

УДК 538.975

**Особенности распределения водорода после наводороживания
в наноразмерных металлических покрытиях Zr/Nb**

Ч. Ван, А.Д. Ломыгин, Р.С. Лаптев

Научный руководитель: доцент, к.т.н., Р.С. Лаптев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vc01@tpu.ru

Hydrogen distribution characteristics after hydrogenation in nanoscale metal coatings Zr/Nb

Zh. Wang, A.D. Lomygin, R.S. Laptev

Scientific Supervisor: Assoc.Prof., PhD., R.S. Laptev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vc01@tpu.ru

Abstract. *Nanoscale multilayer coatings (NMCs) have many advantages such as resistance to corrosion, scratches and radiation. They also have high strength and toughness, which makes them useful in industry. However, nanoscale multilayer coatings can be exposed to hydrogen, which can lead to embrittlement and changes in their structure. To better utilize these materials, it is necessary to study their structural changes after exposure to hydrogen. Hydrogen can lead to the formation of complexes with material atoms and cause defect formation. Interfaces can also be sites of hydrogen concentration. Zirconium and niobium, the nanoscale multilayer coatings used in this work, have different characteristics. Zirconium suffers from hydrogen embrittlement, while niobium can induce deformation by hydrogen accumulation. Therefore, it is necessary to investigate the structural changes in such systems after hydrogenation. The hydrogenation pressure and time are factors affecting the hydrogen concentration and distribution as well as the microstructure of the coatings. The layer-by-layer analysis of structural defects was carried out by the Doppler broadening spectroscopy (DBS) method using a variable energy positron beam.*

Key words: *nanoscale multilayer coatings; hydrogenation; positron annihilation; hydrogen-induced defects*

Введение

Наноразмерные многослойные покрытия (НМП), используемые в ядерной и космической технике, могут подвергаться наводороживанию, которое изменяет их микроструктуру и приводит к охрупчиванию [1]. Согласно термодинамической модели Видура и др., водород преимущественно накапливается в β -Zr фазе цирконий-ниобиевых сплавов, что приводит к распаду субстабильной β -Zr фазы и перераспределению водорода в соседние Zr и Nb интерфейсы [2]. Следует отметить, что для покрытий со значительной толщиной одного слоя (50–100 нм) структурное распределение покрытия остается неизменным даже при прямом воздействии протонов на поверхность. В покрытиях с тонкой монослойной толщиной 10–25 нм протоны разрушают границу раздела покрытий, сохраняя водород. Протонное излучение не вызывает серьезных повреждений материала и не изменяет структуру покрытия. Покрытие становится более пластичным и менее хрупким за счет накопления комплексов водород-вакансия, что снижает его твердость. Эти результаты позволяют предположить, что НМП Zr/Nb являются возможным материалом, устойчивым к воздействию водорода [3]. Дальнейшее изучение микроструктурных изменений после накопления водорода имеет решающее значение для совершенствования процесса производства покрытий и улучшения свойств материала.

Целью данной работы является исследование зависимости различных параметров наводороживания на дефектную структуру НМП Zr/Nb.

Экспериментальная часть

Образцы наноразмерных многослойных покрытий (НМП) с чередующимися слоями Zr и Nb были изготовлены методом магнетронного распыления на специализированной установке, разработанной в Исследовательском центре им Б.П. Вайнберга Национального исследовательского Томского политехнического университета (Томск, Россия). Подложки монокристаллического кремния с ориентацией (111) закреплялись в экспериментальной камере с помощью системы осевого вращения. Была подготовлена серия образцов НМП Zr/Nb с толщиной отдельных чередующихся слоев 50 нм (Zr50/Nb50). Общая толщина покрытия для всех образцов составила 1.1 ± 0.2 мкм. Насыщение водородом осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller LPB фирмы Advanced Materials Corporation по методу Сивертса. В качестве источника водорода использовался генератор водорода HyGen 200 фирмы Proton. Чистота генерируемого водорода составила $> 99,9995\%$. Наводороживание происходило в автоматическом режиме при температуре 350°C (скорость нагрева $6^\circ\text{C}/\text{мин.}$). Охлаждение осуществлялось в среде водорода со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин.}$ Значения давления, температуры и количество поглощенного водорода записывались на ПК с заданной периодичностью. Различное распределение водорода в образцах задавалось давлением, которое варьировалось от 2 до 20 атм. при трехчасовой выдержке с содержанием водорода 150 ± 15 ppm. Содержание водорода определялось временем наводороживания (от 1 до 7 часов) при максимальном давлении 20 атм с содержанием водорода от 165 ± 10 ppm до 370 ± 15 ppm. Послойный анализ структурных дефектов проводился методом доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) с использованием позитронного пучка переменной энергии в ОИЯИ, г. Дубна, Россия. Использовался моноэнергетический позитронный пучок диаметром 5 мм и интенсивностью 10^6 с^{-1} . Диапазон энергий имплантируемых позитронов составлял от 0,1 кэВ до 22 кэВ.

