \ln(Z) + 0,07 \cdot Z + 8,8.$$

Таким образом, постоянная часть вклада источника в спектр времени жизни позитронов составляет 8,8 %. Согласно данной зависимости, вклад источника позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$  в спектр времени жизни позитронов в сплаве Zr1%Nb составляет 22,1%. Полученное значение, как и компоненты источника были зафиксированы во всех дальнейших спектрах времени жизни указанного сплава в данной работе.

### 2.3.3. Спектрометрия доплеровского уширения аннигиляционной линии

Схема спектрометра ДУАЛ [147,148], использованного в данной работе, представлена на Рисунке 13. Модуль детектирования включает в себя полупроводниковый детектор (ППД) на основе особо-чистого Ge, криостат и зарядочувствительный предусилитель. Эффективность модуля составляет 20%, а разрешение 1,8 кэВ для энергии 1332 кэВ. Питание осуществляется высоковольтным модулем NIM одиночной ширины. Напряжение питания составляет 3 кВ при максимальном выходном токе 0,3 мА.

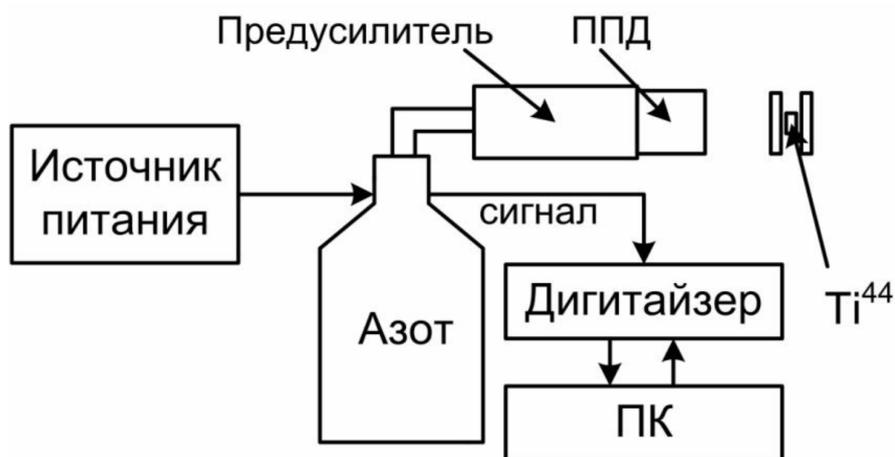


Рисунок 13. Схема спектрометра доплеровского уширения аннигиляционной линии

Сигнал с детектора подается на модуль преобразования данных, включающий:

- цифровой дигитайзер (частотой дискретизации 420 Мвыб/с),
- программного обеспечения для обработки сигналов, оценки амплитуд и формирования энергетических спектров. Программное обеспечение было разработано в исследовательской группе позитронной аннигиляции Карлова университета [149].

Анализ формы спектров ДУАЛ проводился с использованием программного обеспечения «SP». Это программное обеспечение позволяет оценивать параметры формы линии спектра, такие как параметры S и W, соответствующие вкладам процессов аннигиляции с валентными и остовными электронами, соответственно.

#### 2.4. Моделирование системы Zr, Zr-H и Zr-v-H

Для определения влияния водорода на характеристики позитронной аннигиляции (время жизни позитронов, доплеровское уширение аннигиляционной линии) в твердом растворе Zr-H, а также в водород-вакансионных комплексах циркония было использовано моделирование указанных систем из первых принципов.

Известно, что в случае двухкомпонентных сплавов (таких, как Zr1%Nb), аннигиляция позитронов в окрестности атомов примеси происходит в том случае, если разница между величиной сродства позитрона с материалом матрицы (Zr) и сродством позитрона с материалом примеси (в данном случае, Nb) имеет положительный знак. В нашем случае сродство позитрона с цирконием и ниобием составляет величины -3,98 эВ и -2,93 эВ, соответственно [150]. Это говорит о том, что в сплаве Zr1%Nb, все позитроны будут аннигилировать в окрестности атомов Zr, что позволяет рассматривать ячейку Zr как адекватную модель исследуемого материала.

Самосогласованные расчеты времени жизни позитронов в решетке Zr, решетке с растворенным в междоузлиях водородом (Zr-H), решетке с вакансией циркония (Zr-v), а также решетке циркония с водород-вакансионным комплексом (Zr-H-v) проводились с использованием теории функционала электронной плотности (density functional theory) [151,152] и приближения псевдопотенциала (pseudo-potential approximation) спроецированных волн [153], реализованных в программном комплексе

ABINIT. Данная реализация включает в себя расчет полной энергии и атомных сил, что позволяет проводить структурную оптимизацию. Для описания электронной и электрон-позитронной корреляции применялось обобщенное градиентное приближение (generalized gradient approximation) [154–157]. В ходе моделирования, с помощью волновой функции позитрона и плотности электронов, определялась вероятность аннигиляции и скорость аннигиляции позитронов (величина, обратная времени жизни позитронов). Максимальная энергия плоских волн была выбрана равной 680 эВ для всех расчетов. Самосогласованность электронной плотности считалась достигнутой тогда, когда сходимость по полной энергии становится не хуже 0,03 мэВ. Релаксацию считали завершённой когда силы, действующие на каждый атом, не превышали 25 мэВ/Å. Для электронов Zr 4s и 4p состояния рассматривались как полуустовные.

Моделируемая система представляет собой блоки элементарных ячеек гексагональной плотноупакованной решетки циркония  $2 \times 2 \times 2$  (Рисунок 14). Атом водорода располагался в данной системе в количестве  $\sim 6$  ат.% (0,069 масс. %). В ходе моделирования производилась оценка влияния водорода на характеристики позитронной аннигиляции.

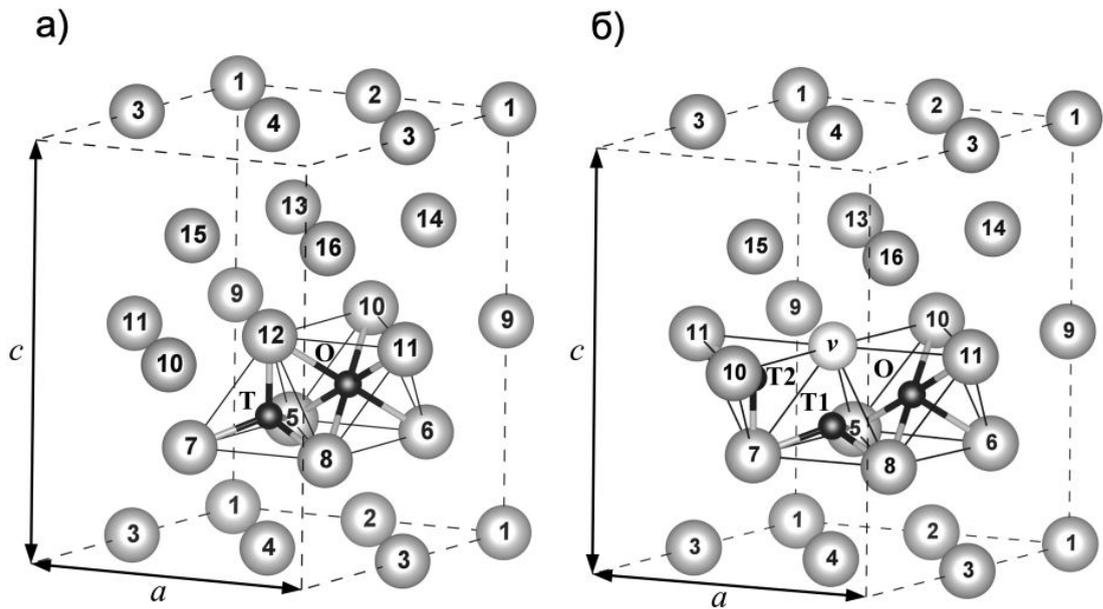


Рисунок 14. Суперячейки систем  $Zr-H$  (а) и  $Zr-H-v$  (б), где атомы циркония представляют собой пронумерованные узлы, атомы водорода (обозначенные черным цветом) занимают тетраэдрические (Т, Т1 и Т2) или октаэдрические (О) междуузельные позиции; а и с - параметры суперячеек

Моделируемая суперячейка твердого раствора цирконий-водород включала в себя 16 атомов циркония и один атом водорода в октаэдрическом (О) или тетраэдрическом (Т) междуузлии (Рисунок 14, а). В случае моделирования системы  $Zr-v$  (Рисунок 14, б) один из узлов решетки (v) был вакантным, следовательно, расчетная ячейка содержала 15 атомов Zr. Для системы  $Zr-H-v$  были рассмотрены четыре варианта расположения водорода в окрестностях вакансии: в двух тетраэдрических (Т1 или Т2) и одном октаэдрическом (О) междуузлиях (Рисунок 14, б). В ходе моделирования поведения позитронов в перечисленных выше конфигурациях систем были оценены величины времени жизни позитронов, а также смоделированы спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии позитронов с последующей оценкой параметров формы последних. Для изучения влияния растворенного атома водорода на время жизни позитронов при более низкой

концентрации водорода была смоделирована суперячейка, латеральный параметр которой был в 1,5 раза больше, чем при концентрации водорода ~ 6 ат.%. Данная ячейка состояла из блоков  $3 \times 3 \times 2$  элементарных ячеек ГПУ циркония и одного атома водорода, что обеспечивало концентрацию водорода ~ 2,7 ат.% (0,03 масс. %). Результаты моделирования поведения позитронов в описанных системах были опубликованы в работе [158].

## 2.5. Структурные методы анализа и исследование механических характеристик

Фазовый состав и кристаллическая структура исследовались методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Kyoto, Japan) в геометрии Брэгга-Брентано с применением излучения  $\text{CuK}\alpha$  (длина волны 1,5410 Å) [159]. Сигнал регистрировался высокоскоростным детектором OneSight с широким диапазоном углов с 1280 каналами при следующих параметрах: диапазон  $2\Theta$  - 10 - 90 градусов; скорость сканирования - 10 градусов/мин; шаг сканирования - 0,0143 градусов; длительность экспозиции - 21,49 с; напряжение - 40 кВ; ток - 30 мА. Анализ данных дифракции рентгеновских лучей в программе “Sleve+”. В качестве эталона для дифрактограмм  $\alpha\text{-Zr}$  и  $\delta\text{-Zr}$  использовались базы данных ICDD PDF-4 +: # 04-004-8479 и # 04-002-2839, соответственно.

Помимо метода рентгеноструктурного анализа для исследования структуры, формируемой в процессе отжига, прокатки и насыщения водородом в отдельных образцах, применялся метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Тонкие фольги толщиной 100 мкм для наблюдений ПЭМ были получены механическим шлифованием, после чего доведены до минимальной толщины электрополировкой в смеси безводной уксусной кислоты (80 об. %) и хлорной кислоты (20 об. %) на установке Struers TenuPol-5 (Struers ApS, Ballerup, Denmark).

Исследование образцов проводилось на многофункциональном электронном микроскопе Jeol JEM-2100 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) с ускоряющим потенциалом 200 кВ. Данный микроскоп оборудован электронной пушкой LaB<sub>6</sub>. Максимальное разрешение прибора составляет 0,19 нм. Для оценки химического состава отдельных областей материала, исследуемых с помощью ПЭМ, использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, интегрированный в указанный микроскоп.

Оценка плотности дислокаций в образцах сплава Zr1%Nb после холодной прокатки производилась методом секущих из данных ПЭМ. В ходе данного метода, на светлопольный снимок ПЭМ накладывается сетка прямых линий, и подсчитывается количество точек пересечений видимых дислокаций с сеткой. Схематически, реализация данного метода представлена на Рисунке 15 [160].

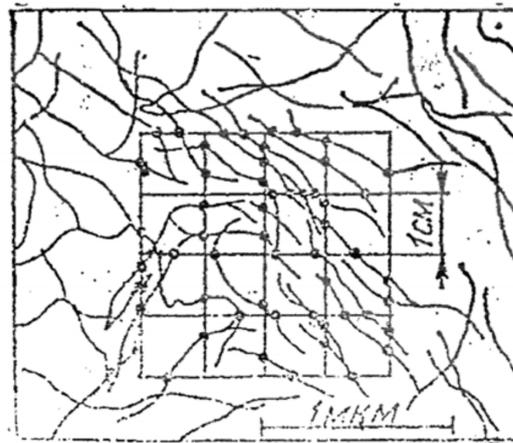


Рисунок 15. Схематическое изображение реализации метода секущих для подсчета точек пересечения линий видимых дислокаций с линиями сетки

[160]

Расчет плотности дислокаций производится при этом по формуле:

$$\rho = \frac{2N}{Lt}, \quad (22)$$

где  $N$  - число точек пересечений всех дислокаций с сеткой,  $L$  - общая длина линий сетки,  $t$  - толщина пленки исследуемого материала.

Известно, что реальное количество дислокаций в материале ( $N$ ) больше значения видимых дислокаций и может быть определено по формуле:

$$N = \frac{N_{\text{вид}}}{P}, \quad (23)$$

где  $N_{\text{вид}}$  - количество видимых дислокаций,  $P$  - доля видимых дислокаций. Согласно литературным данным [161], доля видимых дислокаций в поликристаллах составляет величину 0,76 для различных материалов.

Стандартная толщина циркониевой фольги, просвечиваемой на электронном микроскопе с ускоряющим напряжением 200 кВ в соответствии с литературными данными [162] соответствует 300 нм.

Механические свойства насыщенных водородом образцов сплава Zr1%Nb исследовались методом микроиндентирования с оценкой микротвердости. Данный метод может быть использован для сравнительной оценки распределения дефектов и гидридной фазы по площади поверхности образцов. Измерения микротвердости проводились с использованием прибора KB5 фирмы Pruftechnik, Германия (нагрузка составляла 30 г, время выдержки составляло 10 с). В качестве индентора использовалась четырехгранная алмазная пирамида Виккерса с углом между противоположными гранями 136°. Величина микротвердости определялась делением нагрузки, приложенной к алмазному индентору, на площадь боковой поверхности полученного следа.

## 2.6. Способ подготовки образцов для исследования водород-индуцированных дефектов с применением радиоактивного изотопа

Как показано в разделе 2.3, использование радиоактивных изотопов в экспериментах по позитронной спектроскопии дефектов подразумевает использование т.н. «сэндвич-геометрии» исследуемых образцов.

Обязательным требованием данной геометрии является наличие двух идентичных образцов для каждого отдельного измерения. Т.к. насыщение водородом является динамическим процессом, зависящим от множества факторов (температура, давление водорода, масса образца, состояние и общая площадь поверхности) – это создает определенные трудности в подготовке двух идентичных образцов для формирования «сэндвича». Ввиду того, что подготовить два идентичных образца с водородом, вне зависимости от способа насыщения, гораздо сложнее насыщения одного образца с равномерным распределением водорода по поверхности, был предложен способ подготовки двух идентичных образцов с водородом для метода позитронной аннигиляции. Для исследования применимости данного способа были подготовлены несколько образцов, насыщенных водородом из газовой фазы до различных концентраций. Для подготовки двух идентичных образцов была предложена резка одного образца на две части. Исследуемые образцы были отшлифованы и отожжены до бездефектного состояния. При измерении образцы упаковывались в «сэндвич» с еще одним бездефектным образцом как показано на Рисунке 16. В качестве методов резки для сравнения были выбраны резка гильотиной и электроэрозионная резка.

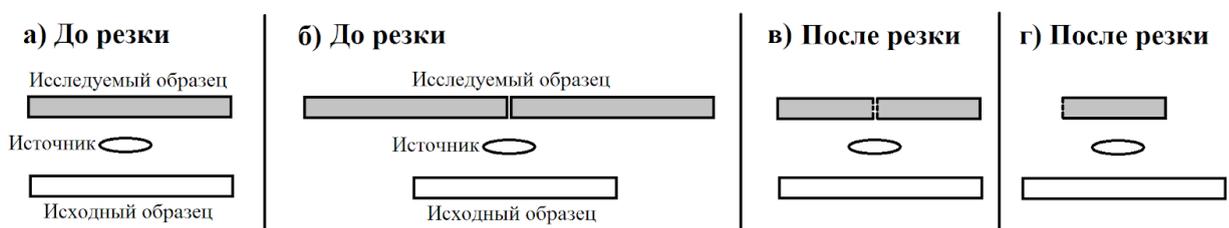


Рисунок 16. Схема эксперимента по исследованию дефектной структуры в образцах циркония после резки

В качестве объекта исследования были использованы образцы без водорода, а также образец, насыщенный водородом из газовой фазы при температуре 500 °С, давлении 2 атм до концентрации 0,05 масс. % (средняя

концентрация водорода в циркониевых тепловыделяющих элементах после эксплуатации [3]). Исследование дефектной структуры проводилось в нескольких областях (Рисунок 16): а) исследование образца до резки; б) исследование в области контакта граней двух одинаковых образцов (только для ненасыщенного образца); в) исследование в области разреза; г) исследование в отдалении от области разреза. В качестве метода исследования была использована спектрометрия времени жизни позитронов с оценкой среднего времени жизни позитронов в каждом измерении. Результаты исследования состояния дефектной структуры в образцах до и после резки представлены в Таблице 2.

Таблица 2 – Результаты исследования состояния дефектной структуры в образцах до и после резки в различных областях (согласно Рисунку 16)

$\tau_{\text{ср}}$ , пс	Электроэрозионная резка				Резка гильотиной			
	а)	б)	в)	г)	а)	б)	в)	г)
Образец до насыщения	165,5 ±0,3	164,7 ±0,2	165,6 ±0,2	-	165,5 ±0,3	164,7 ±0,2	171,5 ±0,2	-
Образец после насыщения	169,0 ±0,4	-	167,6 ±0,2	168,0 ±0,2	168,5 ±0,1	-	180,8 ±0,2	168,7 ±0,2

Из представленных данных можно заметить, что граничные эффекты не оказывают значительного влияния на значение среднего времени жизни при исследовании двух одинаковых образцов в области их контакта. Это свидетельствует о том, что, если при исследовании аннигиляции в области разреза, полученного разными методами резки, будут наблюдаться значимые изменения в аннигиляционных характеристиках, эти изменения связаны с

изменениями дефектной структуры в области разреза, а не с граничными эффектами.

Из значений среднего времени жизни после резки видно, что это значение практически не изменяется после электроэрозионной резки и значительно изменяется после резки гильотиной. Данная ситуация наблюдается как в случае с исследованием исходного отожженного образца, так и в случае образца, насыщенного водородом. Фотографии образцов после электроэрозионной резки и резки гильотиной представлены на Рисунке 17.



Рисунок 17. Внешний вид образцов после электроэрозионной резки (справа) и резки гильотиной (слева)

Из рисунка видно, что электроэрозионная резка, в отличие от резки гильотиной, не вызывает пластической деформации материала. Увеличение среднего времени жизни после резки гильотиной связано с деформацией (и, соответственно, увеличенной плотностью дефектов) материала в области разреза. Видно, что при измерении в области, находящейся на расстоянии от области разреза, значение среднего времени жизни для обоих видов резки вновь приближается к значению для не разрезанного образца.

Помимо этого, также было произведено исследование поверхности насыщенного образца методом микротвердометрии с целью подтверждения равномерности распределения механических свойств, что, в свою очередь, свидетельствует о равномерности распределения гидридов и дефектов по поверхности образца. Результаты представлены на Рисунке 18.

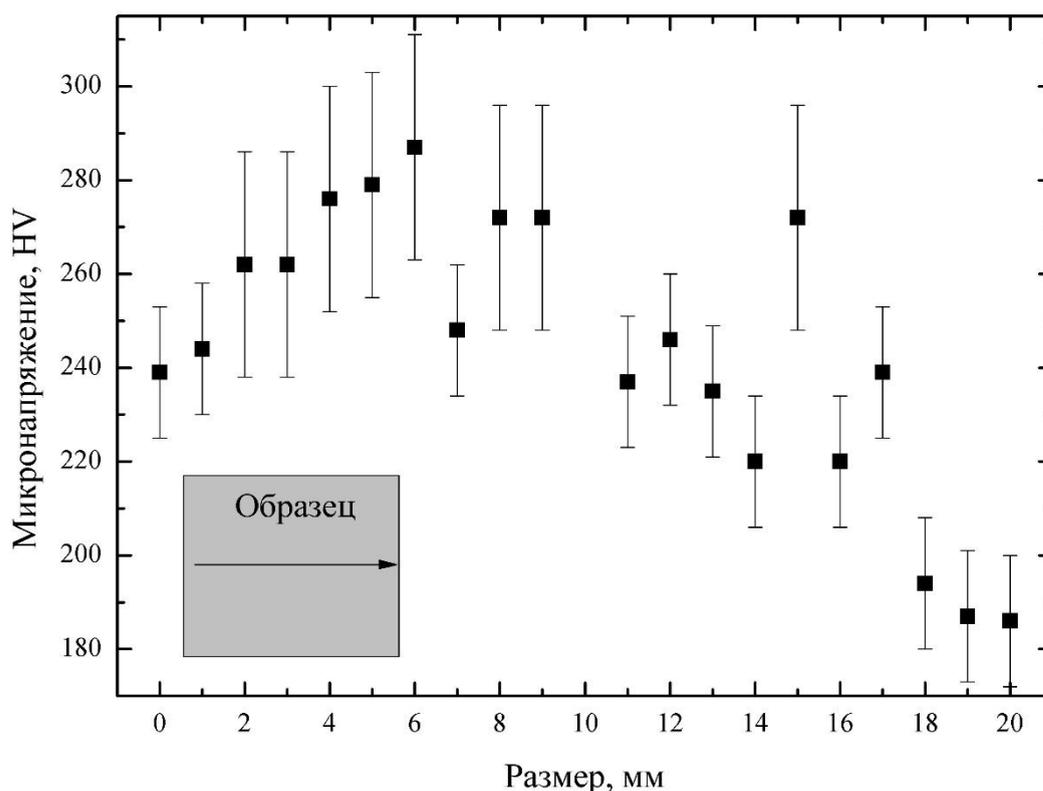


Рисунок 18. Распределение микротвердости по поверхности образца сплава Zr1%Nb, насыщенного водородом из газовой фазы

Из представленных данных видно, что на поверхности образца наблюдается градиент распределения микротвердости. Далее образец был разрезан на несколько фрагментов для исследования распределения концентрации водорода по поверхности образца методом плавления в инертной атмосфере. Исследование распределения содержания водорода по поверхности образца представлено на Рисунке 19. Из данного рисунка хорошо виден градиент концентрации, снижающийся слева направо, что подтверждается исследованием микротвердости. Это может быть связано с градиентом температуры насыщения в камере или градиентом толщины образца. Эти эффекты практически неизбежны при насыщении водородом из газовой фазы. В случае, если провести разрез образца вдоль линии изменения градиента, то два полученных образца будут идентичны.

