

**На правах рукописи**



Бордулев Юрий Сергеевич

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

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Томск – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор,  
**Лидер Андрей Маркович**

**Официальные оппоненты:** **Степанов Сергей Всеволодович**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУ «Институт теоретической и экспериментальной физики имени А.И. Алиханова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», г. Москва, заместитель начальника отдела атомно-масштабных исследований

**Грабовецкая Галина Петровна**, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), г. Томск, ведущий научный сотрудник лаборатории физического материаловедения

Защита состоится «25» февраля 2020 года в 15 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634028, г. Томск, пр. Ленина, 2а строение 4, аудитория 242.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте <http://www.dis.tpu.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» декабря 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
ДС.ТПУ.03, доктор  
технических наук



С. А. Гынгазов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. Как показано в работе, содержание водорода в оболочках, изготовленных из сплава Zircaloy-4 составляет 0,03-0,06 масс. % (1,4 - 2,7 ат. %). Согласно литературным данным, для сплавов Zr1%Nb концентрация водорода после эксплуатации составляет 0,04 - 0,06 масс. %. 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, 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, выделением фазы гидридов, расширением кристаллической решетки, образованием структурных дефектов (водород-индуцированные дефекты), а также взаимодействием с уже имеющимися дефектами, вызванными, в том числе радиоактивным облучением структурного материала. 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: Р. Hautajarvi, М. Puska, S. Linderoth, R. Nieminen, К.П. Арефьев, А.М. Лидер, И.П. Чернов, Р.С. Лаптев, J. Cizek, I. Prochazka, W. Anwand 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, 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  $Zr1\%Nb$  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-N 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 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 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 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, показана степень разработанности проблемы, сформулирована цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая ценность работы, достоверность полученных результатов, представлены личный вклад, апробация и публикации по теме диссертации.

В **первой главе** рассмотрены вопросы взаимодействия водорода с циркониевыми сплавами, образования водород-индуцированных дефектов в металлах и сплавах, а также физические основы поведения позитронов в твердых телах и особенности их применения для исследования дефектов водородного происхождения.

**Вторая глава** посвящена методикам насыщения водородом, а также исследования циркониевого материала. Материалом для исследования служил сплав Zr1%Nb марки Э110 после технологического отжига. Механическая деформация образцов проводилась методом холодной прокатки. Насыщение водородом проводилось методом Сивертса из газовой фазы при постоянном давлении и температуре, соответствующим 2 атм. и 500 °С, соответственно. Структурно-фазовое состояние исследовалось методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования аннигиляции позитронов осуществлялись с применением спектрометра времени жизни позитронов, а также спектрометра Допплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ). Моделирование поведения позитронов в системе Zr-H с оценкой

параметров аннигиляции позитронов проводилось из первых принципов с применением теории функционала электронной плотности и приближения псевдопотенциала спроецированных волн, реализованных в программном комплексе ABINIT. Моделируемая система представляла собой блоки

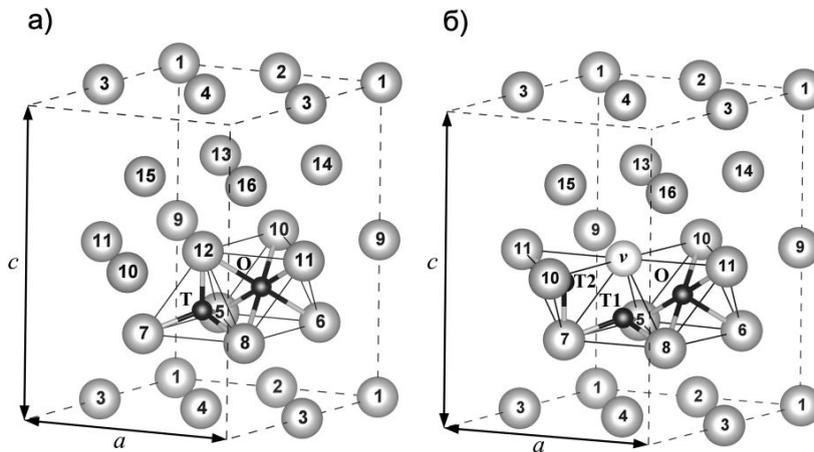


Рисунок 1. Суперячейки систем Zr-H (а) и Zr-H-v (б), где атомы циркония представляют собой пронумерованные узлы, атомы водорода (обозначенные черным цветом) занимают тетраэдрические (Т, Т1 и Т2) или октаэдрические (О) междуузельные позиции; а и с - параметры суперячеек

элементарных ячеек гексагональной плотноупакованной решетки циркония  $2 \times 2 \times 2$  (Рисунок 1) и  $3 \times 3 \times 2$ . Атом водорода располагался в данной системе в количестве  $\sim 6$  ат.%, (0,069 масс. %) и  $\sim 2,7$  ат.%, (0,03 масс. %), соответственно.