Результаты

Результаты послойного анализа ДУАЛ в НМП Zr/Nb наводороженных при различном давлении и времени представлены на рисунке 1.

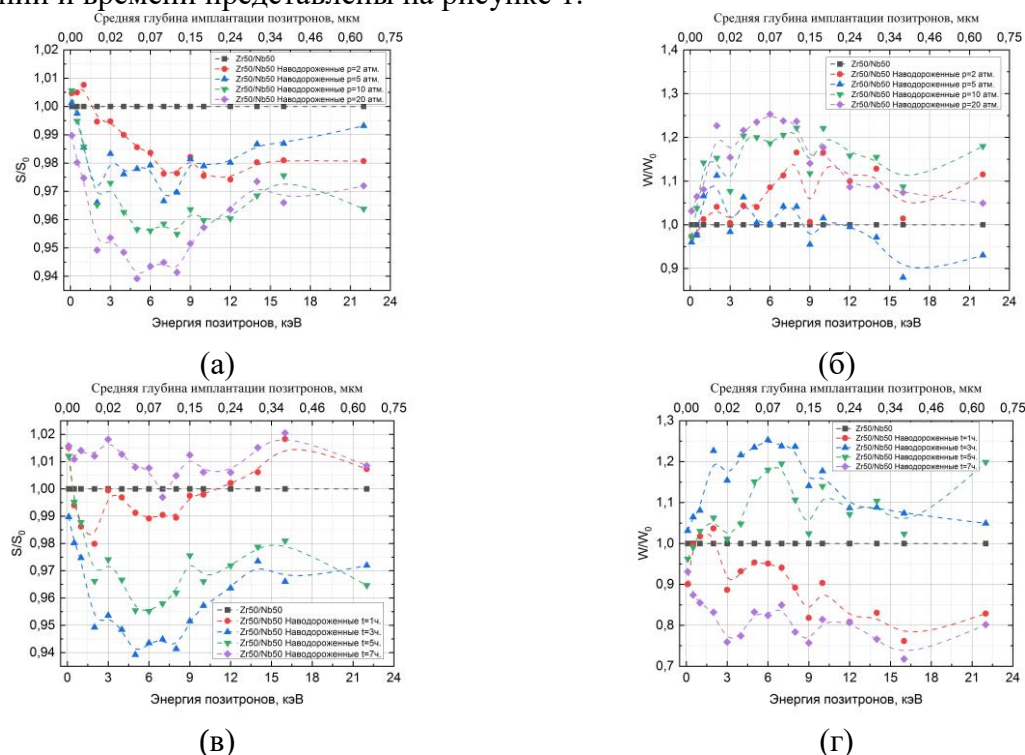


Рис. 1. Зависимости S/S_0 и W/W_0 позитронов переменной энергии в наводороженных НМП Zr50/Nb50 с различным давлением (а, б) и временем (в, г) наводороживания

Увеличение давления приводит к существенному изменению профилей S/S_0 и W/W_0 , при этом не наблюдается рост значений S выше исходных значений, что нехарактерно для высокотемпературного наводороживания металлических материалов. Накопление водород-индуцированных дефектов, а также структурно-фазовые превращения сопровождаются изменением импульсного распределения, что в основном приводит к росту значений S , поскольку увеличивается свободный объем, зондируемый позитронами. При высокотемпературном наводороживании металлических материалов, вакансионные комплексы (mV), простые ($V-nH$) и сложные ($mV-nH$) водород-вакансионные комплексы, формируются последовательно в зависимости от содержания водорода и фазовых переходов, определяемых условиями наводороживания, причем переход от простых комплексов к сложным осуществляется вблизи границы фазовых переходов. Вероятно, снижение параметров S/S_0 (W/W_0) в НМП Zr/Nb после наводороживания происходит за счет накопления водорода в решетках металлов и образованием водород-вакансионных комплексов и гидридов.

Заключение

Показано, что увеличение давления приводит к более равномерному распределению водорода в объеме НМП Zr/Nb, содержание при этом не изменяется и составляет 150 ± 15 ppm. Наблюдается тенденция избыточного накопления водорода в слоях циркония. Увеличение времени наводороживания от 1 до 7 часов приводит к росту концентрации водорода от 165 ± 10 до 370 ± 15 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 20-79-10343.

Список литературы

1. Bertolino G., Meyer G., Ipin J.P. Degradation of the mechanical properties of Zircaloy-4 due to hydrogen embrittlement // Journal of alloys and compounds. – 2002. – Vol. 330. – P. 408–413.
2. Tuli V., Claisse A., Burr P.A. Hydrogen solubility in Zr–Nb alloys // Scripta Materialia. – 2022. – Vol. 214. – P. 114652.
3. Laptev R. et al. Effect of Proton Irradiation on Zr/Nb Nanoscale Multilayer Structure and Properties // Metals. – 2023. – Vol. 13., № 5. – P. 903.