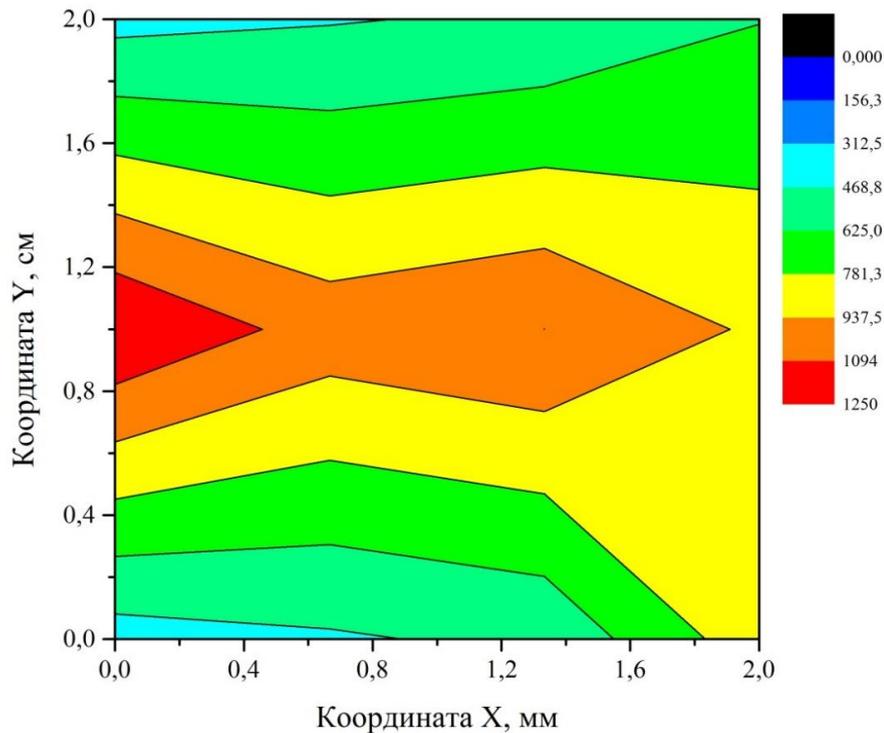


Рисунок 19. Распределение концентрации водорода по поверхности в образце циркония, насыщенном водородом из газовой фазы

Таким образом, методика подготовки образцов для исследования параметров аннигиляции в системах металл водород в «сэндвич-геометрии» заключается в насыщении образцов водородом из газовой фазы при температуре 500 °С и давлении 2 атм, анализе распределения микротвердости вдоль поверхности образца с целью выявления градиента распределения концентрации водорода по поверхности и последующей резке образца вдоль градиента распределения микротвердости методом электроэрозионной резки.

## 2.7. Выводы

1. В ходе проделанной работы были определены методы подготовки и исследования материала, наиболее полно соответствующие поставленным целям и задачам данного исследования. В качестве метода насыщения водородом было выбрано газофазное гидрирование при повышенной температуре и давлении. Основными инструментами для исследования

дефектной структуры в данной работе являются методы позитронной аннигиляции. Для уточнения параметров аннигиляции позитронов в модельных состояниях системы Zr-H были применены методы моделирования из первых принципов. В качестве сторонних методик для исследования изменений в материале были использованы просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ.

2. Проведена процедура определения вклада источника позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$  в спектры времени жизни позитронов. Определена эмпирическая зависимость вклада источника позитронов от атомного номера исследуемого материала, согласно которой было рассчитано значение вклада источника позитронов в спектр времени жизни позитронов в образцах сплава Zr1%Nb, составившее 22,1%. Полученное значение, как и параметры аннигиляции в компонентах источника, использовалось в дальнейших экспериментах, представленных в данной работе.

3. Разработан способ подготовки образцов для исследования водород-индуцированных дефектов методами позитронной аннигиляции.

Данные методики были успешно апробированы на системе титан водород [163–166]

### ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИИ В ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТАХ СПЛАВА Zr1%Nb

Как было показано в разделах 1.1 и 1.2, проникновение водорода в материал оказывает ряд воздействий, среди которых выделяются как изменения в решетке материала (изменение фазы, растворение водорода в междоузлиях, расширение решетки), так и изменения в дефектной структуре (образование таких дефектов как вакансии, дислокации, вакансионные кластеры, взаимодействие водорода с указанными типами дефектов). Перечисленные выше воздействия оказывают непосредственное влияние на электронную структуру исследуемого материала и, соответственно, на характеристики электрон-позитронной аннигиляции. Однако для многих из указанных воздействий неизвестно их количественное и качественное влияния на такие характеристики позитронной аннигиляции как время жизни позитронов и параметры формы спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии (S- и W-параметры). Ввиду того, что вклад воздействий указанных эффектов в параметры аннигиляции позитронов имеют комплексный характер, для корректной обработки экспериментальных данных необходимо отдельно определить влияние каждого из указанных факторов на поведение позитронов внутри материала.

Насыщение циркониевого сплава водородом было осуществлено при температуре 500 °С и давлении 2 атм, что, с точки зрения фазовой диаграммы (Рисунок 1), означает рост фазы  $\delta$ -гидрида с увеличением концентрации. Данный гидрид представляет собой ГЦК-решетку Zr, плотность которой меньше ГПУ-решетки  $\alpha$ -циркония. Согласно литературным данным [167], локализация позитрона в гидридной фазе циркония характеризуется значением времени жизни позитронов 160 пс, что немного меньше времени

жизни позитронов в бездефектной решетке  $\alpha$ -Zr. При этом, как показано в литературе [168], гидрид циркония, обладая большей твердостью, оказывает давление на окружающие области решетки, тем самым вызывая деформацию этих областей. Эти изменения сопровождаются снижением электронной плотности, что, в свою очередь, означает снижение  $W$ - и увеличение  $S$ -параметров формы спектров ДУАЛ и возрастание времени жизни позитронов. Таким образом, можно заключить, что увеличение гидридной фазы циркония будет проявляться прежде всего ростом дислокационной компоненты времени жизни и небольшим снижением времени жизни бездефектной компоненты.

Образование водород-индуцированных вакансий в цирконии при насыщении водородом вызывает снижение  $W$ - и увеличение  $S$ -параметров, а также появление вакансионной компоненты в спектрах, характеризуемой временем жизни 252 пс [169]. Образование вакансионных кластеров усиливает указанные влияния. Известно, [13,170,171] что вакансионные кластеры размером до 3 вакансий могут быть успешно рассчитаны с применением полуэмпирической модели Прокопьева-Графутина и известного значения времени жизни позитронов в вакансии. Таким образом, зная значение времени жизни экспоненциальной компоненты, становится возможным определение размера вакансионного кластера.

В связи со сложностью проведения эксперимента по определению влияния расширения решетки, растворения водорода в междоузлиях и образования водород-вакансионных комплексов на параметры аннигиляции, влияние данных факторов было смоделировано в диссертационном исследовании с применением расчетов из первых принципов [158] и описано в разделе 3.1.

Определение влияния дислокационных дефектов на аннигиляционные характеристики было проведено экспериментально и описано в разделе 3.2.

### 3.1. Результаты моделирования характеристик позитронной аннигиляции в системе Zr, Zr-H, и Zr-v-H

Проникновение водорода в материал сопровождается расширением кристаллической решетки [8,14]. С целью оценки влияния данного эффекта на аннигиляционные характеристики были проведены расчеты из первых принципов времени жизни позитронов в ГПУ-решетке с различным объемом элементарной ячейки. При этом параметры решетки  $a$  и  $c$  постепенно увеличивались вплоть до 5% приращения относительно оптимизированных параметров решетки, представленных в [52]. Имея формулу объема шестиугольной призмы, относительное изменение объема элементарной ячейки может быть рассчитано по формуле:

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(1 + \frac{\Delta c}{c}\right) \cdot \left(1 + \frac{\Delta a}{a}\right)^2 - 1, \quad (24)$$

где  $\Delta c$  и  $\Delta a$  – относительное (в долях) изменение параметров решетки циркония. С учетом того, что в случае проведенных расчетов  $\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta a}{a}$ , формула (24) преобразуется в более простой вид:

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 + x)^3 - 1, \quad (25)$$

где  $x$  – относительное изменение параметров решетки.

Таким образом, была получена зависимость времени жизни позитронов от относительного увеличения объема элементарной ячейки, представленная на Рисунке 20.

При этом, варьирование параметров моделирования приводило к колебаниям значения моделируемого времени жизни в пределах не более 1 пс.

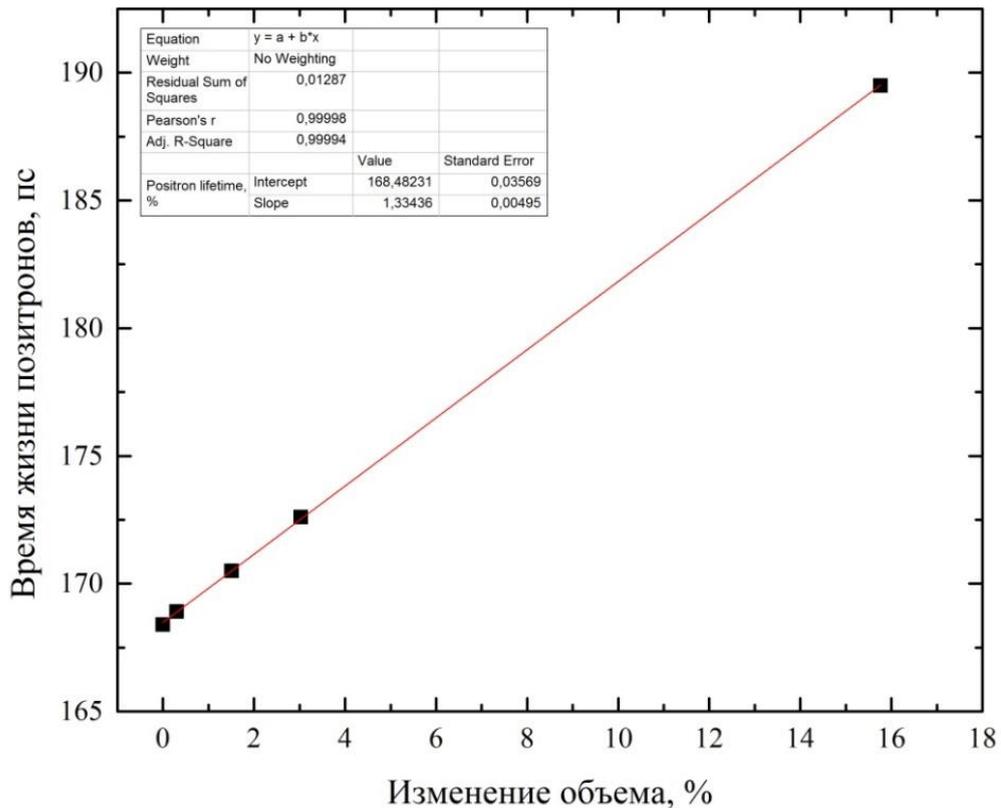


Рисунок 20. Зависимость времени жизни позитронов в решетке циркония от относительного увеличения объема решетки

Из представленных данных видно, что время жизни позитронов линейно увеличивается (с коэффициентом пропорциональности 1,33 пс/%) с увеличением объема ячейки. Это происходит ввиду снижения электронной плотности в окрестности ячейки в процессе расширения последней.

Расчеты характеристик позитронной аннигиляции в решетке циркония с вакансией и без, в присутствии, а также без атома водорода (Zr, Zr-H, Zr-Vac и Zr-Vac-H) представлены в Таблице 3. При этом, в случае с позитронами, делокализованными в бездефектной области решетки с растворенным водородом (Zr-H), расчет производился для двух значений концентрации водорода (0,030 масс. % и 0,069 масс.%).

Таблица 3 – Результаты расчетов из первых принципов времени жизни позитронов, а также параметров формы спектров ДУАЛ для систем Zr–H, Zr–v, Zr–H–v и Zr

Тип системы	Время жизни позитронов, пс		S	W
	0,03 масс. %	0,069 масс. %		
Zr	168,5		0,498	0,0303
Zr-H <sup>O</sup>	166,7	165,9	0,477	0,0383
Zr-H <sup>T</sup>	168,4	167,3	0,477	0,0377
Zr-Vac	253,0		0,552	0,0151
Zr-Vac-H <sup>T1</sup>	249,1		0,550	0,0153
Zr-Vac-H <sup>T2</sup>	246,0		0,538	0,0166
Zr-Vac-H <sup>O</sup>	253,4		0,543	0,0166

Из представленных данных видно, что полученное расчетное значение времени жизни в бездефектной решетке циркония и вакансии составило 168,5 и 253,0 пс, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с имеющимися литературными данными [20,169] для бездефектного материала и являются валидацией используемой модели. Также, из таблицы можно заметить, что растворение одного атома водорода приводит к снижению времени жизни позитронов как в вакансии, так и в междоузлии циркония. При этом разница в значении времени жизни тем меньше, чем меньше концентрация растворенного в решетке водорода. Видно также, что снижение времени жизни позитрона варьируется в зависимости от места локализации атома водорода. Так, в случае локализации атома водорода в окрестности вакансии в тетраэдрической пустоте наблюдается снижение времени жизни позитронов на ~ 4 и 7 пс для пустот T1 и T2, соответственно (Рисунок 14); в то время, как локализация водорода в октаэдрической пустоте приводит к снижению

времени жизни всего на 0,7 пс. Однако, как было продемонстрировано в работе [52], наиболее энергетически выгодным положением атома водорода в окрестности вакансии циркония является положение T2.

Для оценки S- и W- параметров формы, а также для анализа влияния водорода на энергетическое распределение электронов в решетке циркония, были смоделированы спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии для указанных выше систем. Данные спектры, а также их относительные кривые приведены на Рисунке 21.

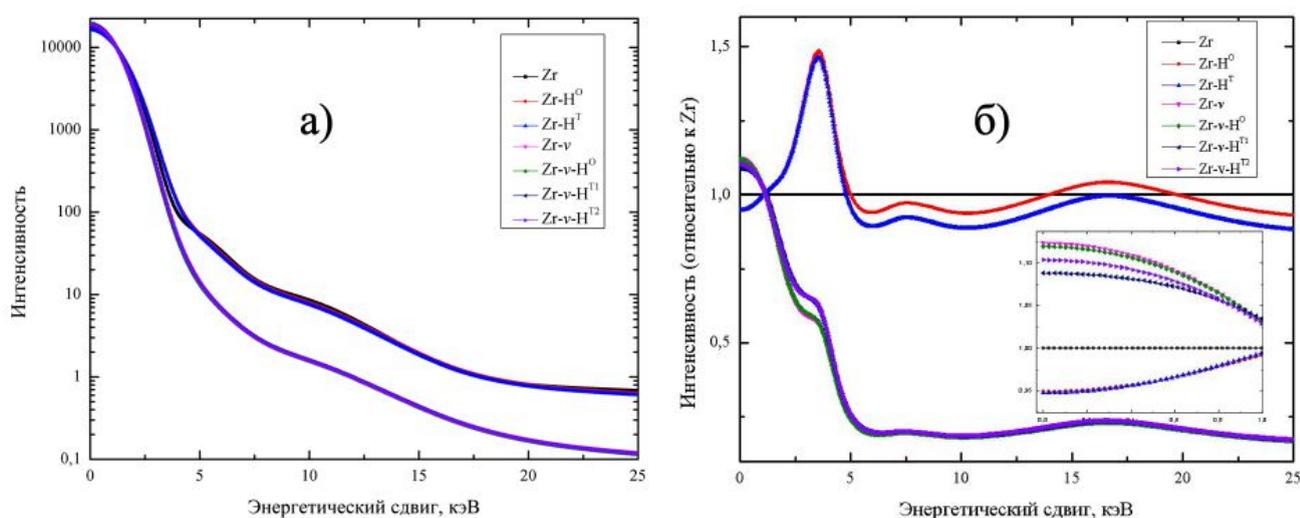


Рисунок 21. Смоделированные спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии (а) и соответствующие им относительные кривые (б) для систем Zr-H, Zr-Vac и Zr-Vac-H

Из представленных данных видно, что водород, растворенный в междоузлиях решетки циркония, увеличивает вклад аннигиляции позитронов с электронами в диапазоне энергий 3-5 кэВ. Добавление вакансий в решетку циркония приводит к росту количества процессов аннигиляции позитронов с электронами в низкоимпульсной и снижению – в высокоимпульсной части спектра. Локализация водорода в окрестности вакансии приводит также к

росту импульсного распределения в диапазоне 3-5 кэВ и снижению распределения в диапазоне валентных электронов (0-1 кэВ).

Для количественной оценки была проведена обработка параметров формы смоделированных спектров и рассчитаны S- и W-параметры для указанных систем. Эти данные приведены в 3-й и 4-й колонке Таблицы 3. Видно, что добавление вакансии в решетку циркония сопровождается ростом S- и снижением W-параметра, что также хорошо согласуется с литературными данными [138]. Добавление атома водорода как в область бездефектной решетки, так и в окрестность вакансии приводит к снижению S- и росту W-параметра.

### 3.2. Определение характеристик позитронной аннигиляции в дислокациях циркония

Для определения характеристик позитронной аннигиляции в дислокациях циркония были подготовлены образцы, характеризующиеся «бездефектной структурой». Процедура подготовки образцов подробно описана в разделе 2.1 главы 2. Для формирования дислокационных дефектов образцы были подвергнуты пластической деформации методом холодной прокатки. Прокатка производилась до разного уровня обжатия образцов (2, 5, 10 %). Спектры времени жизни позитронов для каждого уровня деформации, а также спектры доплеровского уширения аннигиляционной линии представлены на Рисунке 22.

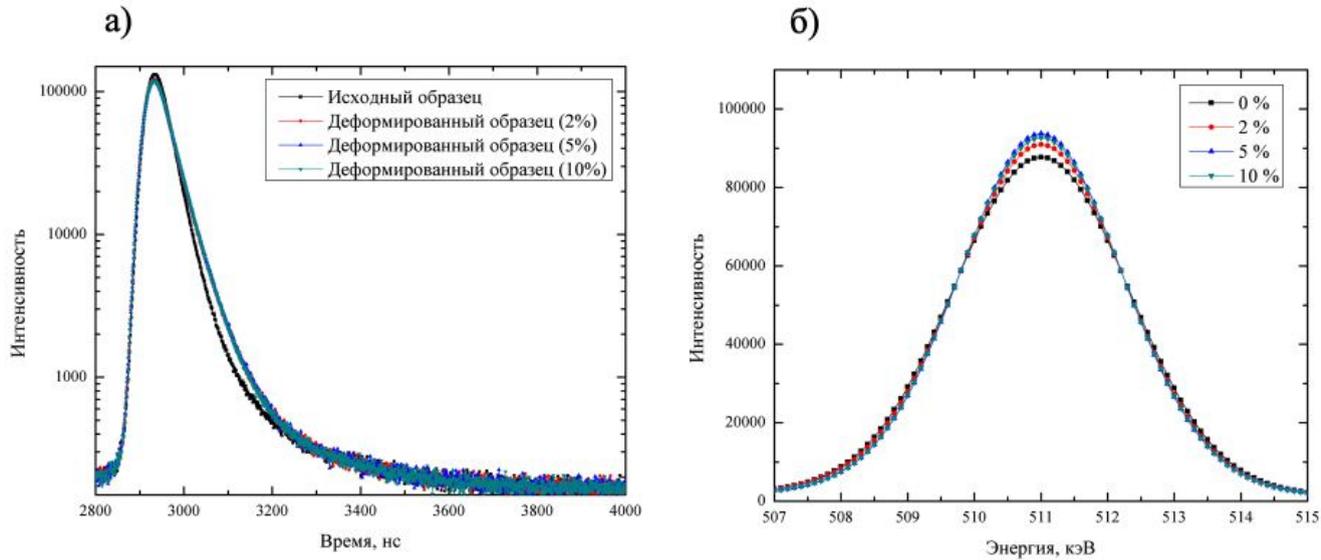


Рисунок 22. Спектры времени жизни (а) и доплеровского уширения (б) аннигиляционной линии, набранные в образцах сплава  $Zr1\%Nb$  при различных уровнях деформации

Видно, что, с одной стороны, спектры времени жизни позитронов деформированного материала заметно шире спектра бездефектного образца, что говорит о росте времени жизни позитронов в прокатанных образцах по сравнению с исходными. С другой стороны, можно заметить, что спектры, измеренные для образцов с различным уровнем деформации внешне неотличимы. Из спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии видно, что с увеличением уровня деформации спектр становится более узким и высоким, что свидетельствует об увеличении плотности дефектов. При обработке спектров в первую очередь было оценено среднее время жизни позитронов, как наиболее робастный параметр, не зависящий от применяемой модели. Далее спектры времени жизни позитронов были разложены на 2 экспоненциальные компоненты с применением стандартной модели захвата. В результате была получена компонента аннигиляции

позитрона в дислокациях, время жизни позитронов в которой составило 217 пс.