Также в данной главе описана методика проведения

исследования характеристик позитронной аннигиляции в системах цирконий-водород с применением радиоизотопного источника позитронов  $^{44}\text{Ti}$ . Данная методика включает в себя:

- процедуру определения вклада источника позитронов на основе изотопа  $^{44}\text{Ti}$  в спектрах времени жизни позитронов различных материалов, в том числе - циркония;
- способ подготовки образцов для исследования водород-индуцированных дефектов с применением радиоактивного изотопа.

В **третьей главе** представлены результаты исследования параметров позитронной аннигиляции в таких типах дефектов водородного происхождения, как водород-вакансионные комплексы и дислокации циркония, а также в областях с расширенными параметрами кристаллической решетки и областях с локализацией междуузельных атомов водорода в решетке циркония.

Зависимость времени жизни позитронов от относительного увеличения объема элементарной ячейки, полученная методом моделирования из первых принципов, представлена на Рисунке 2. Варьирование параметров моделирования приводило к колебаниям значения моделируемого времени жизни в пределах не более 1 пс.

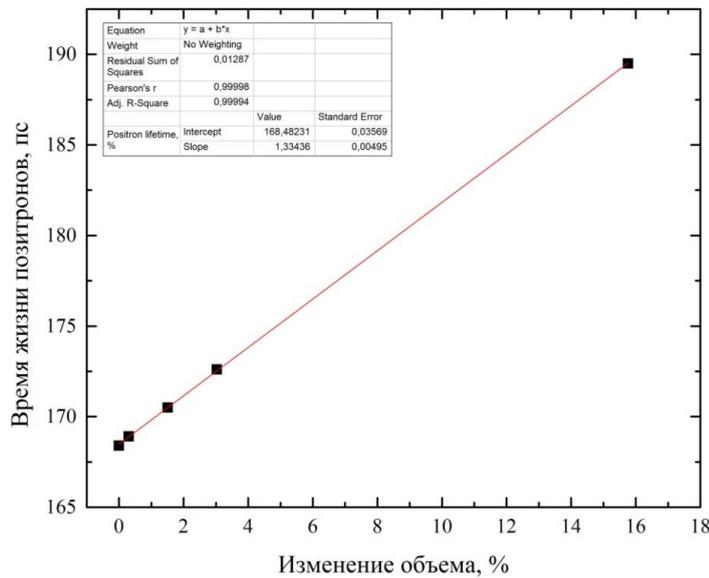


Рисунок 2. Зависимость времени жизни позитронов в решетке циркония от относительного увеличения объема решетки

Показано, 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 1. Из представленных данных видно, что полученное расчетное значение времени жизни в бездефектной решетке циркония и вакансии составило 168,5 и 253,0 пс, соответственно.

Таблица 1 – 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>0</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>0</sup>	253,4		0,543	0,0166

Эти значения хорошо согласуются с имеющимися литературными данными для бездефектного материала и являются валидацией используемой модели. Также видно, 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. Снижение времени жизни позитрона варьируется в зависимости от места локализации атома водорода. Однако, как было продемонстрировано в работе [1], наиболее энергетически выгодным положением атома водорода в окрестности вакансии циркония является тетраэдрическое положение T2 (Рисунок 1).

Для исследования характеристик позитронной аннигиляции в дислокациях циркония, спектры времени жизни позитронов в деформированном материале были разложены на 2 экспоненциальные компоненты с применением стандартной модели захвата. В результате была получена компонента аннигиляции позитрона в дислокациях, время жизни которой составило 217 пс. Зависимость значений среднего времени жизни, интенсивности компоненты дислокаций, а также параметров формы спектров ДУАЛ от уровня деформации, представлены на Рисунке 3.