Зависимость среднего времени жизни, а также значения интенсивности компоненты дислокаций от уровня деформации, представлена на Рисунке 23.

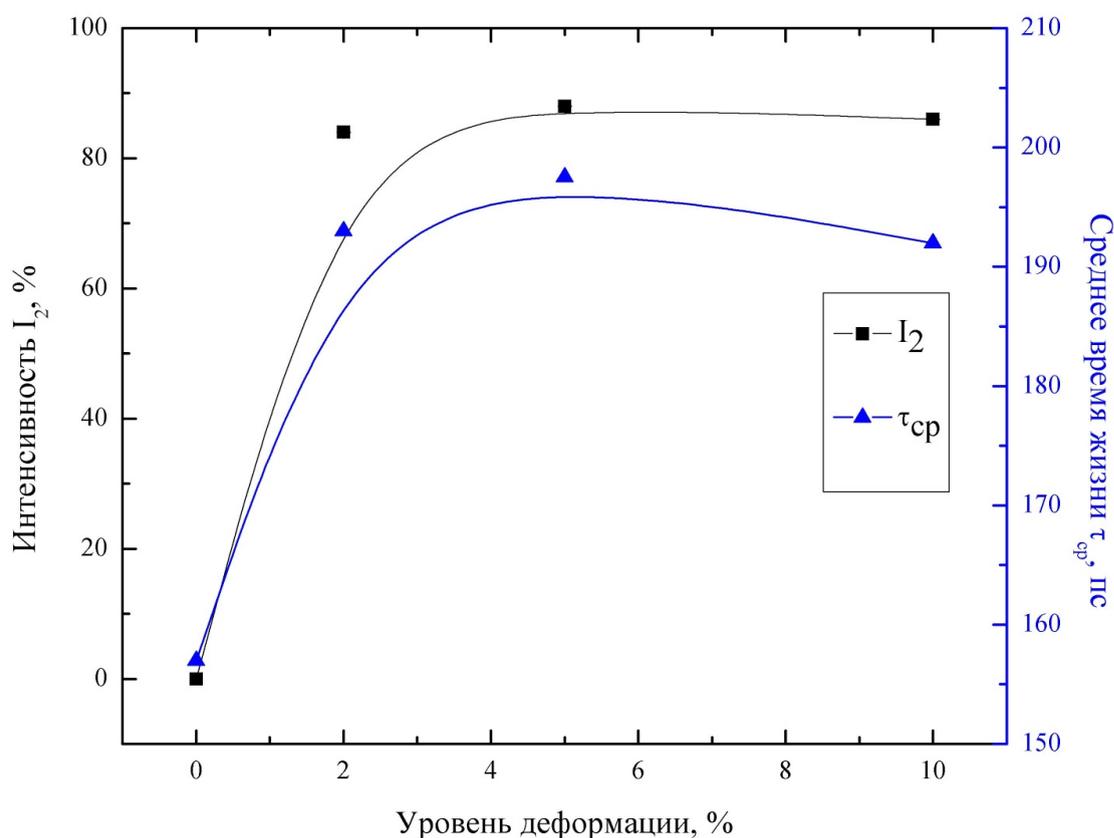


Рисунок 23. Зависимость среднего времени жизни позитронов и интенсивности компоненты дислокаций от уровня деформации сплава Zr1%Nb

Анализируя представленную зависимость, можно заключить, что значение времени жизни, как и интенсивности дислокационной компоненты, резко возрастает при 2% деформации и продолжает расти при 5 % деформации. Это является ожидаемым результатом, т.к., согласно теории методов позитронной аннигиляции, увеличение плотности дефектов путем деформации увеличивает вероятность захвата позитрона дислокацией, тем

самым увеличивая среднее время жизни. Однако можно заметить, что дальнейшее увеличение значения деформации приводит к снижению среднего времени жизни позитронов и интенсивности компоненты дислокаций.

Анализ формы спектров ДУАЛ с оценкой S- и W-параметров (представленный на Рисунок 24) показывает точно такую же динамику.

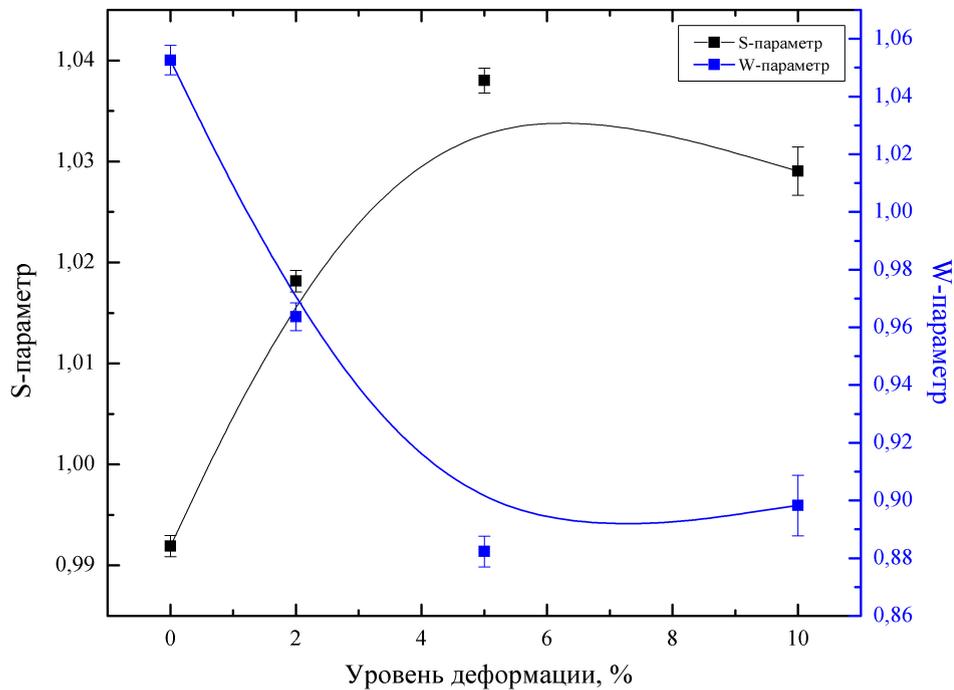


Рисунок 24. Зависимость параметров формы спектров ДУАЛ от уровня деформации циркониевого сплава Zr1%Nb

Видно, что с увеличением уровня деформации наблюдается рост S- и снижение W- параметров формы во всех случаях, кроме образца, прокатанного до уровня деформации 10 %, где зависимость имеет обратный характер. Исходя из представленных данных, можно заключить, что это снижение времени жизни и S-параметра является свидетельством не ошибки обработки соответствующих данных, но отражением физической картины.

Для оценки изменения типа дефекта была также построена зависимость S-параметра от W-параметра для образцов с различным уровнем деформации (Рисунок 25).

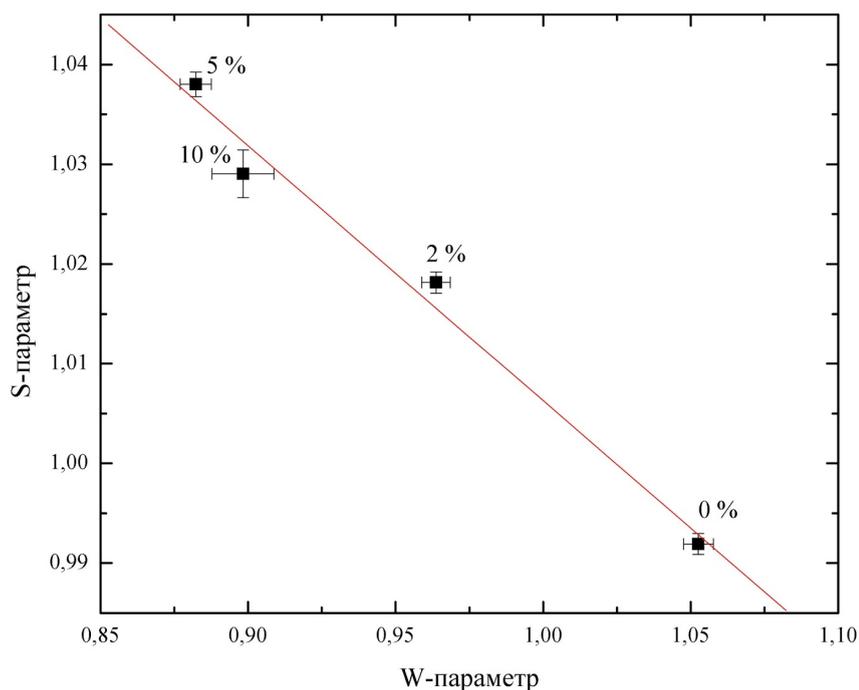


Рисунок 25. Зависимость параметров формы спектров ДУАЛ от уровня деформации сплава Zr1%Nb

Из представленных данных видно, что точки, соответствующие уровням деформации 0 – 5 % лежат на одной прямой, что говорит о неизменном типе дефектов в этих образцах. Это позволяет сделать вывод о корректности процедуры обработки спектров времени жизни для этих образцов одной дефектной компонентой с общим (для всех уровней деформации) временем жизни. Из литературных данных [172,173] известно, что при определенной степени деформации материала наблюдается перестройка образующихся в нем дислокаций из изотропно-распределенной структуры в ячеистую (т.н. «дислокационные ячейки») структуру. Подобные ячейки характеризуются дислокационно-обогащенными границами и практически бездефектной внутренней областью. При формировании

подобной структуры с размером ячеек, превышающим длину диффузии позитрона (около 100 нм), вероятность аннигиляции позитронов с дефектом снижается (несмотря на то, что общая плотность дефектов растет), что приводит к уменьшению как среднего времени жизни, так и интенсивности дефектной компоненты и значения S-параметра. Для подтверждения процесса формирования дислокационных ячеек в сплаве циркония Zr1%Nb при деформации холодной прокаткой до 10 % был проведен рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов. Данный метод нечувствителен к формированию подобных структур, т.к. имеет большую площадь анализа, значительно превышающую длину диффузии позитрона. В результате анализа спектров рентгеновской дифракции методом уточнения Ритвельда была получена зависимость микронапряжений в  $\alpha$ -фазе в зависимости от уровня деформации. Данная зависимость представлена на Рисунке 26.

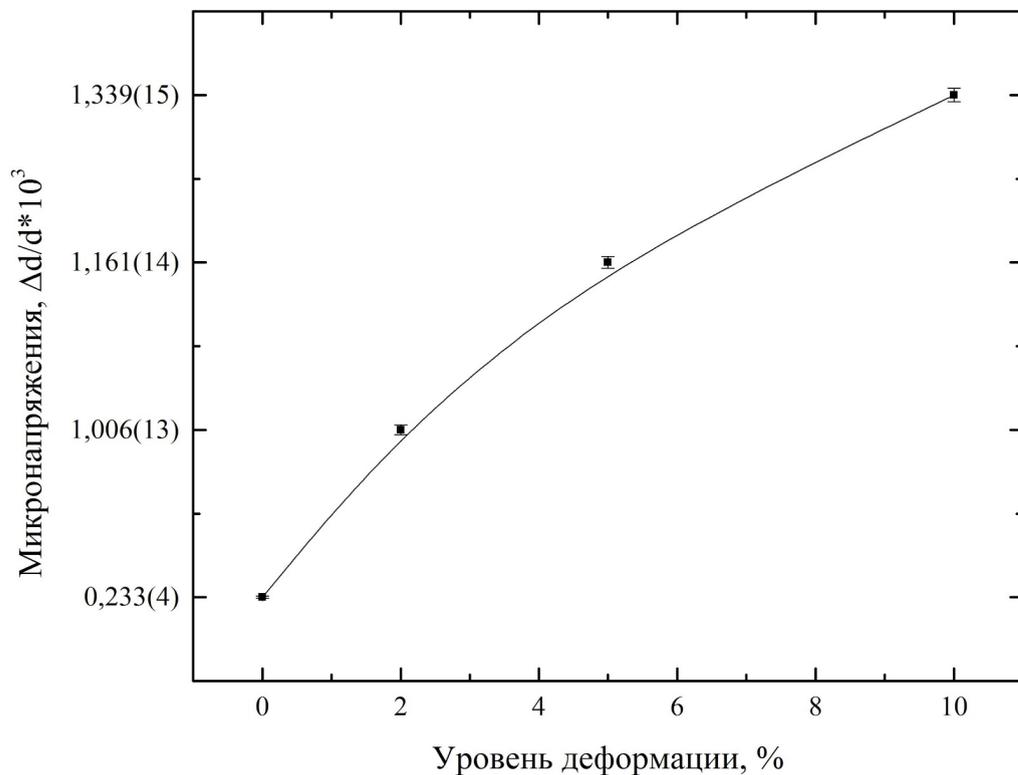


Рисунок 26. Зависимость микронапряжений от уровня деформации сплава Zr1%Nb

Из рисунка видно, что уровень микронапряжений увеличивается с ростом уровня деформации, что свидетельствует о постоянном увеличении плотности дислокаций с ростом степени деформации. Это также свидетельствует в пользу образования особой структуры в форме дислокационных ячеек.

Фотографии изображений, полученных методом ПЭМ, представлены на Рисунке 27.

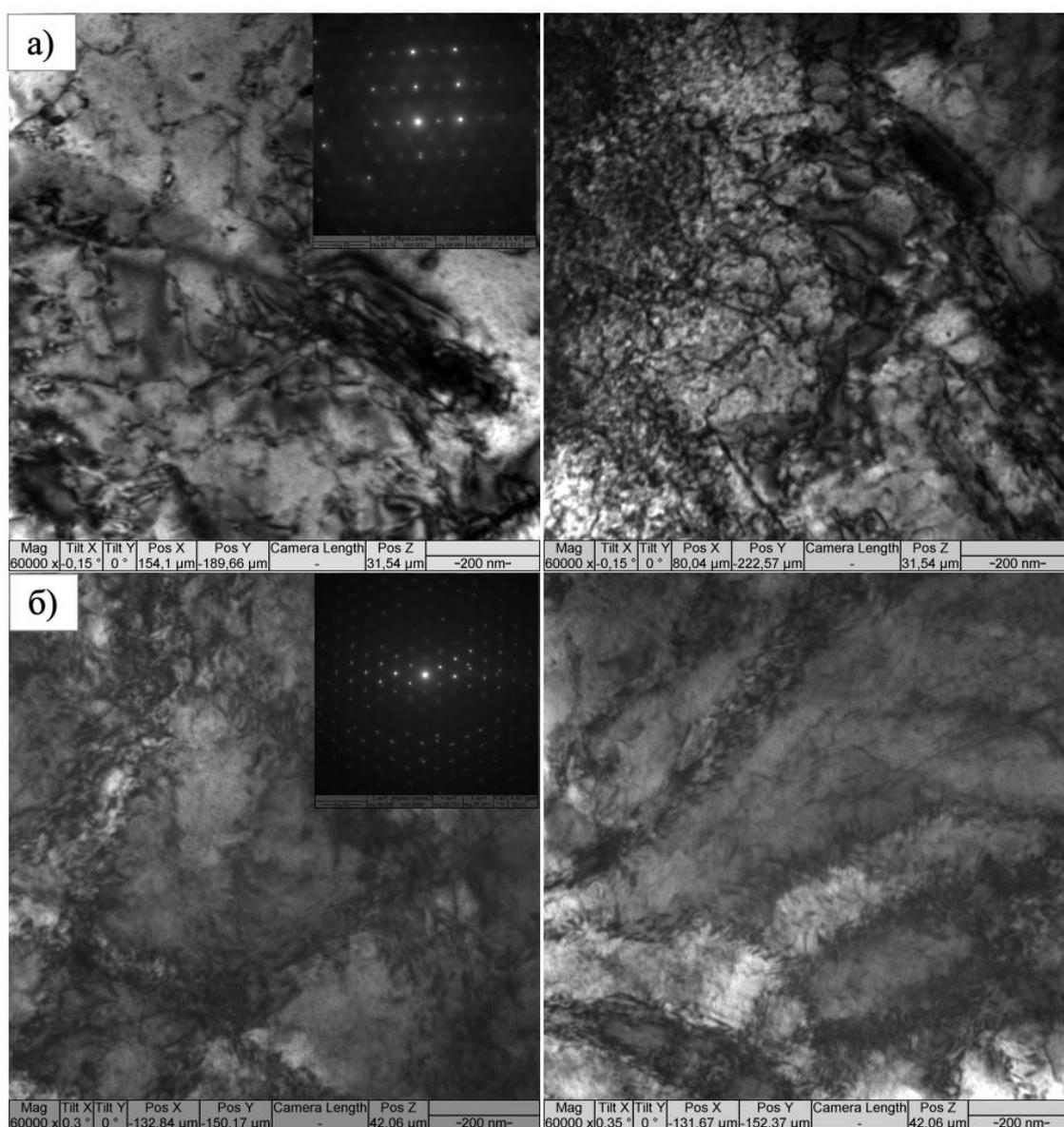


Рисунок 27. Изображения ПЭМ, полученные для образцов сплава Zr1%Nb, прокатанного до уровней деформации 2% (а) и 10% (б), соответственно

Из представленных изображений видно, что в случае деформации до 2% обжатия, действительно, наблюдается формирование хаотически распределенных дислокаций, которые и являются центрами захвата позитронов, в то время как в образцах, прокатанных до 10 % деформации, наблюдается формирование дислокационных структур в виде ячеек. Видно также, что размер дислокационных ячеек превышает среднюю длину диффузии позитрона ( $\sim 100$  нм), что объясняет зависимость параметров позитронной аннигиляции от степени деформации.

Для применения метода позитронной аннигиляции с целью оценки плотности дефектов, присутствующих в материале, необходимо использовать следующее выражение, вытекающее из выражения (16):

$$C_d = K_d / \mu_d, \quad (26)$$

где  $C_d$  – плотность оцениваемого типа дефектов, присутствующего в материале,  $\mu_d$  – коэффициент захвата позитронов определенным типом дефектов (зависит от материала и типа дефектов) и  $K_d$  – скорость захвата позитронов дефектами этого типа. Последняя величина зависит от типа и концентрации дефектов и определяется экспериментально согласно выражению (15) при разложении экспериментального спектра на 2 компоненты:

$$K_d = I_2 \left( \frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right), \quad (27)$$

где  $I_2$  – интенсивность дефектной компоненты в спектре времени жизни позитронов,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена жизни первой и второй экспоненциальной компоненты. Формула (27) может быть также выведена для двух и более типов дефектов в спектре времени жизни позитронов.

Таким образом, для определения концентрации дефектов методами позитронной аннигиляции необходимо иметь экспериментальный спектр

времени жизни, а также значение константы  $\mu_d$  для данного типа дефектов. В литературных данных отсутствует значение коэффициента захвата позитронов в дислокациях циркония. Для определения данного значения необходимо подготовить образец с известной концентрацией дефектов и экспериментально определить характеристики позитронной аннигиляции в дефекте данного типа (время жизни и интенсивность дефектной компоненты). При этом эти характеристики не должны соответствовать ситуации насыщенного захвата позитронов дефектами (интенсивность дефектной составляющей должна быть менее 100 %).