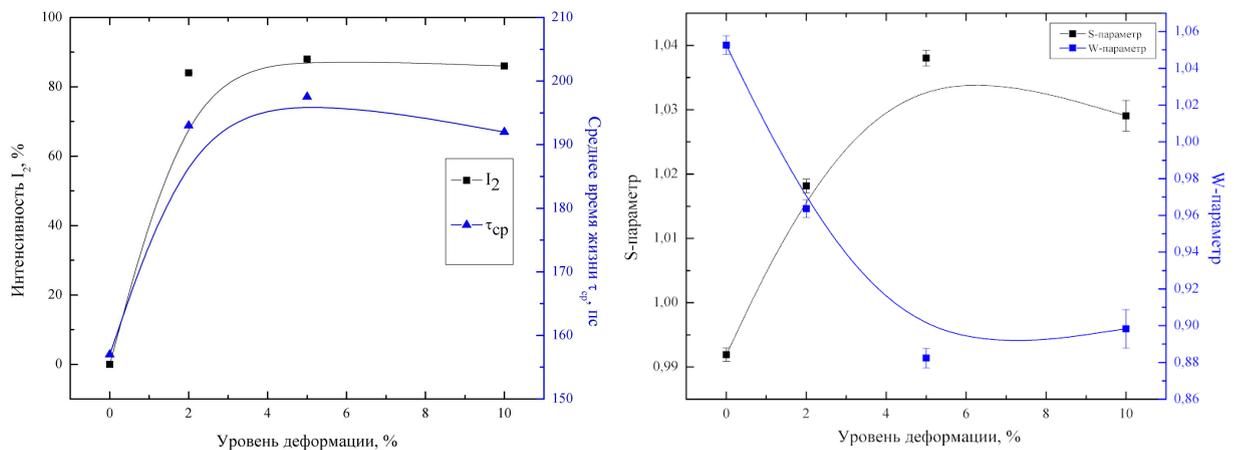


Рисунок 3. Зависимость значений среднего времени жизни позитронов, интенсивности компоненты дислокаций, параметров формы (S и W) спектров ДУАЛ от уровня деформации сплава Zr1%Nb

Анализируя представленную зависимость, можно заключить, что значение времени жизни, интенсивности дислокационной компоненты и значение S-параметра 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 дислокациями. Снижение указанных выше характеристик с одновременным ростом W-параметра свидетельствует о формировании дислокационных ячеек в сплаве Zr1%Nb при прокатке до 10 % обжата. Внешний вид данных структур продемонстрирован на микрофотографиях (Рисунок 4), полученных методом ПЭМ. Из представленных изображений видно, что в случае деформации до 2% обжата, 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. Размер дислокационных ячеек превышает среднюю длину диффузии позитрона ( $\sim 100$  нм), что объясняет зависимость параметров позитронной аннигиляции от степени деформации.

С целью определения коэффициента захвата позитронов дислокациями циркония, была определена дислокационная плотность в образце, прокатанном до 2 % деформации. При этом использовались результаты ПЭМ с применением метода секущих для подсчета дислокаций. Из полученного

значения плотности ( $1,04 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) и значения интенсивности дислокационной компоненты времени жизни позитронов, был рассчитан