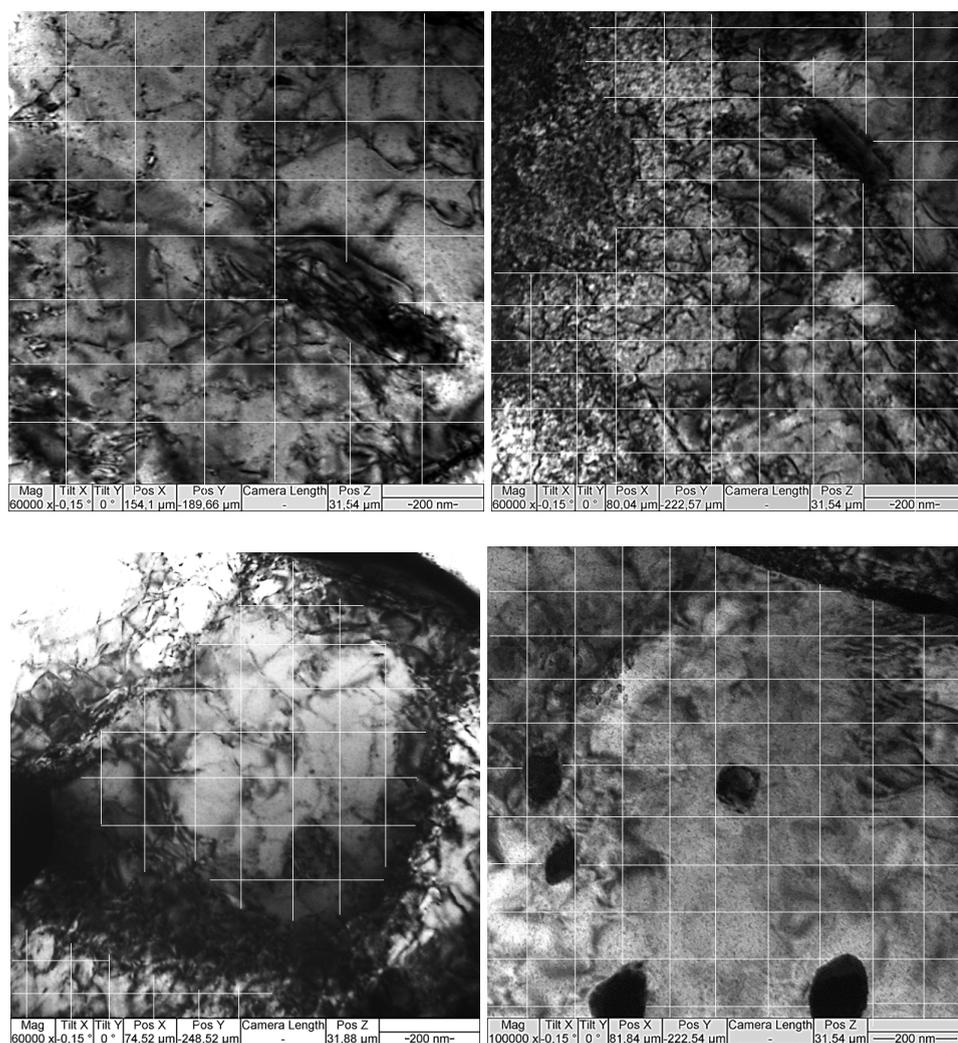


Рисунок 28. Примеры снимков ПЭМ с размеченной сеткой для подсчета линий дислокаций методом секущих в образце сплава Zr1%Nb, деформированном до 2% обжатия

В нашем эксперименте таким материалом является образец циркониевого сплава, прокатанный до 2 % обжатия. Как уже было показано ранее, дислокационная структура данного образца характеризуется изотропным распределением без формирования ячеистой структуры. Плотность дислокаций в данном образце была определена методом секущих из данных ПЭМ. Примеры снимков ПЭМ, анализируемых методом секущих, представлены на Рисунке 28. Плотность дислокаций, оцениваемая согласно формулам (22 - 23), составила  $1,04 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

Для сравнения полученного значения плотности дислокаций с литературными данными были использованы данные авторов [174], представленные на Рисунке 29. В данной работе были исследованы образцы хорошо отожженного циркония, деформированные методом холодной прокатки до различных степеней обжатия. Плотность дислокаций была определена методом секущих из данных просвечивающей электронной микроскопии.

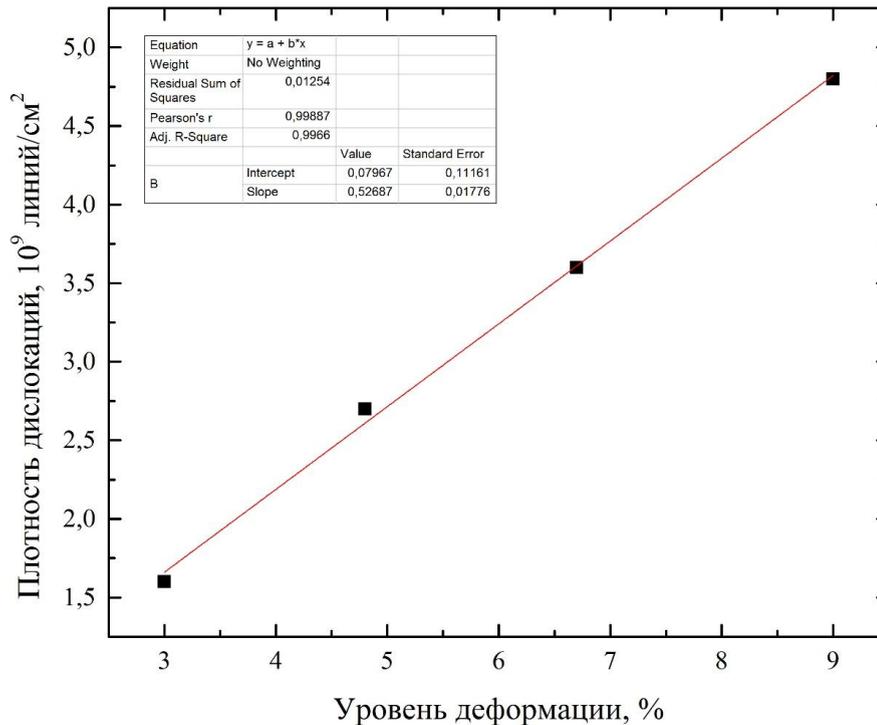


Рисунок 29. Зависимость плотности дислокаций от уровня деформации образцов сплава Zr1%Nb [174]

Из приведенных экспериментальных данных видно, что при небольших уровнях деформации (до 10%) зависимость плотности дислокаций от уровня деформации является линейной. Используя коэффициенты линейной зависимости, можно произвести расчет плотности дислокаций в цирконии при любом уровне деформации в указанных пределах. Согласно расчету значение плотности дислокаций в образце циркония, деформированного до степени обжатия 2%, составляет  $1,13 \cdot 10^9$   $см^{-2}$ , что хорошо согласуется со значением, полученным в данной диссертационной работе. Помимо этого, в работе [175] показано, что плотность дислокаций в металлических материалах после холодной деформации составляет величины от  $10^7 - 10^8$  до  $10^{11} - 10^{12}$   $см^{-2}$ .

Полученное в данной работе значение было использовано для расчета коэффициента захвата позитронов дислокациями циркония  $\mu_d$ , которое

согласно выражению (17) составило  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Данное значение согласуется по порядку с типичными величинами коэффициентов захвата позитронов дислокациями различных металлов ( $10^{-5} - 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ ) [176–179] и использовано в дальнейшем в диссертационной работе для расчета плотности дислокаций из данных времени жизни позитронов.

### 3.3. Выводы

На основе моделирования системы Zr, Zr-H и Zr-Vac-H из первых принципов показано, что:

1.1. Расширение кристаллической решетки (увеличение объема) приводит к увеличению времени жизни позитронов по линейному закону с коэффициентом пропорциональности 1,33 пс / об.%.

1.2. Локализация атома водорода в решетке, а также в окрестности вакансии циркония приводит к снижению времени жизни позитронов на 1,2 – 2,5 пс и 7,4 пс, соответственно. Также показано, что локализация водорода в решетке и в окрестности вакансии приводит к росту доли процессов аннигиляции позитронов с электронами в диапазоне энергий 3-5 кэВ и снижению процессов аннигиляции позитронов в области валентных электронов (0-1 кэВ).

2. Определены значения основных параметров позитронной аннигиляции в дислокациях циркония, такие как время жизни позитронов, составившее 217, и коэффициент захвата позитронов, равный  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Также установлено, что при 10 % деформации методом холодной прокатки в образцах циркониевого сплава дислокации формируют ячеистую структуру.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДА НА ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ СПЛАВА $Zr1\%Nb$

### 4.1. Исследование структуры и поведения позитронов в образцах сплава $Zr1\%Nb$ после технологического отжига

Для экспериментального исследования влияния водорода на дефектную структуру циркониевого сплава был использован сплав  $Zr1\%Nb$ , подвергнутый процедуре технологического отжига при температуре  $580\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов. Соответственно, перед процедурой насыщения было проведено исследование структуры данного сплава после указанного отжига методами спектрометрии времени жизни позитронов и ДУАЛ, а также ПЭМ. Как показано в разделе 2.3.2, структуру данного сплава можно считать бездефектной. Светлопольное ПЭМ изображение, а также соответствующая картина электронной дифракции (снятая с области, помеченной белым кругом) сплава после технологического отжига представлены на Рисунке 30.

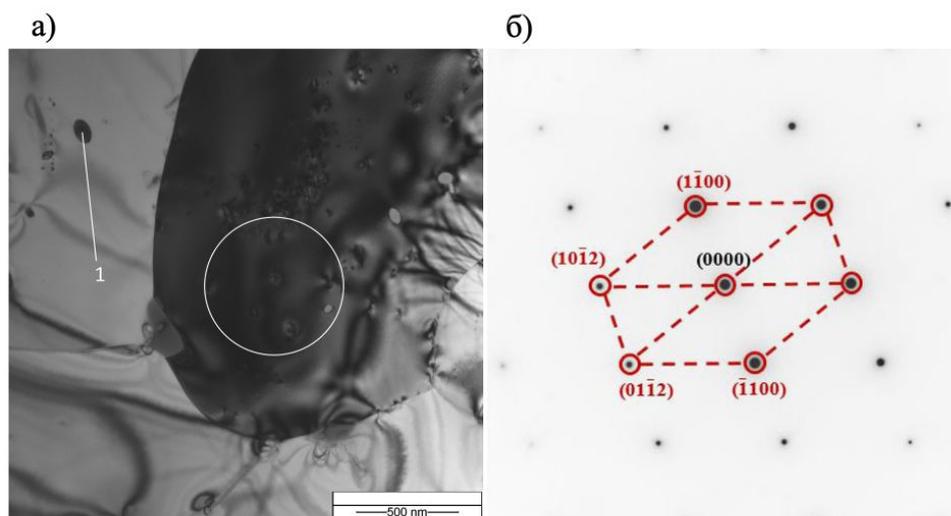


Рисунок 30. Светлопольное ПЭМ изображение (а) и картина электронной дифракции (б), снятая с области, помеченной белым кругом сплава  $Zr1\%Nb$  после технологического отжига

Из представленных результатов видно, что технологический отжиг приводит к полной рекристаллизации циркониевого сплава Zr1%Nb. Структура характеризуется наличием новых зерен и малой концентрацией дефектов. Дифракционная картина не имеет размытостей, характеризующих внутренние напряжения.

На представленных изображениях также видны небольшие, обогащенные ниобием области (обозначена цифрой 1 на Рисунке 30). Спектр энергодисперсионной спектроскопии в области 1 представлен на Рисунке 31.

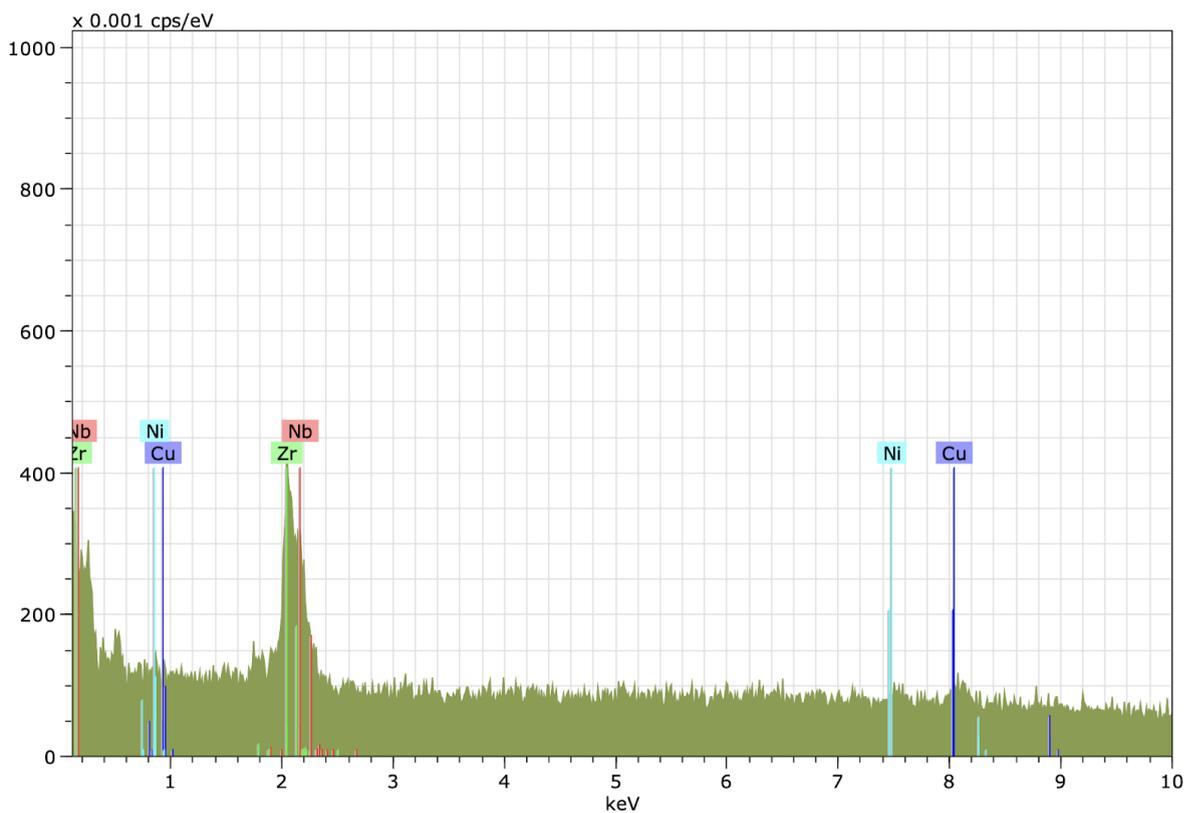


Рисунок 31. Спектр энергодисперсионной спектроскопии в области, обогащенной ниобием, видимой на результатах ПЭМ

Анализ представленных спектров показал, что содержание ниобия в этих областях составляет  $\approx 32 \pm 1$  масс.%. Данное значение превышает среднюю концентрацию ниобия в сплаве марки Э110 в 30 раз.

В результате исследования сплава Zr1%Nb методом совпадающего ДУАЛ были получены относительные кривые, представленные на Рисунке 32. Кривые включают в себя спектры образцов сплава Zr1%Nb, отожженных при разных температурах, а также спектр хорошо отожженного Nb. Все представленные спектры были отнесены к спектру хорошо отожженного Zr.

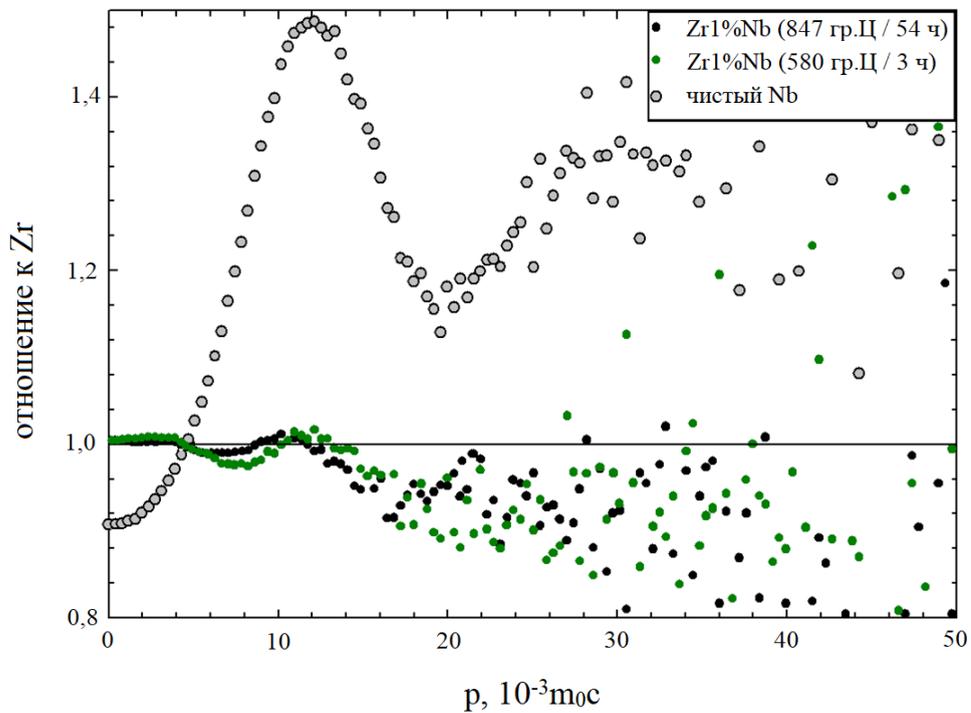


Рисунок 32. Относительные кривые спектров совпадающего ДУАЛ сплава Zr1%Nb, а также чистого Nb по отношению к чистому цирконию

Из представленных спектров видно, что линия сплава Zr1%Nb, отожженного при температурах 580 °C в течение 4 часов, а также 847 °C в течение 54 часов проходит вдоль линии Zr. Это говорит о том, что подавляющее большинство позитронов аннигилирует в циркониевой матрице. Этому также способствуют значения величины сродства позитронов с цирконием и ниобием, составляющие  $A(\text{Zr}) = -3,98$  эВ и  $A(\text{Nb}) = -2,93$  эВ [150], подразумевающие большую вероятность аннигиляции позитрона с атомом циркония, нежели ниобия даже при условии равных пропорций последних.

Данные выводы позволяют сравнивать результаты позитронной аннигиляции в сплаве Zr1%Nb с результатами расчетов и экспериментальных данных, полученных для чистого циркония.

#### 4.2. Исследование распределения водорода по глубине при насыщении циркониевого сплава из газовой фазы

Для исследования дефектной структуры в данной работе был применен источник позитронов на основе изотопа с  $^{44}\text{Ti}$ , характеризуемый сплошным спектром энергии позитронов с максимальным значением 1,47 МэВ. Соответственно, с целью определения эволюции дефектной структуры в циркониевом сплаве при проведении эксперимента необходимо выбирать такие параметры насыщения водородом, которые обеспечивают равномерное распределение водорода по всей исследуемой глубине. Данное условие обеспечивает равномерное распределение дефектов по глубине. Максимальная глубина проникновения позитронов в сплаве Zr1%Nb составляет  $\sim 330$  мкм.

Результаты распределения водорода, полученные методом спектрометрии плазмы тлеющего разряда, представлены на Рисунке 33.

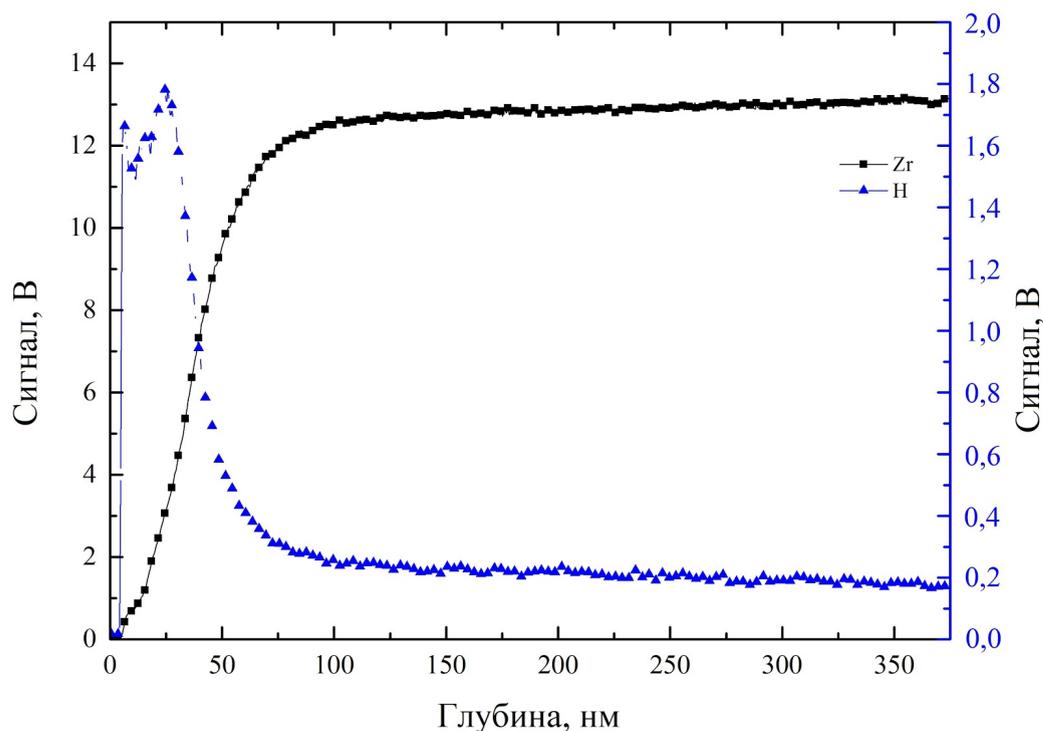


Рисунок 33. Распределение водорода по глубине в сплаве Zr1%Nb, насыщенном водородом из газовой фазы при температуре 500 °С и давлении 2 атм до концентрации 0,061 масс. %

Из представленных данных можно заметить, что сигнал, связанный с водородом имеет резкий пик в приповерхностной области в несколько нанометров и выходит на постоянное значение на глубине около 100 нм. Ввиду того, что изотоп, используемый в данной работе характеризуется максимальной энергией позитронов 1,47 МэВ и средней глубиной проникновения позитронов 160 мкм для циркониевых сплавов, данный градиент концентрации водорода у поверхности не окажет влияния на спектр позитронной аннигиляции.

### 4.3. Изменение фазового состава и параметров решетки сплава Zr1%Nb после насыщения водородом

Экспериментальные спектры рентгеновской дифракции образцов сплава Zr1%Nb после технологического отжига, до и после насыщения водородом представлены на Рисунке 34.