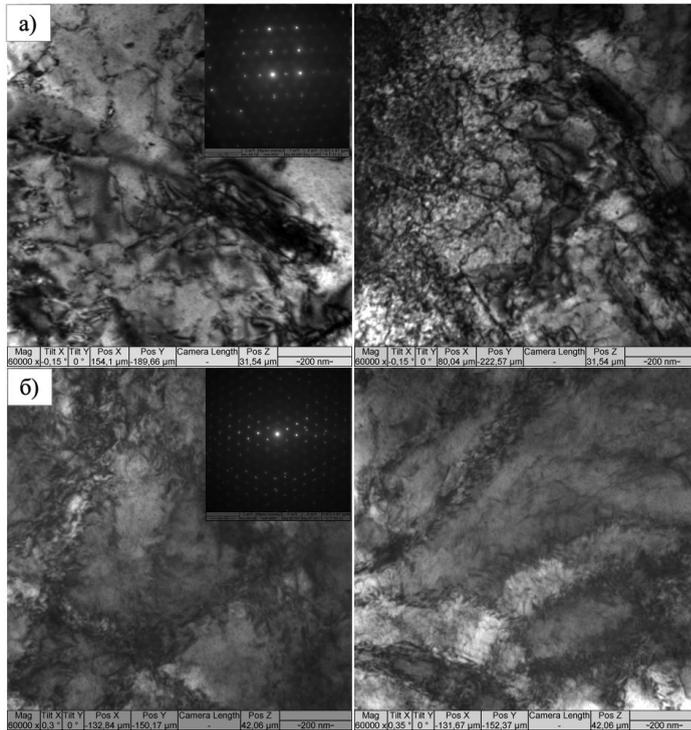


Рисунок 4. Изображения ПЭМ, полученные для образцов сплава Zr1%Nb, прокатанного до уровней деформации 2% (а) и 10% (б), соответственно

технологического отжига при температуре 580 °С в течение 4 часов. Данный режим обработки приводит к полной рекристаллизации и формированию условно “бездефектной” структуры исследуемого материала. Время жизни позитронов в образцах до насыщения составило 165 пс.

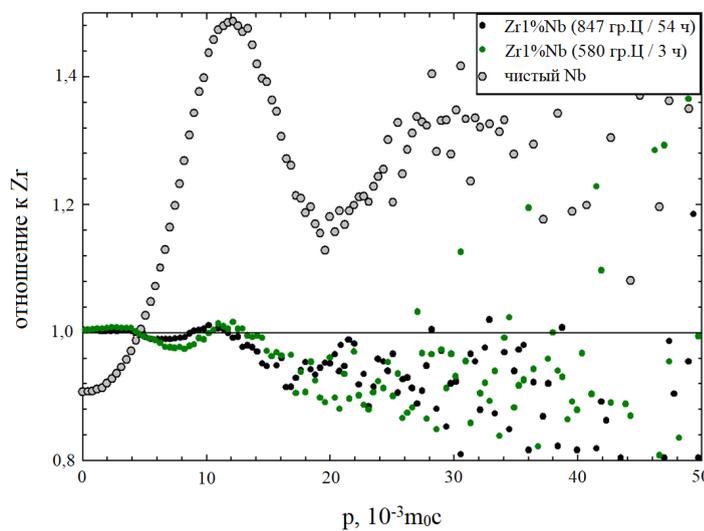


Рисунок 5. Относительные кривые спектров совпадающего ДУАЛ сплава Zr1%Nb, а также чистого Nb по отношению к чистому цирконию

коэффициент захвата позитронов дислокациями циркония, составивший значение  $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$ . Данное значение было использовано в дальнейшем в диссертационной работе для расчета плотности дислокаций из данных времени жизни позитронов в циркониевом сплаве.

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования влияния водорода на дефектную структуру сплава Zr1%Nb. Для этого, до насыщения, образцы исследуемого материала были подвергнуты процедуре

В результате исследования сплава Zr1%Nb методом совпадающего ДУАЛ были получены относительные кривые, представленные на Рисунке 5. 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 хорошо отожженному Zr.

Из результатов видно, что линия сплава Zr1%Nb, отожженного при температурах 580 °С в течение 4 часов, а также 847 °С в течение 54 часов проходит вдоль линии Zr. Это говорит о том, что подавляющее большинство позитронов аннигилирует в циркониевой матрице. Это объясняется значениями величин сродства позитронов с цирконием и ниобием, составляющие  $A(\text{Zr}) = -3,98$  эВ и  $A(\text{Nb}) = -2,93$  эВ [2] 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.

Экспериментальные спектры рентгеновской дифракции образцов сплава Zr1%Nb после технологического отжига, до и после насыщения водородом представлены на Рисунке 6. Анализ результатов показал наличие фазы гидридов ( $1,4 \pm 2$  масс. %) лишь в образце с концентрацией водорода 0,064 масс. %. Оценка параметров кристаллической решетки ГПУ-циркония показало, что с увеличением концентрации водорода, наблюдается рост элементарного объема ячейки. Данная зависимость представлена на Рисунке 7.