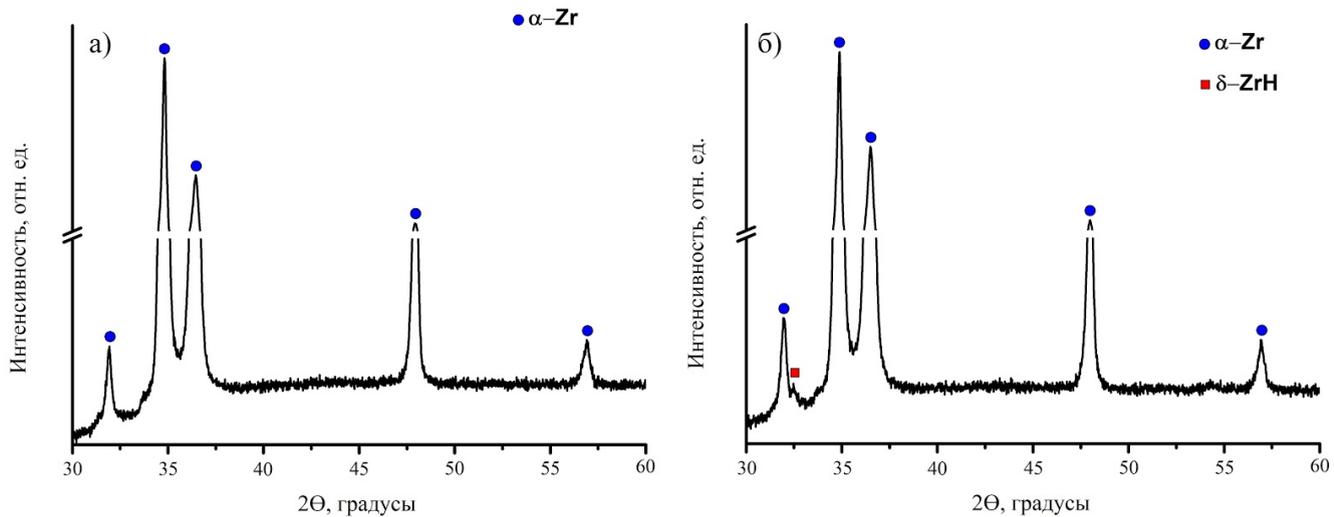


Рисунок 34. Спектры рентгеновской дифракции для образцов сплава Zr1%Nb после технологического отжига до (а) и после (б) насыщения водородом до концентрации 0,064 масс. %

Анализ спектров рентгеновской дифракции говорит о том, что сплав Zr1%Nb после технологического отжига характеризуется гексагональной плотноупакованной ячейкой. Также стоит отметить, что данный образец характеризуется повышенной текстурой в направлении (002). Это происходит за счет прокатки циркониевого листа, из которого вырезались образцы для данного эксперимента. Фазовый состав и параметры решетки исследуемых образцов представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Фазовый состав и параметры решетки для образцов сплава Zr1%Nb после насыщения водородом до различных концентраций

Концентрация водорода, масс. %	Фаза	Фазовый состав, масс. %	Параметры решетки, Å ± 0,0001	Объем элементарной ячейки Å <sup>3</sup> ± 0,009
0,002 (исходный)	Zr_ГПУ	100	a = 3,2359 c = 5,1461	139,998
0,008	Zr_ГПУ	100	a = 3,2363 c = 5,1466	140,046
0,015	Zr_ГПУ	100	a = 3,2371 c = 5,1469	140,123
0,064	Zr_ГПУ	98,6 ± 2	a = 3,2371 c = 5,1474	140,137
	δ-ZrH ОЦК	1,4 ± 2	-	-

Из представленных результатов видно, что с увеличением концентрации водорода, наблюдается рост элементарного объема ГЦК ячейки. На Рисунке 35 представлена зависимость относительного изменения элементарного объема кристаллической ячейки Zr\_ГПУ от концентрации водорода по экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа.

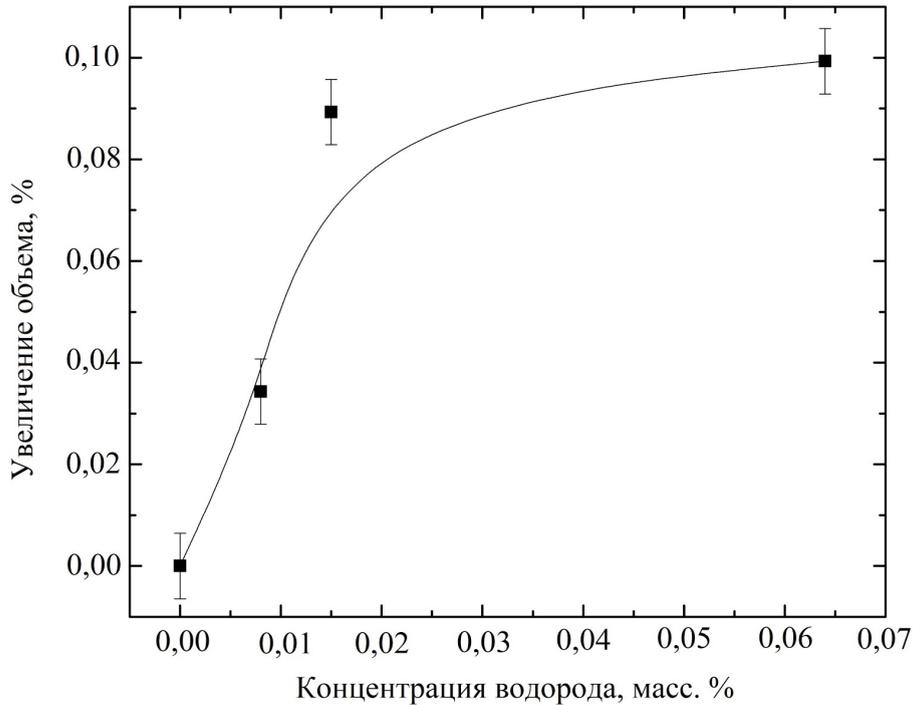


Рисунок 35. Зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки ГПУ Zr от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

Как видно из представленных данных, резкий рост объема элементарной ячейки наблюдается при небольших концентрациях водорода и достигает своего плато на уровне 0,015 масс. % водорода. Максимальное относительное изменение объема соответствует значению 0,1 %. Как было показано в разделе 3.1, данное увеличение объема элементарной ячейки не должно оказать значительного влияния на значение времени жизни позитронов. Наличие фазы  $\delta$ -гидрида циркония, характеризуемого ОЦК структурой, было обнаружено только в образце с максимальным значением концентрации водорода (0,064 масс. %), как показано на Рисунке 34. Массовая доля данной фазы в этом образце составила всего  $1,4 \pm 2$  масс. %.

#### 4.4. Экспериментальное исследование зависимости параметров аннигиляции позитронов от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

Спектры времени жизни позитронов и доплеровского уширения аннигиляционной линии для образцов Zr1%Nb до и после насыщения водородом представлены на Рисунке 36.

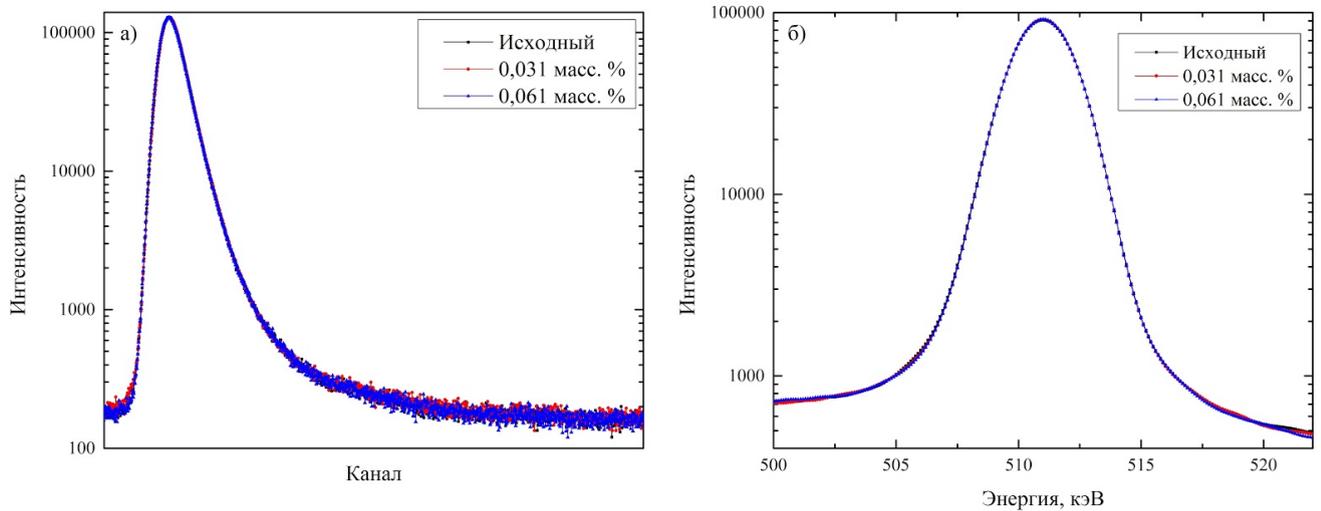


Рисунок 36. Спектры позитронной аннигиляции для образцов сплава Zr1%Nb до и после наводороживания: время жизни позитронов (а), доплеровское уширение аннигиляционной линии (б)

Внешний вид представленных спектров не позволяет определить отличия между образцами до и после насыщения водородом. Для определения влияния водорода на характеристики аннигиляции позитронов необходима математическая аппроксимация представленных данных. Спектры времени жизни были аппроксимированы мультиэкспоненциальной моделью. Обработка спектров доплеровского уширения производилась согласно методике, представленной в разделе 1.3.2. Для данных спектров в первую очередь были определены такие параметры позитронной аннигиляции, как среднее время жизни позитронов и параметры формы спектров доплеровского уширения аннигиляционной линии, как наиболее

робастные характеристики данных методов, не зависящие от модели, применяемой при обработке спектров.

Зависимость среднего времени жизни позитронов, а также S- и W-параметров спектров ДУАЛ от концентрации водорода в сплаве циркония Zr1%Nb, насыщенного водородом из газовой фазы при температуре 500 °С и давлении 2 атм, представлены на Рисунках 37 и 38, соответственно.

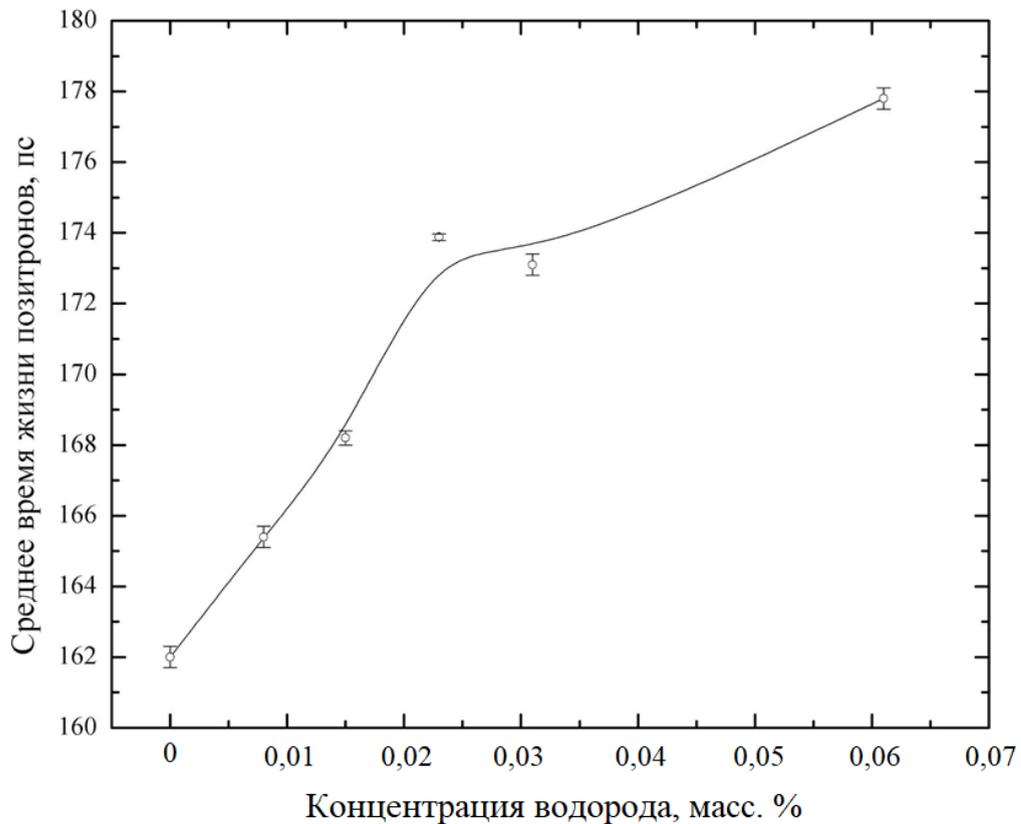


Рисунок 37. Зависимость среднего времени жизни позитронов от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

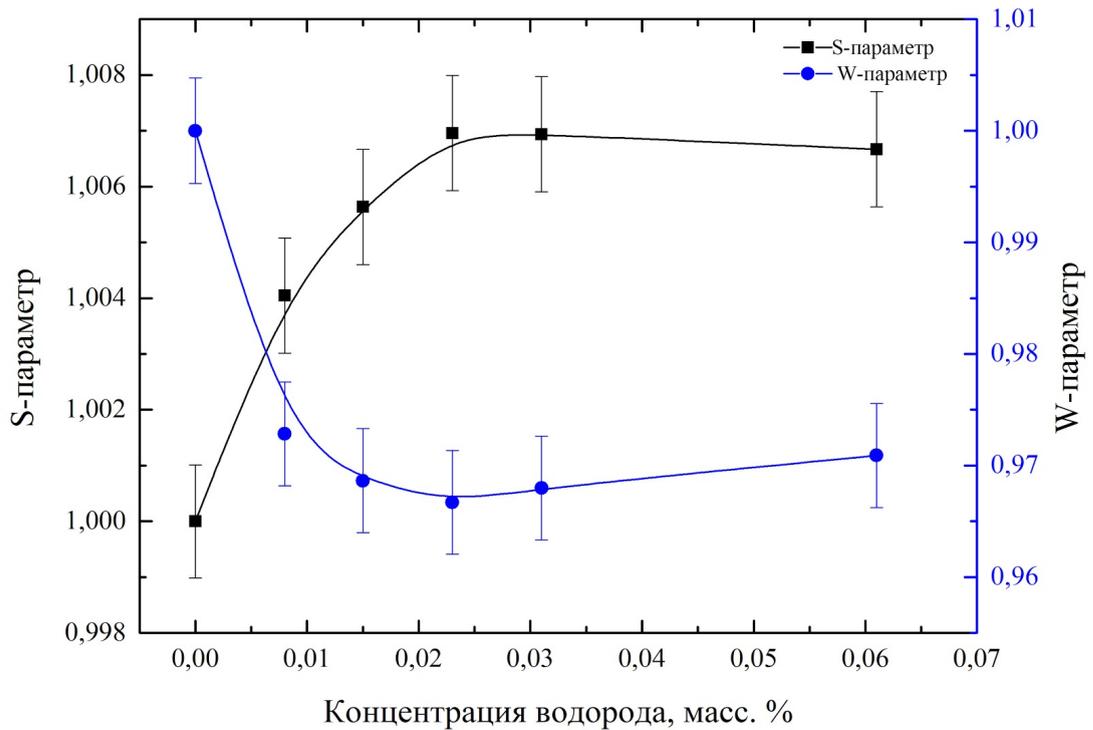


Рисунок 38. Зависимость параметров формы спектров ДУАЛ от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

Из полученной зависимости можно заметить, что увеличение концентрации водорода приводит к росту среднего времени жизни позитронов, вызванного развитием дефектной структуры внутри материала.

Из спектров ДУАЛ видно, что рост концентрации водорода приводит к росту значения S-параметра и снижению значения W-параметра. Эти зависимости коррелируют между собой и с зависимостью среднего времени жизни позитронов. Изменение параметров формы спектров ДУАЛ выходит на плато, что, вместе с растущим временем жизни позитронов говорит о вероятной смене преобладающего типа дефектов.

На Рисунке 39 изображена зависимость изменения электрического сопротивления образцов сплава Zr1%Nb от концентрации водорода. Можно отметить явную корреляцию с данными, полученными методами позитронной аннигиляции. Согласно исследованию, проведенному Pietrzak в

[94] известно, что рассеяние электронов проводимости происходит как на примесных атомах (в т.ч., на водороде), так и на дефектах. Таким образом, рост электрического сопротивления образцов циркониевого сплава Zr1%Nb также свидетельствует о таких изменениях, как развитие дефектной структуры и растворение водорода в междоузлиях решетки.

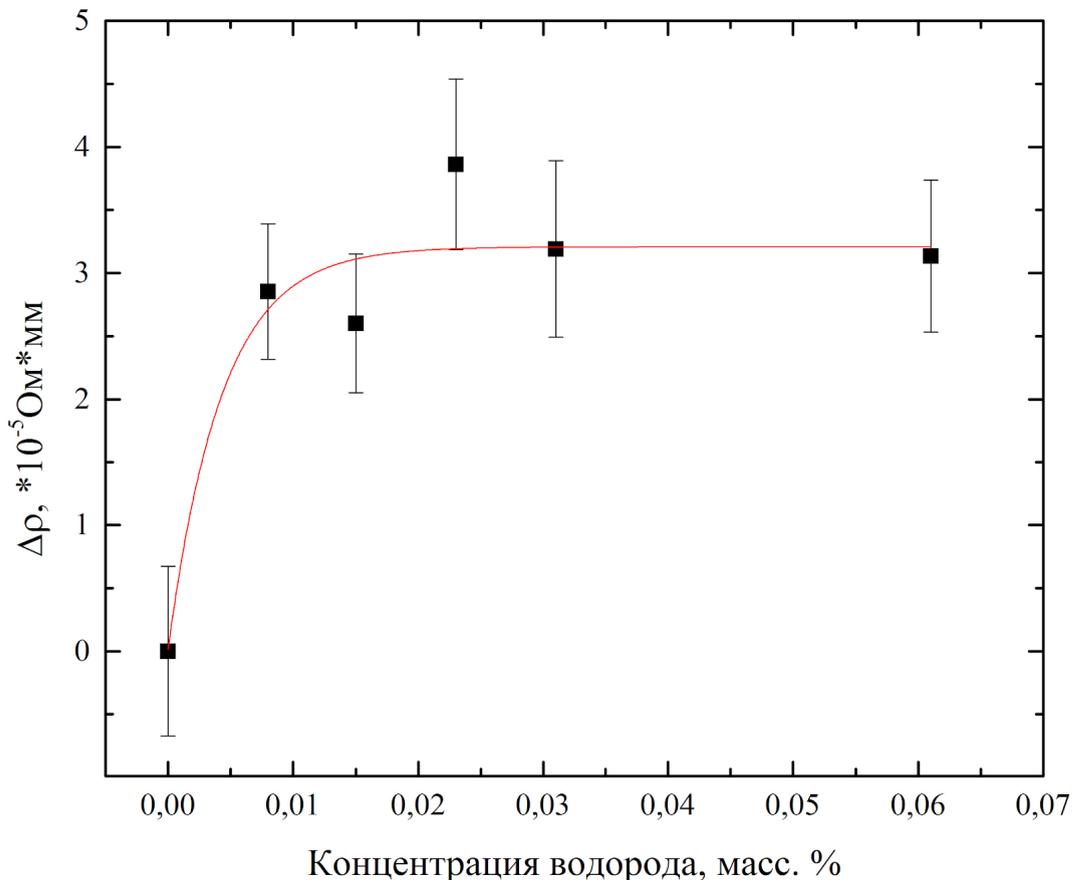


Рисунок 39. Зависимость изменения удельного электрического сопротивления сплава Zr1%Nb от концентрации растворенного водорода

С целью получения более детальной информации о природе воздействия водорода на дефектную структуру циркониевого сплава спектры времени жизни позитронов были проанализированы с применением мультиэкспоненциальной модели. После вычета фона и вклада источника (согласно значениям, описанным в разделе 2.3.2) каждый спектр

раскладывался на две экспоненциальные компоненты, характеризующиеся временем жизни ( $\tau$ ) и интенсивностью ( $I$ ).

Короткоживущая компонента ( $\tau_1$ ,  $I_1$ ) соответствует процессам аннигиляции позитронов из делокализованного состояния (в окрестности междоузлий), в то время как долгоживущая компонента ( $\tau_2$ ,  $I_2$ ) соответствует процессам аннигиляции позитронов из захваченного (в дефектах) состояния. Зависимости значений времени жизни позитронов  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и интенсивности  $I_2$ , соответствующей дефектной компоненте, от концентрации водорода представлены на Рисунке 40. Горизонтальными линиями на левой части рисунка отмечены времена жизни позитронов, захваченных вакансиями (из раздела 3.1) и дислокациями (из раздела 3.2).