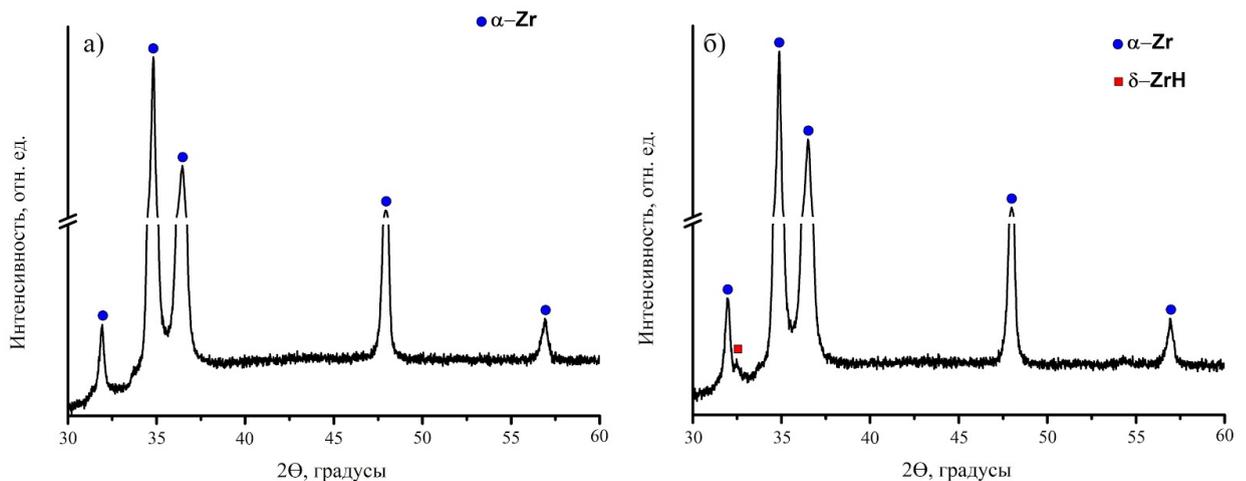


Рисунок 6. Спектры рентгеновской дифракции для образцов сплава Zr1%Nb после технологического отжига до (а) и после (б) насыщения водородом до концентрации 0,064 масс. %

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 %.

Спектры времени жизни позитронов в насыщенных образцах были аппроксимированы мультиэкспоненциальной моделью. После вычета фона и вклада источника каждый спектр раскладывался на две экспоненциальные компоненты, характеризующиеся временем жизни ( $\tau$ ) и интенсивностью ( $I$ ). Короткоживущая компонента ( $\tau_1, I_1$ ) соответствует процессам аннигиляции

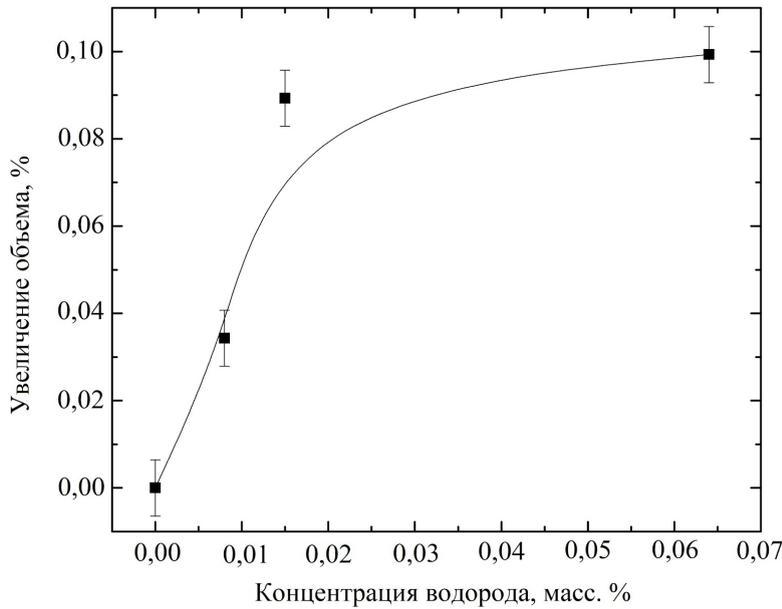


Рисунок 7. Зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки ГПУ Zr от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

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 компоненты, от концентрации водорода представлены

на Рисунке 8. Горизонтальными линиями на левой части рисунка отмечены времена жизни позитронов, захваченных вакансиями и дислокациями. Данные значения были определены в третьей главе диссертационной работы.