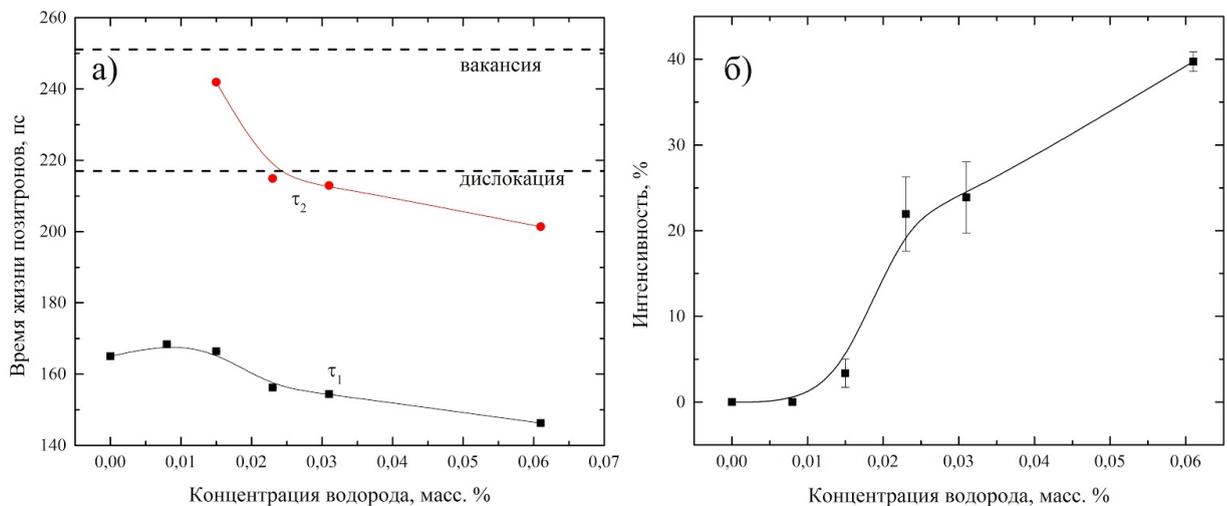


Рисунок 40. Зависимость значений времени жизни позитронов  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (а), а также интенсивности  $I_2$  (б) от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

Компонента “дефектной” составляющей не была выделена в исходном образце (до насыщения), а также в образце, насыщенном водородом до концентрации 0,008 масс. %. Это говорит о том, что концентрация дефектов в этих образцах не превышает порога чувствительности методов позитронной аннигиляции. Также стоит отметить, что значение  $\tau_1$  снижается с появлением и ростом интенсивности второй компоненты, связанной с дефектами. Это

снижение первой компоненты до величины ниже времени жизни в бездефектном материале (bulk lifetime,  $\tau_b$ ) происходит в силу математического следствия применения мультиэкспоненциальной модели и, вообще говоря, не всегда является свидетельством повышения электронной плотности в решетке циркония. Это влияние используемой модели необходимо учитывать для анализа “реального” времени жизни позитронов в бездефектной области, согласно формуле [111]:

$$\tau_1 = \frac{1}{(\lambda_b + K_d)},$$

где  $\lambda_b = 1/\tau_b$  - скорость аннигиляции делокализованного позитрона в бездефектной решетке,  $K_d$  - коэффициент захвата позитронов дефектами. При справедливости допущений модели захвата позитронов дефектами значение “реального” времени жизни позитронов в бездефектной решетке (free lifetime,  $\tau_f$ ) на любом уровне концентрации водорода может быть рассчитано согласно формуле:

$$\frac{1}{\tau_f} = \sum_{j=0}^N \frac{I_j}{\tau_j},$$

где  $\tau_j$  и  $I_j$  - значения времени жизни и интенсивности соответствующих экспоненциальных компонент, различимых в спектре времени жизни позитронов.

#### 4.4.1. Влияние водорода на характеристики бездефектных областей кристаллической решетки

Зависимость значения  $\tau_f$ , полученная из экспериментальных спектров, от концентрации водорода представлена на Рисунке 41.

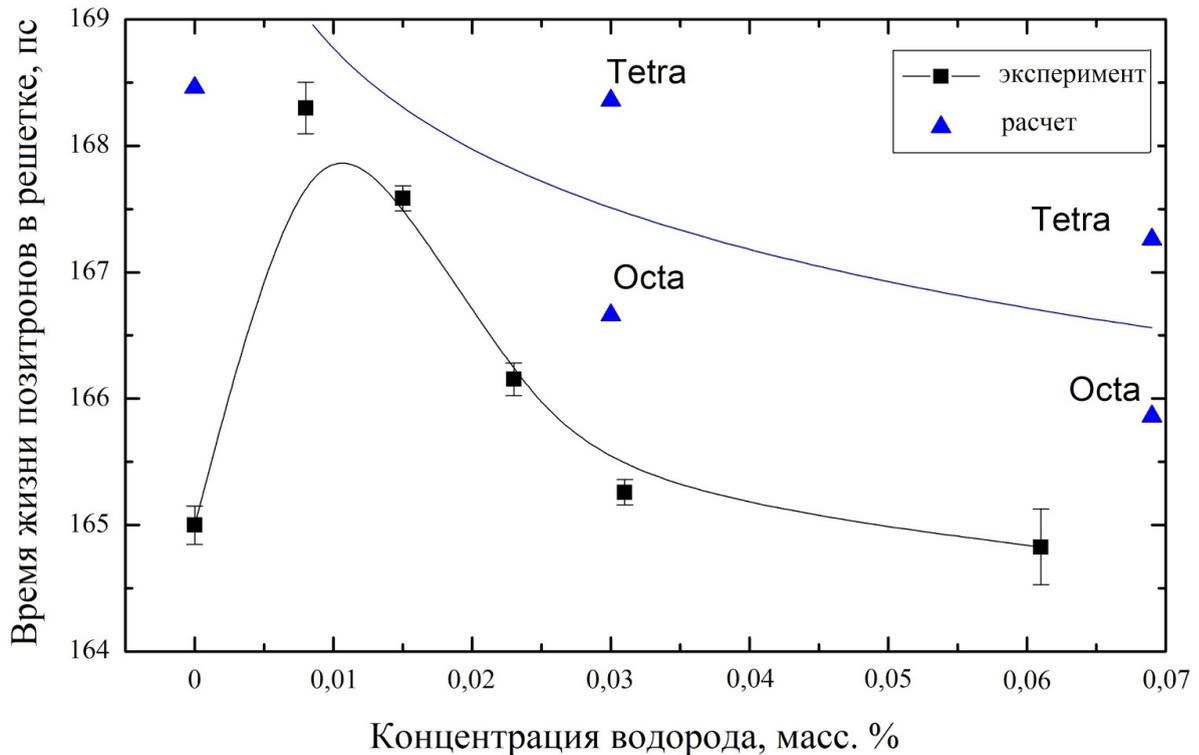


Рисунок 41. Зависимость времени жизни позитронов в решетке циркония, определенного экспериментально, а также из первых принципов, от концентрации водорода

Из представленной зависимости видно, что экспериментальное значение времени жизни позитронов в решетке циркония резко возрастает при концентрации водорода 0,008 масс. % (когда в образце отсутствуют регистрируемые дефекты) и затем плавно снижается. Как показано в работе [52], растворение водорода в кристаллической решетке увеличивает электронную плотность (т.о., уменьшает время жизни позитронов) между атомом водорода и ближайшим атомом циркония. Однако на больших расстояниях от места расположения водорода электронная плотность снижается (т.о., увеличивается время жизни позитронов). Данное снижение электронной плотности, по всей видимости, вызвано расширением кристаллической решетки. Данная зависимость также хорошо согласуется с

зависимостью расширения кристаллической решетки от концентрации водорода, представленной на Рисунке 35, согласно которой рост объема элементарной ячейки достигает своего плато при концентрации водорода 0,015 масс. %. Однако из произведенных в данной диссертации расчетов [158], представленных в разделе 3.1, и экспериментального значения времени жизни делокализованного позитрона, можно сделать вывод, что расширение кристаллической решетки должно составлять около 2,4%, в то время как согласно данным рентгеноструктурного анализа оно составляет 0,1 %. Это противоречие можно объяснить тем фактом, что водород, проникая в материал, не распределяется равномерно на уровне кристаллической решетки. То есть, в исследуемом образце есть области с повышенной концентрацией водорода и значительным расширением кристаллической решетки, а есть области с меньшей концентрацией водорода и с менее выраженным расширением или вовсе без него. В ходе эксперимента по рентгеновской дифракции исследование проводится по всей площади образца (в данном случае 20x20 мм) за одно измерение. Значения параметров решетки в этом случае являются “средними по образцу”. Таким образом, реальные значения параметров решетки расширенных областей превышают значения, полученные с помощью метода рентгеноструктурного анализа. Последние могут быть использованы только как относительные значения, но не абсолютные величины. Что касается поведения позитронов в кристаллической решетке, вероятность их аннигиляции в областях с расширенной решеткой (пониженной электронной плотностью) выше, так как концентрация отталкивающих центров в этих областях ниже. Это приводит к увеличению экспериментального значения времени жизни позитронов в решетке при низкой концентрации водорода. Когда содержание водорода достигает определенного уровня (0,015 масс. %), а область кристалла с пониженной электронной плотностью (расширенной решеткой) уже

достаточно велика, последующее растворение водорода в этой области не приводит к дальнейшему процессу расширения решетки и уменьшения электронной плотности. Водород встраивается в междоузлия уже расширенной решетки, тем самым, согласно произведенным расчетам, увеличивая локальную электронную плотность между водородом и ближайшими атомами циркония. Это приведет к уменьшению времени жизни позитрона, что и наблюдается из зависимости, представленной на Рисунке 41. С точки зрения расширения кристаллической решетки это приведет к достижению плато, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 35). Расчеты времени жизни позитронов в системе Zr-H из первых принципов показывают (Рисунок 41), что растворение водорода при относительно высоких концентрациях (0,03 и 0,069 масс. %) приводит к небольшому снижению времени жизни позитронов, что хорошо коррелирует с экспериментом.

#### 4.4.2. Влияние водорода на эволюцию дефектной структуры сплава Zr1%Nb

Вторая экспоненциальная компонента в спектрах времени жизни позитронов выделяется в тот момент, когда расширение кристаллической решетки выходит на плато (концентрация водорода 0,015 масс. %). Появление данной компоненты свидетельствует о процессе образования дефектов со свободным объемом.

##### 4.4.2.1. Определение типа водород-индуцированных дефектов в сплаве Zr1%Nb

Вторая экспоненциальная компонента при концентрации водорода 0,015 масс. % характеризуется временем жизни  $\tau_2=242$  пс и интенсивностью  $I_2 \approx 3\%$ . Значение 242 пс на 10 пс короче времени жизни позитрона для вакансии циркония [169]. По сравнению с результатами расчетов, представленными в

разделе 3.1, эта величина на 4 пс ниже расчетного времени жизни для водород-вакансионного комплекса с одним атомом водорода, расположенном в тетраэдрическом междоузлии T2 ( $Zr-Vac-H^{T2}$ ), (см. раздел 3.1, а также Рисунок 14 из раздела 2.4). Из литературных источников [180] известно, что в большинстве систем металл-водород зависимость времени жизни позитрона от числа атомов водорода (до 3-4 атомов), связанных с вакансией, является квазилинейной (см. Рисунок 42).

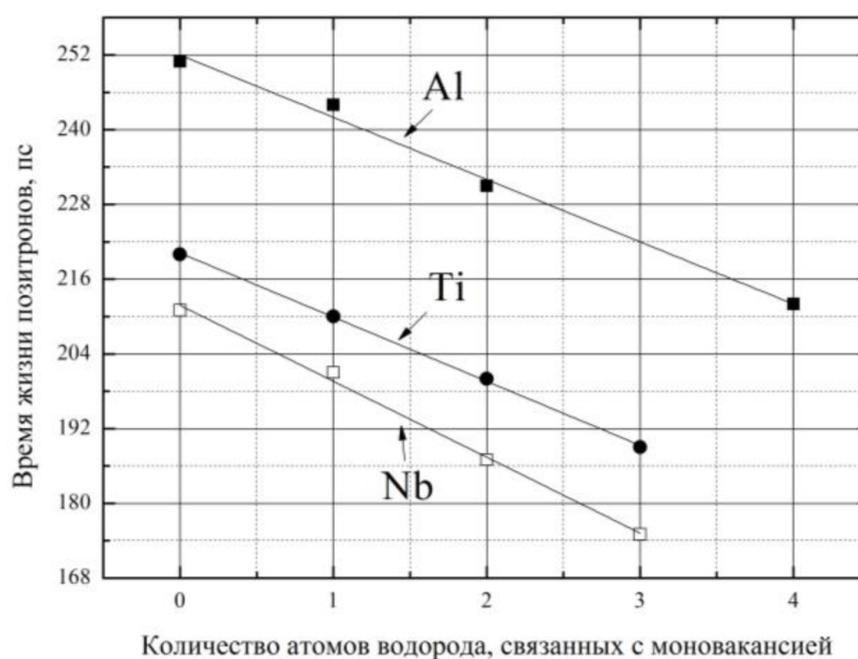


Рисунок 42. Зависимость времени жизни позитронов в вакансионных комплексах различных металлов от размера комплексов [13]

В связи с этим можно сделать вывод о том, что время жизни позитрона 242 пс происходит из суперпозиции времен жизни позитрона в двух состояниях: V-1H и V-2H. Это также хорошо согласуется с литературными данными [181–185], согласно которым наиболее энергетически выгодной конфигурацией водород-вакансионных комплексов является V-2H.

При содержании водорода 0,023 масс. %, время жизни второй компоненты снижается до значения 215 пс, что немного ниже, чем значение

времени жизни второй компоненты, обнаруженной в деформированном образце  $Zr1\%Nb$  (раздел 3.2). Это означает, что при данной концентрации водорода доминирующим типом дефектов, захватывающем позитроны, являются дислокации. Время жизни второй компоненты постепенно снижается с увеличением содержания водорода. Это указывает на рост электронной плотности в окрестности свободного объема данных дефектов. Из литературных данных известно [102,111], что дислокация сама по себе является неглубокой ловушкой для позитрона (shallow trap). Данный тип дефектов не характеризуется значительным свободным объемом и значительным снижением электронной плотности. Соответственно, время жизни позитронов в чистой дислокации [186,187] очень близко к времени жизни позитрона в бездефектной решетке [20]. Если же с линией дислокации связана вакансия (обладающая значительным свободным объемом), то позитрон, слабо локализованный в дислокации, диффундирует вдоль ее линии и, в конечном счете, локализуется в вакансии, связанной с линией дислокации упругими силами [187–189]. Измеренное значение времени жизни позитрона, захваченного этим дефектом, располагается между временем жизни позитрона в бездефектной решетке и временем жизни позитрона в вакансии циркония. Это происходит за счет того, что позитрон аннигилирует в вакансии, связанной с дислокацией. Свободный объем данной вакансии “сжат” компрессионным упругим полем, вызванным дислокацией. Именно это значение времени жизни называют временем жизни позитронов в дислокациях. Поглощенный водород притягивается к вакансиям, связанными с дислокационными линиями. Как следствие, электронная плотность в этих вакансиях становится выше. Это приводит к уменьшению времени жизни второй экспоненциальной компоненты  $\tau_2$ , соответствующей аннигиляции позитронов, захваченных дефектом типа “дислокация – вакансия – водород”. Из зависимости интенсивности второй компоненты  $I_2$  от концентрации

водорода можно заключить, что с ростом содержания водорода концентрация дефектов также растет.

Другим инструментом оценки преобладающего типа дефектов в материале является анализ зависимости R-параметра ( $\Delta S/\Delta W$ ) от концентрации водорода. Данный параметр может быть оценен из графика зависимости  $S(W)$  как тангенс угла наклона прямой [111]. График зависимости данного параметра от концентрации водорода для образцов сплава Zr1%Nb, где были обнаружены дефекты (исходя из данных времени жизни) представлен на Рисунке 43.

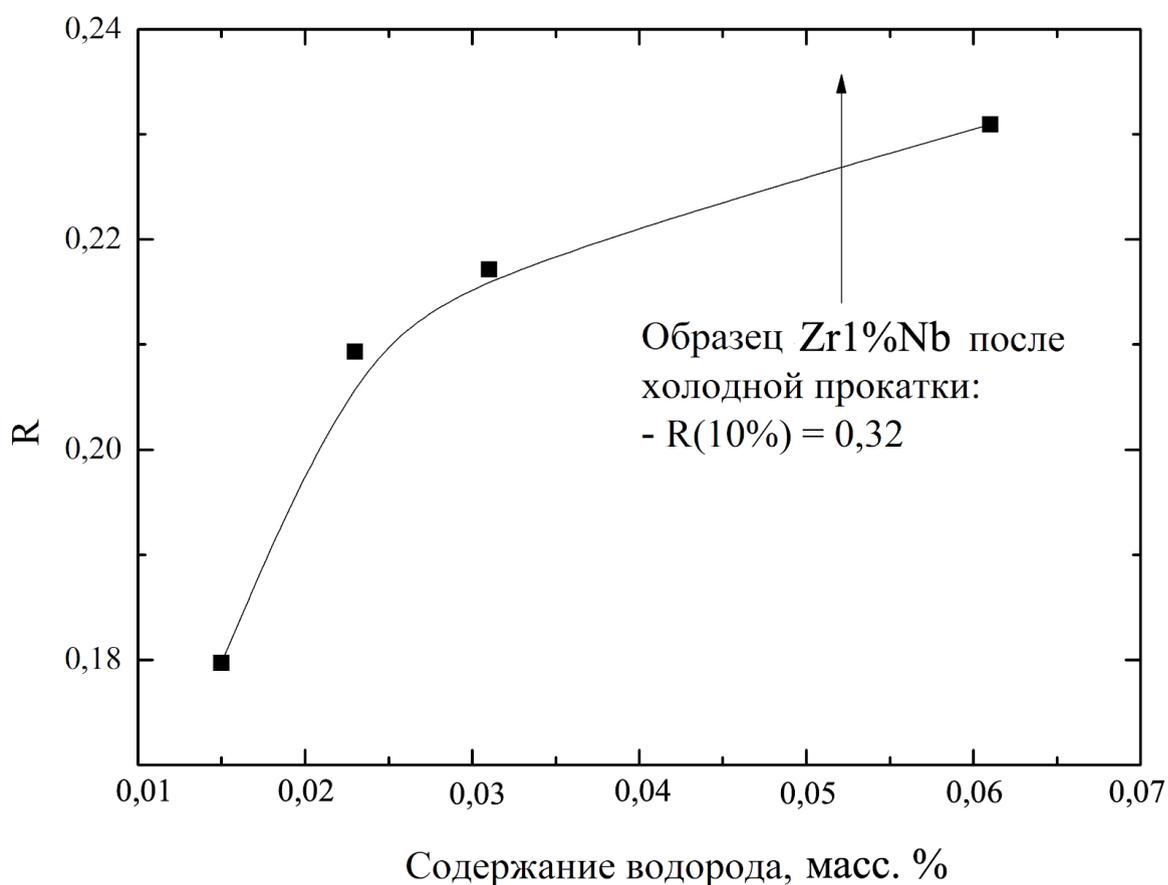


Рисунок 43. Зависимость R-параметра от концентрации водорода в образцах сплава Zr1%Nb

Значение R-параметра зависит от типа дефектов, присутствующих в материале. Видно, что тип дефекта изменяется с увеличением концентрации

водорода и становится ближе к значению R-параметра, характерного для деформированных образцов сплава Zr1%Nb. Это подтверждает предположение о том, что вклад позитронов, захваченных дислокациями, становится все более доминирующим.

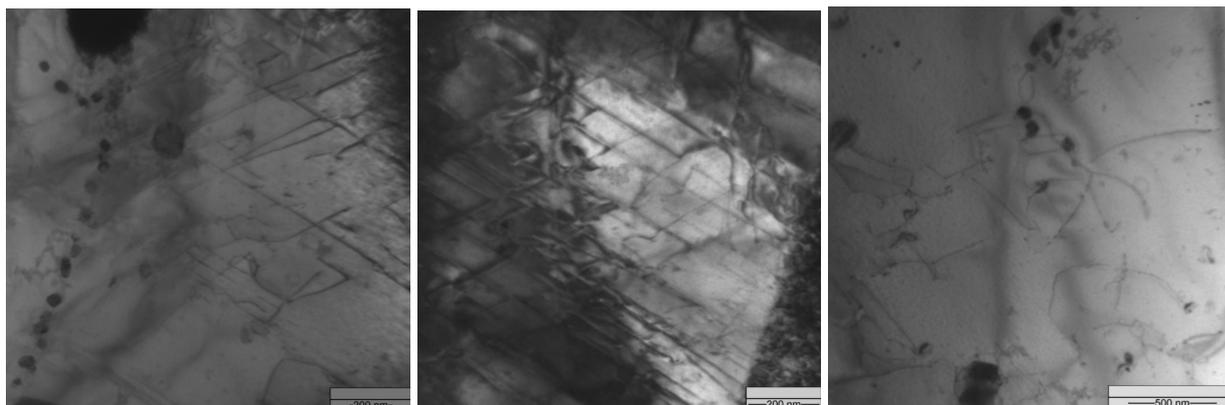


Рисунок 44. ПЭМ изображения образцов сплава Zr1%Nb, насыщенного водородом до концентрации 0,061 масс. %

Микрофотографии, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе, образца, насыщенного водородом до концентрации 0,061 масс. %, показаны на Рисунке 44. Очевидно, что поглощение водорода привело к появлению значительного количества дислокаций.

#### 4.4.2.2. Определение концентрации водород-индуцированных дефектов в сплаве Zr1%Nb

Для оценки концентрации дефектов вакансионного типа можно воспользоваться формулами (26) и (27). Однако, поскольку коэффициент захвата позитронов вакансиями циркония не был определен, в данной работе использован диапазон значений коэффициентов захвата позитронов вакансиями в большинстве металлических материалов  $\mu_d = 10^{14} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$  [190–194]. Известно также, что значение коэффициента захвата в комплексах типа “вакансия-водород” меньше значения для вакансий. При этом степень различия тем выше, чем больше атомов водорода связано с дефектом. Однако,

как было показано в работе [13], значение данного коэффициента для дефектов типа V-1H и V-2H снижается относительно вакансии на 19 и 34 %, соответственно. Данным различием можно пренебречь с учетом величины разброса принимаемого в данной работе значения коэффициента захвата позитронов вакансиями циркония. Таким образом, концентрация водород-вакансионных комплексов в образцах, насыщенных водородом до концентрации 0,015 масс. %, составляет величину порядка  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  вакансий/атом, что значительно превышает концентрацию равновесных вакансий в цирконии при комнатной температуре.

Как было показано в разделе 1.2.2, растворение водорода в решетке металла снижает энергию образования вакансий, что должно способствовать увеличению концентрации вакансий и водород-вакансионных комплексов при комнатной температуре. Концентрация водород-вакансионных комплексов, полученная в данном эксперименте, соответствует энергии образования вакансий  $H_V = 0,41$  -  $0,47$  эВ, рассчитанной согласно термодинамическому выражению [102]:

$$C_d = e^{\left(\frac{S_V}{k}\right)} \cdot e^{\left(-\frac{H_V}{kT}\right)},$$

где  $S_V$  - энтропия образования вакансий в цирконии ( $\sim 1,6k$ ),  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура.

Полученное значение энергии образования вакансионных комплексов меньше энергии образования вакансии Zr (1,5 - 2,3 эВ [52,195–198]) в 3 - 5 раз. Однако, как было показано в работе [52], растворение водорода в решетке циркония снижает энергию образования вакансий на 7 - 14 %. Исходя из этого, можно заключить, что формирование водород-индуцированных вакансий в сплаве Zr1%Nb не может быть вызвано исключительно термодинамическим фактором (снижение энергии образования вакансии). Водород-вакансионная структура является неравновесной. В качестве предположения можно обозначить вероятную причину образования данных

комплексов, связанную с микронапряжениями, возникающими в кристаллической решетке циркония при растворении в ней атомов водорода и формировании гидридной фазы. Однако концентрация образующейся гидридной фазы настолько мала, что находится много ниже предела чувствительности таких методов, как рентгеноструктурный анализ.

Для оценки концентрации дислокаций в данной работе был использован коэффициент захвата позитронов дефектами, определенный в разделе 3.2, и характеристики времени жизни позитронов в насыщенных водородом образцах. Расчет концентраций дефектов показал, что насыщение водородом образцов сплава Zr1%Nb до концентраций 0,023, 0,031 и 0,061 масс. % приводит к образованию линейных дефектов типа “дислокация” и “дислокация-водород”, плотность которых составляет  $(4,57, 5,07 \text{ и } 8,88) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ , соответственно.

#### 4.5. Выводы

Результаты комплексного исследования взаимодействия водорода с сплавом Zr1%Nb позволяют сделать вывод о том, что насыщение водородом вызывает как образование и эволюцию водород-индуцированных дефектов, так и изменения в кристаллической решетке циркониевой матрицы.

1. Технологический отжиг (580 °С в течение 4 часов в вакууме) циркониевого сплава из листов в состоянии поставки формирует рекристаллизованную структуру с концентрацией объемных дефектов ниже предела чувствительности методом позитронной аннигиляции [199,200].

2. Насыщение водородом образцов сплава Zr1%Nb из газовой фазы при температуре 500 °С и давлении 2 атм создает систему металл-водород с равномерным распределением водорода по глубине образца [201] за исключением приповерхностного слоя толщиной 50 нм.

3. Насыщение водородом приводит к расширению областей кристаллической решетки (достигающему значения 2,4 %), растущему с ростом концентрации водорода и выходящему на плато в области концентрации водорода 0,015 масс. %. Дальнейшее растворение водорода в решетке циркония (вплоть до концентрации 0,061 масс. %) происходит без заметного расширения кристаллической решетки [158].

4. Исследование влияния водорода на дефектную структуру сплава Zr1%Nb [202–204]:

- 4.1. Наводороживание до концентрации водорода 0,015 масс. % приводит к началу водород-индуцированного дефектообразования в виде формирования термодинамически неравновесных водород-вакансионных комплексов [205] типа V-H и V-2H с расположением атома водорода в области тетраэдрического междоузлия вакансии. Концентрация данных дефектов составляет  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  дефектов на атом.
- 4.2. При насыщении водородом в диапазоне концентраций 0,023 - 0,061 масс. % доминирующим типом дефектов являются дислокации, индуцированные процессом гидридообразования. Плотность данных дефектов растет с ростом концентрации водородом в диапазоне значений  $(4,57 - 8,88) \cdot 10^{-8}$  см<sup>-2</sup>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые было проведено комплексное исследование эволюции дефектной структуры сплава  $Zr1\%Nb$  (марка Э110) в зависимости от содержания водорода с применением метода аннигиляции позитронов. Анализ литературных данных показал, что насыщение водородом металлических материалов приводит к формированию таких типов водород-индуцированных дефектов, как вакансии, дислокации, вакансионные кластеры, комплексы типа “вакансия-водород” и “кластер водород”. При этом процесс дефектообразования сопровождается такими изменениями в кристаллической структуре, как растворение водорода в междоузлиях решетки, расширение ее объема, образование гидридных фаз.

В ходе проделанного исследования было впервые определено количественное влияние водорода на характеристики аннигиляции позитронов в решетке и дефектных структурах сплава  $Zr1\%Nb$ . В частности, показано, что:

- увеличение объема кристаллической решетки циркония приводит к росту времени жизни позитронов по линейному закону с коэффициентом  $1,33 \text{ пс} / \%$ ;
- растворение водорода с локализацией в решетке, а также в окрестности вакансии циркония приводит к снижению времени жизни позитронов на  $1,2 - 2,5 \text{ пс}$  и  $7,4 \text{ пс}$ , соответственно;
- время жизни, а также коэффициент захвата позитронов в дислокациях циркония составляет  $217 \text{ пс}$  и  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ , соответственно.

При этом в диссертационной работе продемонстрировано, что аннигиляция позитронов в сплаве  $Zr1\%Nb$  происходит в циркониевой матрице и влиянием ниобия на параметры аннигиляции можно пренебречь.

Результаты проведенного исследования показывают, что процесс эволюции дефектной структуры сплава Zr1%Nb под воздействием водорода можно разделить на несколько этапов в зависимости от достигнутой концентрации водорода:

- до 0,008 масс. % водорода – структурные дефекты не образуются; водород растворяется в междоузлиях циркониевой матрицы, оказывая влияние на расширение кристаллической решетки;
- до 0,015 масс. % водорода – сопровождается образованием дефектов типа V-H и V-2H (с локализацией водорода преимущественно в тетраэдрическом междоузлии) с концентрацией  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  ат<sup>-1</sup> и расширением кристаллической решетки вплоть до ~2,4%;
- в диапазоне концентраций 0,023 - 0,061 масс. % водорода происходит образование дислокаций, плотность которых растет с ростом концентрации в диапазоне  $(4,57 - 8,88) \cdot 10^{-8}$  см<sup>-2</sup>.

Результаты исследования эволюции дефектной структуры сплава Zr1%Nb, полученные с применением метода ЭПА, хорошо согласуются с данными структурных методов анализа, использованных в диссертационном исследовании, и не противоречат имеющимся литературными данными.

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю, доктору технических наук, профессору Лидеру Андрею Марковичу, а также сотрудникам отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета за содействие в проведении экспериментов и обсуждении результатов. Автор считает своим долгом выразить благодарность Святкину Л.А. за консультации при проведении расчетов поведения позитронов в исследуемых системах. Также автор благодарит сотрудника Института физики прочности и материаловедения СО РАН, Толмачева А.И. за проведение механической деформации методом холодной прокатки исследуемых в данной работе образцов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zieliński A., Sobieszczyk S. Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2011. Т. 36, № 14. С. 8619–8629.
2. Шмаков А.А., Смирнов Е.А., Брухертзойфер Х. Распределение и диффузия водорода в окисленных сплавах на основе циркония // *Атомная Энергия*. 1998. Т. 85, № 3. С. 253–255.
3. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. Москва: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
4. Шмаков А.А. Абсорбция водорода оболочками ТВЭЛов легководных реакторов // *Научная Сессия МИФИ*. 1999. Т. 13. С. 129–131.
5. Gelezunas V.L., Conn P.K., Price R.H. The Diffusion Coefficients for Hydrogen in  $\beta$ -Zirconium // *J. Electrochem. Soc.* 1963. Т. 110, № 7. С. 799.
6. Kim S.S., Kwon S.C., Suk Kim Y. The effect of texture variation on delayed hydride cracking behavior of Zr–2.5%Nb plate // *J. Nucl. Mater.* 1999. Т. 273, № 1. С. 52–59.
7. Beachem C.D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”) // *Metall. Mater. Trans. B*. 1972. Т. 3, № 2. С. 441–455.
8. Hydrogen in Metals I / под ред. Alefeld G., Völkl J. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978. Т. 28.
9. Hautajarvi P. и др. Vacancy recovery and vacancy-hydrogen interaction in niobium and tantalum studied by positrons // *Phys. Rev. B*. 1985. Т. 32, № 7. С. 4326–4331.
10. Linderoth S., Shishkin A.V. Hydrogen interactions with defects in Fe // *Philos. Mag. A*. 1987. Т. 55, № 3. С. 291–300.
11. Hansen H.E. и др. Positron studies of hydrogen-defect interactions in

proton irradiated molybdenum // *Appl. Phys. Solids Surf.* 1985. Т. 36, № 2. С. 81–92.

12. Арефьев К.П. и др. Аннигиляция позитронов в насыщенном водородом титане // *Физика Твёрдого Тела.* 2003. Т. 45, № 1. С. 3–7.

13. Лаптев Р.С. Разработка метода аннигиляции позитронов для контроля дефектной структуры в системах металл-водород: диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Томск: Томский политехнический университет, 2014. 129 с.

14. Čížek J. и др. Hydrogen-induced defects in niobium studied by positron annihilation spectroscopy // *J. Alloys Compd.* 2005. Т. 404–406. С. 580–583.

15. Čížek J. и др. Hydrogen-induced defects in bulk niobium // *Phys. Rev. B.* 2004. Т. 69, № 22. С. 224106.

16. Čížek J. и др. Hydrogen Interaction with Vacancies in Electron Irradiated Niobium // *Acta Phys. Pol. A.* 2008. Т. 113, № 5. С. 1293–1299.

17. Melikhova O. и др. Effect of hydrogen on generation of lattice defects in shock-loaded Pd // *J. Alloys Compd.* 2015. Т. 645. С. S472–S475.

18. Čížek J., Melikhova O., Procházka I. Hydrogen-induced defects and multiplication of dislocations in Palladium // *J. Alloys Compd.* 2015. Т. 645. С. S312–S315.

19. Cizek J. и др. Positron annihilation study of hydrogen trapping at open-volume defects: Comparison of nanocrystalline and epitaxial Nb thin films // *J. Alloys Compd.* 2007. Т. 446–447. С. 484–488.

20. Campillo Robles J.M., Plazaola F. Collection of Data on Positron Lifetimes and Vacancy Formation Energies of the Elements of the Periodic Table // *Defect Diffus. Forum.* 2003. Т. 213–215. С. 141–0.

21. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties.* Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

22. Рощина Т.М. Адсорбционные явления и поверхность // Соровский образовательный журнал. № 2. С. 89–98.
23. Dornheim M. Thermodynamics of Metal Hydrides: Tailoring Reaction Enthalpies of Hydrogen Storage Materials // Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases / под ред. Moreno Piraján J.C. InTech, 2011.
24. Züttel A. и др. Hydrogen: the future energy carrier // Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 2010. Т. 368, № 1923. С. 3329–3342.
25. Züttel A. Materials for hydrogen storage // Mater. Today. 2003. Т. 6, № 9. С. 24–33.
26. Nordlander P., Norskov J.K., Besenbacher F. Trends in hydrogen heats of solution and vacancy trapping energies in transition metals // J. Phys. F Met. Phys. 1986. Т. 16, № 9. С. 1161–1171.
27. Yamamoto M. и др. Adsorption potential of hydrogen atom on zirconium // J. Phys. Chem. 1992. Т. 96, № 8. С. 3409–3412.
28. Dergachev Yu.M. A model of hydrogen absorption by metals // Inorg. Mater. 2009. Т. 45, № 8. С. 863–866.
29. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. Металлургия редких металлов (учебное пособие для вузов). Металлургия. Москва, 1973. 608 с.
30. Gulbransen E.A., Andrew K.F. Solubility and Decomposition Pressures of Hydrogen in Alpha-Zirconium // JOM. 1955. Т. 7, № 1. С. 136–144.
31. Steuwer A. и др. Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides // Acta Mater. 2009. Т. 57, № 1. С. 145–152.
32. Tulk E., Kerr M., Daymond M.R. Study on the effects of matrix yield strength on hydride phase stability in Zircaloy-2 and Zr 2.5wt% Nb // J. Nucl. Mater. 2012. Т. 425, № 1–3. С. 93–104.
33. Zuzek E. On equilibrium in the Zr-H system // Surf. Coat. Technol. 1986. Т. 28, № 3–4. С. 323–338.
34. Zuzek E. и др. The H-Zr (hydrogen-zirconium) system // Bull. Alloy

Phase Diagr. 1990. T. 11, № 4. С. 385–395.

35. Motta A.T., Chen L.-Q. Hydride Formation in Zirconium Alloys // JOM. 2012. T. 64, № 12. С. 1403–1408.

36. Kearns J.J. Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 // J. Nucl. Mater. 1967. T. 22, № 3. С. 292–303.

37. Sawatzky A., Wilkins B.J.S. Hydrogen solubility in zirconium alloys determined by thermal diffusion // J. Nucl. Mater. 1967. T. 22, № 3. С. 304–310.

38. Erickson W.H., Hardie D. The influence of alloying elements on the terminal solubility of hydrogen in  $\alpha$ -zirconium // J. Nucl. Mater. 1964. T. 13, № 2. С. 254–262.

39. Une K., Ishimoto S. Dissolution and precipitation behavior of hydrides in Zircaloy-2 and high Fe Zircaloy // J. Nucl. Mater. 2003. T. 322, № 1. С. 66–72.

40. Ensor B. и др. The role of hydrogen in zirconium alloy corrosion // J. Nucl. Mater. 2017. T. 496. С. 301–312.

41. Семенов К.Н., Клямкин С.Н. Химические аспекты проблемы «металлического» водорода // Вестник Московского Университета Серия 2 Химия. 2000. T. 41, № 2. С. 142–143.

42. Kul'kova S.E., Muryzhnikova O.N., Naumov I.I. Electronic structure and lattice stability in the dihydrides of titanium, zirconium, and hafnium // Phys. Solid State. 1999. T. 41, № 11. С. 1763–1770.

43. Гольдшмидт Х.Дж. Сплавы внедрения. Москва: Мир, 1971. 424 с.

44. Савин В.И. и др. Аннигиляция позитронов в некоторых гидридах переходных металлов // Физика Твёрдого Тела. 1972. T. 14, № 11. С. 3320–3323.

45. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл–водород: Учебное пособие. Томск:

Издательство Томского политехнического университета, 2008. 286 с.

46. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

47. Somenkov V.A., Shil'stein S.S. Phase transitions of hydrogen in metals // Prog. Mater. Sci. 1980. T. 24. С. 267–335.

48. Yartys' V.A., Burnasheva V.V., Semenenko K.N. Structural Chemistry of Hydrides of Intermetallic Compounds // Russ. Chem. Rev. 1983. T. 52, № 4. С. 299–317.

49. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии Часть 2. Состояние и динамика водорода в цирконии. // Вопросы Атомной Науки И Техники Серия «Физика Радиационных Повреждений И Радиационное Материаловедение». 2013. Т. 5, № 87.

50. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. Determination of the hydrogen site occupation in the  $\alpha$  phase of zirconium hydride and in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of titanium hydride by inelastic neutron scattering // J. Phys. F Met. Phys. 1982. T. 12, № 1. С. 15–24.

51. Blanter M.S. и др. Strain-induced interaction of hydrogen atoms with dissolved atoms in IVA group metals // J. Alloys Compd. 2002. T. 345, № 1–2. С. 1–9.

52. Svyatkin L.A., Koroteev Yu.M., Chernov I.P. Mutual influence of hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -zirconium on the energy of their interaction with metal // Phys. Solid State. 2018. T. 60, № 1. С. 10–19.

53. Westlake D.G. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations // J. Common Met. 1983. T. 90, № 2. С. 251–273.

54. Westlake D.G. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  and  $\text{LaNi}_4\text{Mn}$  // J. Common Met. 1983. T. 91, № 2. С. 275–292.

55. Switendick A.C. Band Structure Calculations for Metal Hydrogen Systems\* // *Z. Für Phys. Chem.* 1979. T. 117, № 117. С. 89–112.
56. MacEwen S.R. и др. Dilation of h.c.p. zirconium by interstitial deuterium // *Acta Metall.* 1985. T. 33, № 5. С. 753–757.
57. Kohn E., Wright M.G. Axial strains in fuel cladding associated with creep and fast neutron irradiation // *J. Nucl. Mater.* 1981. T. 98, № 3. С. 247–258.
58. Singh N., Avasthi D., Tripathi A. Electron structure and activation energy of hydrogen in  $\alpha$ -Zr using nonlinear response theory // *Bull. Mater. Sci.* 1997. T. 20, № 3. С. 349–358.
59. Huot J. Hydrogen in metals // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage.* 2002. T. 61. С. 109–143.
60. Mikheeva V.I., Kost M.E. The hydrides of the rare-earth metals // *Russ. Chem. Rev.* 1960. T. 29, № 1. С. 28–37.
61. Darby M.I., Read M.N., Taylor K.N.R. Band Structures of Zirconium Hydrides // *Phys. Status Solidi B.* 1980. T. 102, № 1. С. 413–421.
62. Uno M. и др. Thermophysical properties of zirconium hydride and deuteride // *J. Alloys Compd.* 2004. T. 366, № 1–2. С. 101–106.
63. Yamanaka S. и др. Characteristics of zirconium hydride and deuteride // *J. Alloys Compd.* 2002. T. 330–332. С. 99–104.
64. Veal B.W., Lam D.J., Westlake D.G. X-ray photoemission spectroscopy study of zirconium hydride // *Phys. Rev. B.* 1979. T. 19, № 6. С. 2856–2863.
65. Wolf W., Herzig P. First-principles investigations of transition metal dihydrides, TH<sub>2</sub>: T = Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb; energetics and chemical bonding // *J. Phys. Condens. Matter.* 2000. T. 12, № 21. С. 4535–4551.
66. Hon J.F. Nuclear Magnetic Resonance Study of the Diffusion of Hydrogen in Zirconium Hydride // *J. Chem. Phys.* 1962. T. 36, № 3. С. 759–763.
67. Majer G., Renz W., Barnes R.G. The mechanism of hydrogen

diffusion in zirconium dihydrides // *J. Phys. Condens. Matter*. 1994. Т. 6, № 15. С. 2935–2942.

68. Fujita S. Kinetic Theory of the Hydrogen Diffusion in Metals // *Phys. Status Solidi B*. 1987. Т. 143, № 2. С. 443–451.

69. Kearns J.J. Dissolution kinetics of hydride platelets in zircaloy-4 // *J. Nucl. Mater.* 1968. Т. 27, № 1. С. 64–72.

70. Андриевский Р.А., Бойко Е.Б., Солодинин А.М. Авторадиографическое изучение самодиффузии водорода в гидриде циркония // *Физика Металлов И Металловедение*. 1979. Т. 48, № 2. С. 348–351.

71. Андриевский Р.А. Материаловедение гидридов. Металлургия, 1986. 130 с.

72. Korn C., Goren S.D. NMR study of hydrogen diffusion in zirconium hydride // *Phys. Rev. B*. 1986. Т. 33, № 1. С. 68–78.

73. Zhang C.-S., Li B., Norton P.R. The study of hydrogen segregation on Zr(0001) and Zr(1010) surfaces by static secondary ion mass spectroscopy, work function, Auger electron spectroscopy and nuclear reaction analysis // *J. Alloys Compd.* 1995. Т. 231, № 1–2. С. 354–363.

74. Pundt A., Kirchheim R. HYDROGEN IN METALS: Microstructural Aspects // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2006. Т. 36, № 1. С. 555–608.

75. Čížek J. и др. Evolution of defects in copper deformed by high-pressure torsion // *Acta Mater.* 2011. Т. 59, № 6. С. 2322–2329.

76. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review // *J. Alloys Compd.* 2003. Т. 356–357. С. 263–269.

77. Nørskov J.K. Covalent effects in the effective-medium theory of chemical binding: Hydrogen heats of solution in the 3 d metals // *Phys. Rev. B*. 1982. Т. 26, № 6. С. 2875–2885.

78. Nørskov J.K. и др. Interaction of Hydrogen with Defects in Metals:

Interplay between Theory and Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 1982. T. 49, № 19. C. 1420–1423.

79. Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E. Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe // *J. Appl. Phys.* 1979. T. 50, № 9. C. 5710–5719.

80. Picraux S.T. Defect trapping of gas atoms in metals // *Nucl. Instrum. Methods.* 1981. T. 182–183. C. 413–437.

81. Besenbacher F. и др. Multiple hydrogen occupancy of vacancies in Fe // *J. Appl. Phys.* 1987. T. 61, № 5. C. 1788–1794.

82. Nordlander P. и др. Multiple deuterium occupancy of vacancies in Pd and related metals // *Phys. Rev. B.* 1989. T. 40, № 3. C. 1990–1992.

83. Lu G., Kaxiras E. Hydrogen Embrittlement of Aluminum: The Crucial Role of Vacancies // *Phys. Rev. Lett.* 2005. T. 94, № 15. C. 155501.

84. Ismer L. и др. Interactions between hydrogen impurities and vacancies in Mg and Al: A comparative analysis based on density functional theory // *Phys. Rev. B.* 2009. T. 80, № 18. C. 184110.

85. You Y.-W. и др. Dissolving, trapping and detrapping mechanisms of hydrogen in bcc and fcc transition metals // *AIP Adv.* 2013. T. 3, № 1. C. 012118.

86. Xing W. и др. Unified mechanism for hydrogen trapping at metal vacancies // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. T. 39, № 21. C. 11321–11327.

87. Kirchheim R. Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background // *Acta Mater.* 2007. T. 55, № 15. C. 5129–5138.

88. Kirchheim R. On the solute-defect interaction in the framework of a defectant concept // *Int. J. Mater. Res.* 2009. T. 100, № 4. C. 483–487.

89. Clarebrough L.M., Humble P., Loretto M.H. Voids in quenched copper, silver and gold // *Acta Metall.* 1967. T. 15, № 6. C. 1007–1023.

90. Johnston I.A., Dobson P.S., Smallman R.E. The Heterogeneous Nucleation of Tetrahedra in Quenched Gold // *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*

1970. T. 315, № 1521. C. 231–238.

91. Kumnick A.J., Johnson H.H. Hydrogen transport through annealed and deformed armco iron // Metall. Trans. 1974. T. 5, № 5. C. 1199–1206.

92. Tien J. и др. Hydrogen transport by dislocations // Metall. Trans. A. 1976. T. 7, № 6. C. 821–829.

93. Johnson H.H., Hirth J.P. Internal hydrogen supersaturation produced by dislocation transport // Metall. Trans. A. 1976. T. 7, № 10. C. 1543–1548.

94. Pietrzak R., Szatanik R. The influence of hydrogen concentration on positron lifetime and electrical resistivity in vanadium-hydrogen systems // Nukleonika. 2010. T. 55, № 1. C. 35–39.

95. Chen Y.Q. и др. Positron annihilation study on interaction between hydrogen and defects in AISI 304 stainless steel // Radiat. Phys. Chem. 2007. T. 76, № 2. C. 308–312.

96. Cao B. и др. Characterization of hydrogen-induced defects in iron by positron annihilation // Philos. Mag. A. 1993. T. 67, № 5. C. 1177–1186.

97. Wu Y.C. и др. Positron annihilation study on hydrogen damage in iron of high purity // Scr. Metall. Mater. 1991. T. 25, № 6. C. 1431–1434.

98. Wu Y.C., Teng M.K., Hsia Y. Positron annihilation study on hydrogen-induced plastic deformation in high-purity iron // Phys. Status Solidi A. 1994. T. 143, № 2. C. 255–259.

99. Wu Y.C., Jean Y.C. Hydrogen-induced defects of AISI 316 stainless steel studied by variable energy Doppler broadening energy spectra // Phys. Status Solidi A. 2004. T. 201, № 5. C. 917–922.

100. Shim I.-O., Byrne J.G. A study of hydrogen embrittlement in 4340 steel I: Mechanical aspects // Mater. Sci. Eng. A. 1990. T. 123, № 2. C. 169–180.

101. Yoshiie T. и др. One dimensional motion of interstitial clusters and void growth in Ni and Ni alloys // J. Nucl. Mater. 2002. T. 307–311. C. 924–929.

102. Čížek J. Characterization of lattice defects in metallic materials by

positron annihilation spectroscopy: A review // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. T. 34, № 4. С. 577–598.

103. Fukai Y., Ōkuma N. Formation of Superabundant Vacancies in Pd Hydride under High Hydrogen Pressures // *Phys. Rev. Lett.* 1994. T. 73, № 12. С. 1640–1643.

104. Fukai Y., Ōkuma N. Evidence of Copious Vacancy Formation in Ni and Pd under a High Hydrogen Pressure // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. T. 32, № Part 2, No. 9A. С. L1256–L1259.

105. Li S. и др. The interaction of dislocations and hydrogen-vacancy complexes and its importance for deformation-induced proto nano-voids formation in  $\alpha$ -Fe // *Int. J. Plast.* 2015. T. 74. С. 175–191.

106. Chen Y.Z. и др. Increase in dislocation density in cold-deformed Pd using H as a temporary alloying addition // *Scr. Mater.* 2013. T. 68, № 9. С. 743–746.

107. Wu Y.C., Jean Y.C. Hydrogen damage in AISI 304 stainless steel studied by Doppler broadening // *Appl. Surf. Sci.* 2006. T. 252, № 9. С. 3278–3284.

108. Wu Y.C. и др. Positron Annihilation Study on Hydrogen-Induced Defects in AISI 304 Stainless Steel // *Mater. Sci. Forum.* 2004. T. 445–446. С. 213–215.

109. Głowacka A., Świątnicki W.A., Jezierska E. Hydrogen-induced defects in austenite and ferrite of a duplex steel // *J. Microsc.* 2006. T. 223, № 3. С. 282–284.

110. Hautojärvi P. Introduction to positron annihilation // *Positrons in Solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. С. 1–24.

111. Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 1999. Т. 127.

112. Pujari P.K. и др. Photon induced positron annihilation spectroscopy:

A nondestructive method for assay of defects in large engineering materials // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 2012. T. 270. C. 128–132.

113. Hugenschmidt C. Positrons in surface physics // Surf. Sci. Rep. 2016. T. 71, № 4. C. 547–594.

114. Valkealahti S., Nieminen R.M. Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids // Appl. Phys. Solids Surf. 1983. T. 32, № 2. C. 95–106.

115. Coleman P.G. и др. Positron backscattering from elemental solids // J. Phys. Condens. Matter. 1992. T. 4, № 50. C. 10311–10322.

116. Makinen J. и др. Positron backscattering probabilities from solid surfaces at 2-30 keV // J. Phys. Condens. Matter. 1992. T. 4, № 36. C. L503–L508.

117. Jensen K.O., Walker A.B. Monte Carlo simulation of the transport of fast electrons and positrons in solids // Surf. Sci. 1993. T. 292, № 1–2. C. 83–97.

118. Reddy K.R., Carrigan R.A. On the doppler broadening of two-photon positron annihilation radiation // Il Nuovo Cimento B Ser. 10. 1970. T. 66, № 1. C. 105–119.

119. Eberth J., Simpson J. From Ge(Li) detectors to gamma-ray tracking arrays—50 years of gamma spectroscopy with germanium detectors // Prog. Part. Nucl. Phys. 2008. T. 60, № 2. C. 283–337.

120. Campbell J.L. и др. Radionuclide emitters for positron-annihilation studies of condensed matter // Nucl. Instrum. Methods. 1974. T. 116, № 2. C. 369–380.

121. Lynn K.G. и др. Positron-Annihilation Momentum Profiles in Aluminum: Core Contribution and the Independent-Particle Model // Phys. Rev. Lett. 1977. T. 38, № 5. C. 241–244.

122. Hodges C.H. Trapping of Positrons at Vacancies in Metals // Phys. Rev. Lett. 1970. T. 25, № 5. C. 284–287.

123. West R.N. Positron studies of condensed matter // *Adv. Phys.* 1973. T. 22, № 3. С. 263–383.
124. West R.N. Positron studies of lattice defects in metals // *Positrons in Solids*. Berlin: Springer-Verlag, 1979. С. 89–139.
125. Čížek J. и др. Hydrogen-vacancy complexes in electron-irradiated niobium // *Phys. Rev. B*. 2009. T. 79, № 5. С. 054108.
126. **Bordulev** Y.S. и др. Investigation of Commercially Pure Titanium Structure during Accumulation and Release of Hydrogen by Means of Positron Lifetime and Electrical Resistivity Measurements // *Adv. Mater. Res.* 2014. T. 880. С. 93–100.
127. Laptev R.S. и др. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen // *Adv. Mater. Res.* 2014. T. 880. С. 134–140.
128. Laptev R.S. и др. Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques // *Defect Diffus. Forum*. 2015. T. 365. С. 232–236.
129. Lider A.M. и др. Investigation of Defects Accumulation in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption // *Adv. Mater. Res.* 2015. T. 1085. С. 328–334.
130. Yamanaka S. и др. Influence of Interstitial Impurity on Hydrogen Solubility in Zirconium // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1991. T. 28, № 2. С. 135–143.
131. Babikhina M. и др. Quantitative and Qualitative Analysis of Hydrogen Accumulation in Hydrogen-Storage Materials Using Hydrogen Extraction in an Inert Atmosphere // *Metals*. 2018. T. 8, № 9. С. 672.
132. Mikhaylov A.A. и др. Hydrogen calibration of GD-spectrometer using Zr-1Nb alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2018. T. 432. С. 85–89.
133. Marcus R.K. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. T. 126, № 24. С. 7728–7728.

134. Marcus R.K., Broekaert J.A.C. Glow discharge plasmas in analytical spectroscopy. Chichester, England: J. Wiley, 2003.
135. Takahara H., Shikano M., Kobayashi H. Quantification of lithium in LIB electrodes with glow discharge optical emission spectroscopy (GD-OES) // J. Power Sources. 2013. Т. 244. С. 252–258.
136. Asoka-Kumar P. и др. Increased Elemental Specificity of Positron Annihilation Spectra // Phys. Rev. Lett. 1996. Т. 77, № 10. С. 2097–2100.
137. Sharp R.A., Diamond R.M. A New Titanium Nuclide: Ti 44 // Phys. Rev. 1954. Т. 96, № 6. С. 1713–1713.
138. Staab T.E.M., Somieski B., Krause-Rehberg R. The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy Part 2: The effect of source corrections // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 1996. Т. 381, № 1. С. 141–151.
139. Djourellov N., Misheva M. Source correction in positron annihilation lifetime spectroscopy // J. Phys. Condens. Matter. 1996. Т. 8, № 12. С. 2081–2087.
140. McGuire S., Keeble D.J. Positron lifetime and implantation in Kapton // J. Phys. Appl. Phys. 2006. Т. 39, № 15. С. 3388–3393.
141. McGuire S., Keeble D.J. Positron lifetimes of polycrystalline metals: A positron source correction study // J. Appl. Phys. 2006. Т. 100, № 10. С. 103504.
142. **Bordulev** Y.S., Laptev R.S. Positron lifetime spectrometer // сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск: ТПУ, 2013. С. 36–38.
143. Laval M. и др. Barium fluoride — Inorganic scintillator for subnanosecond timing // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1983. Т. 206, № 1–2. С. 169–176.
144. Giebel D., Kansy J. A New Version of LT Program for Positron Lifetime Spectra Analysis // Mater. Sci. Forum. 2010. Т. 666. С. 138–141.
145. **Бордулев** Ю.С. и др. Оптимизация параметров спектрометра для

исследования времени жизни позитронов в материалах // Современные Научные Технологии. 2013. Т. 8, № 2. С. 184–189.

146. Surbeck H. Lebensdauer der Positronen in Silberbromid. 1977.

147. **Bordulev** Y. и др. Development of a digital spectrometric system for material studying by positron annihilation techniques // 2012 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST). Tomsk, Russia: IEEE, 2012. С. 1–4.

148. Ли К., **Бордулев** Ю.С., Лаптев Р.С. Спектрометр доплеровского уширения аннигиляционной линии // сборник трудов XII Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск: ТПУ, 2015. С. 153–155.

149. Čížek J., Vlček M., Procházka I. Digital spectrometer for coincidence measurement of Doppler broadening of positron annihilation radiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip. 2010. Т. 623, № 3. С. 982–994.

150. Puska M.J., Lanki P., Nieminen R.M. Positron affinities for elemental metals // J. Phys. Condens. Matter. 1989. Т. 1, № 35. С. 6081–6094.

151. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // Phys. Rev. 1964. Т. 136, № 3B. С. B864–B871.

152. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev. 1965. Т. 140, № 4A. С. A1133–A1138.

153. Jollet F., Torrent M., Holzwarth N. Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: A 71 element validated table in the XML format // Comput. Phys. Commun. 2014. Т. 185, № 4. С. 1246–1254.

154. Barbiellini B. и др. Gradient correction for positron states in solids // Phys. Rev. B. 1995. Т. 51, № 11. С. 7341–7344.

155. Sterne P.A., Kaiser J.H. First-principles calculation of positron lifetimes in solids // Phys. Rev. B. 1991. Т. 43, № 17. С. 13892–13898.

156. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Т. 77, № 18. С. 3865–3868.

157. Arponen J., Pajanne E. Electron liquid in collective description. III. Positron annihilation // *Ann. Phys.* 1979. Т. 121, № 1–2. С. 343–389.

158. **Bordulev I.** и др. Positron annihilation spectroscopy study of defects in hydrogen loaded Zr-1Nb alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. Т. 798. С. 685–694.

159. Murashkina T.L. и др. Structure and defects evolution at temperature and activation treatments of the TiCr<sub>2</sub> intermetallic compound of Laves phase C36-type // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2019. Т. 44, № 21. С. 10732–10743.

160. Корешкова Е.В. Определение плотности дислокаций методом электронной микроскопии: методические указания для лабораторных (практических) занятий. Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. 24 с.

161. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентенографический и электроннооптический анализ. 2-е издание изд. Москва: Металлургия, 1970. 366 с.

162. Zirconium in the nuclear industry: tenth international symposium / под ред. Garde A.M. Philadelphia, Pa, 1994. 799 с.

163. Laptev R. и др. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // *J. Alloys Compd.* 2015. Т. 645. С. S193–S195.

164. Абзаев Ю.А. и др. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов в титане методом Ритвельда // *Физика Твёрдого Тела.* 2016. Т. 58, № 10. С. 1873–1878.

165. **Бордулев Ю.С.** и др. Исследование структуры титанового сплава ВТ1-0 при накоплении и термостимулированном выходе водорода методом спектрометрии по времени жизни позитронов // *Известия Вузов Физика.* 2013. Т. 56, № 11/3. С. 167–172.

166. Лаптев Р.С. и др. Временное и импульсное распределение аннигиляции позитронов в титановом сплаве ВТ1-0 при различном содержании водорода // *Известия Вузов Физика.* 2013. Т. 56, № 11/3. С. 138–143.

167. Kulkova S. Electron and positron characteristics of group IV metal dihydrides // *Int. J. Hydrog. Energy*. 1996. T. 21, № 11–12. С. 1041–1047.

168. Pshenichnikov A., Stuckert J. Orientation Relationships of Delta Hydrides in Zirconium and Zircaloy-4 // *Volume 1: Operations and Maintenance, Aging Management and Plant Upgrades; Nuclear Fuel, Fuel Cycle, Reactor Physics and Transport Theory; Plant Systems, Structures, Components and Materials; I&C, Digital Controls, and Influence of Human Factors*. Charlotte, North Carolina, USA: ASME, 2016. С. V001T02A006.

169. Robles J.M.C., Ogando E., Plazaola F. Positron lifetime calculation for the elements of the periodic table // *J. Phys. Condens. Matter*. 2007. T. 19, № 17. С. 176222.

170. Grafutin V.I., Prokop'ev E.P. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies // *Uspekhi Fiz. Nauk*. 2002. T. 172, № 1. С. 67.

171. Grafutin V.I. и др. Determination of the size of vacancy-type defects in angstrom ranges by positron annihilation spectroscopy // *Russ. Microelectron.* 2011. T. 40, № 6. С. 428–435.

172. Holt D.L. Dislocation Cell Formation in Metals // *J. Appl. Phys.* 1970. T. 41, № 8. С. 3197–3201.

173. Hähner P. A theory of dislocation cell formation based on stochastic dislocation dynamics // *Acta Mater.* 1996. T. 44, № 6. С. 2345–2352.

174. Mukhopadhyay P., Banerjee S., Krishnan R. Transmission electron microscopic studies of cold-rolled zirconium. Trombay, Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, Metallurgy Division, 1985. С. 13.

175. Ковалевская Ж.Г., Безбородов В.П. Основы материаловедения. Конструкционные материалы: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. 110 с.

176. Park Y.-K. и др. Dislocation studies on deformed single crystals of high-purity iron using positron annihilation: Determination of dislocation densities

// Phys. Rev. B. 1986. T. 34, № 2. С. 823–836.

177. Čížek J. и др. Using of modified trapping model in positron–lifetime study of cold–worked aluminium // Phys. Status Solidi A. 2000. T. 180, № 2. С. 439–458.

178. Dlubek G. Positron Studies of Decomposition Phenomena in Al Alloys // Mater. Sci. Forum. 1987. T. 13–14. С. 11–32.

179. Čížek J. и др. Positron lifetime study of reactor pressure vessel steels // Phys. Status Solidi A. 2000. T. 178, № 2. С. 651–662.

180. Laptev R.S. и др. Gas-phase hydrogenation influence on defect behavior in titanium-based hydrogen-storage material // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2017. T. 27, № 1. С. 105–111.

181. Tateyama Y., Ohno T. Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in  $\alpha$  – Fe : An *ab initio* study // Phys. Rev. B. 2003. T. 67, № 17. С. 174105.

182. Supryadkina I.A., Bazhanov D.I., Ilyushin A.S. Ab initio study of the formation of vacancy and hydrogen-vacancy complexes in palladium and its hydride // J. Exp. Theor. Phys. 2014. T. 118, № 1. С. 80–86.

183. Vekilova O.Yu. и др. First-principles study of vacancy-hydrogen interaction in Pd // Phys. Rev. B. 2009. T. 80, № 2. С. 024101.

184. Troev T. и др. Positron simulations of defects in tungsten containing hydrogen and helium // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 2009. T. 267, № 3. С. 535–541.

185. Troev T. и др. Model calculation of positron states in tungsten containing hydrogen and helium // J. Phys. Conf. Ser. 2010. T. 207. С. 012033.

186. Kamimura Y., Tsutsumi T., Kuramoto E. Calculations of positron lifetimes in a jog and vacancies on an edge-dislocation line in Fe // Phys. Rev. B. 1995. T. 52, № 2. С. 879–885.

187. Häkkinen H., Mäkinen S., Manninen M. Edge dislocations in fcc

metals: Microscopic calculations of core structure and positron states in Al and Cu // *Phys. Rev. B*. 1990. T. 41, № 18. C. 12441–12453.

188. Sato K. и др. Behavior of vacancies near edge dislocations in Ni and  $\alpha$ -Fe: Positron annihilation experiments and rate theory calculations // *Phys. Rev. B*. 2007. T. 75, № 9. C. 094109.

189. Smedskjaer L.C., Manninen M., Fluss M.J. An alternative interpretation of positron annihilation in dislocations // *J. Phys. F Met. Phys.* 1980. T. 10, № 10. C. 2237–2249.

190. Petegem S.V. и др. Vacancy concentration in electron irradiated Ni<sub>3</sub>Al // *J. Phys. Condens. Matter*. 2004. T. 16, № 4. C. 591–603.

191. Nieminen R.M. и др. Temperature dependence of positron trapping at voids in metals // *Phys. Rev. B*. 1979. T. 19, № 3. C. 1397–1402.

192. Triftshäuser W. Positron trapping in solid and liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1975. T. 12, № 11. C. 4634–4639.

193. Somoza A. и др. Stability of vacancies during solute clustering in Al-Cu-based alloys // *Phys. Rev. B*. 2002. T. 65, № 9. C. 094107.

194. McKee B.T.A., Triftshäuser W., Stewart A.T. Vacancy-Formation Energies in Metals from Positron Annihilation // *Phys. Rev. Lett.* 1972. T. 28, № 6. C. 358–360.

195. Hood G.M., Schultz R.J., Jackman J.A. The recovery of single crystal  $\alpha$ -Zr from low temperature electron irradiation — a positron annihilation spectroscopy study // *J. Nucl. Mater.* 1984. T. 126, № 1. C. 79–82.

196. Hood G.M. Diffusion and vacancy properties of  $\alpha$ -Zr // *J. Nucl. Mater.* 1986. T. 139, № 3. C. 179–184.

197. Varvenne C., Mackain O., Clouet E. Vacancy clustering in zirconium: An atomic-scale study // *Acta Mater.* 2014. T. 78. C. 65–77.

198. Mendeleev M.I., Bokstein B.S. Molecular dynamics study of self-diffusion in Zr // *Philos. Mag.* 2010. T. 90, № 5. C. 637–654.

199. Laptev R.S. и др. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption // Key Eng. Mater. 2016. Т. 683. С. 256–261.

200. Му Ю., **Бордулев Ю.С.**, Кудияров В.Н. Проверка термического метода имитации радиационных дефектов в циркониевых сплавах // сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск: ТПУ, 2016. Т. 1. С. 187–189.

201. Kudiiarov V.N. и др. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2016. Т. 135. С. 012022.

202. **Bordulev Y.S.** и др. Positron spectroscopy of defects in hydrogen-saturated zirconium // Book of Abstracts. WHU, Wuhan, China, 2015. С. 157.

203. **Бордулев Ю.С.** и др. Позитронная спектроскопия дефектной структуры в насыщенном водородом цирконии // Сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Томск: ТПУ, 2015. С. 11–15.

204. **Bordulev Y.S.** и др. Positron Spectroscopy of Defects in Hydrogen-Saturated Zirconium // Defect Diffus. Forum. 2017. Т. 373. С. 138–141.

205. Kashkarov E. и др. Microstructure, defect structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition // J. Alloys Compd. 2018. Т. 732. С. 80–87.}