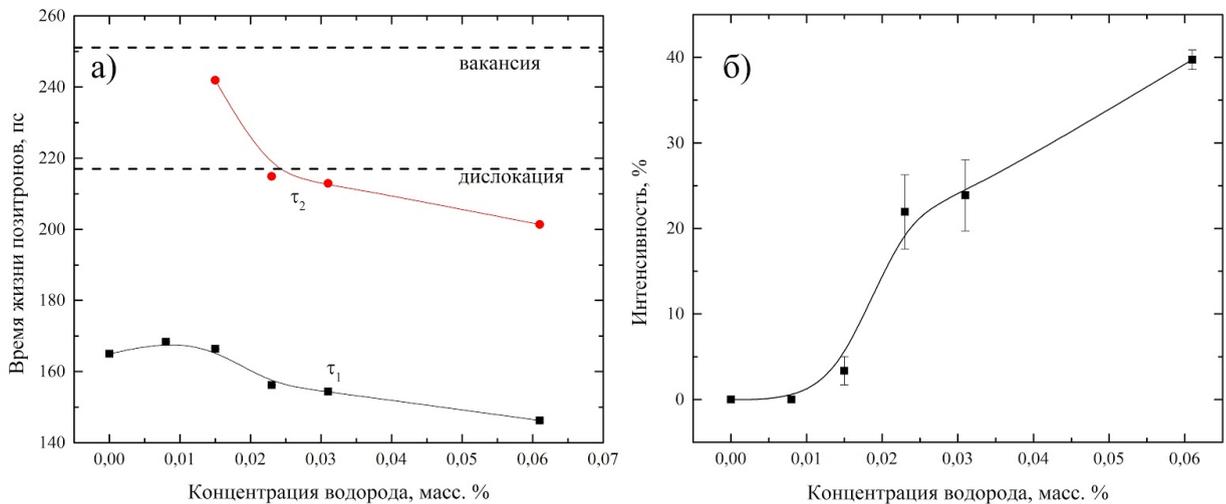


Рисунок 8. Зависимость значений времени жизни позитронов  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (а), а также интенсивности  $I_2$  (б) от концентрации водорода в сплаве Zr1%Nb

Компонента “дефектной” составляющей не была выделена в исходном образце, 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 происходит в силу математического следствия применения мультиэкспоненциальной модели и, вообще говоря, не всегда является свидетельством повышения электронной плотности в решетке циркония. 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. Зависимость значения  $\tau_f$ , полученная из экспериментальных спектров, а также из результатов моделирования от концентрации водорода представлена на Рисунке 9. Из 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 [1], растворение водорода в кристаллической решетке увеличивает электронную плотность между атомом водорода и ближайшим атомом циркония. Однако на больших расстояниях от места расположения водорода

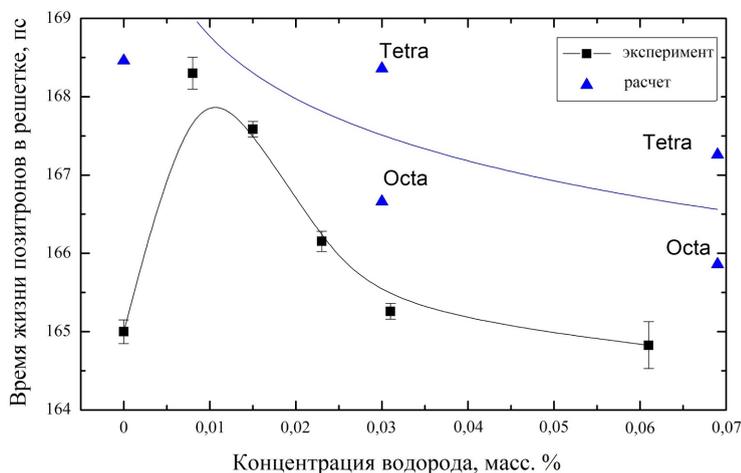


Рисунок 9. Зависимость времени жизни позитронов в решетке циркония, определенного экспериментально, а также из первых принципов, от концентрации водорода

электронная плотность снижается (т.о., увеличивается время жизни позитронов). Данное снижение электронной плотности, по всей видимости, вызвано расширением кристаллической решетки. Этот результат также хорошо согласуется с зависимостью расширения

кристаллической решетки от концентрации водорода, представленной на Рисунке 7, согласно которой рост объема элементарной ячейки достигает своего плато при концентрации водорода 0,015 масс. %. Однако из произведенных в данной диссертации расчетов, представленных в третьей главе, 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 объясняется тем фактом, что водород, проникая в материал, не распределяется равномерно на уровне кристаллической решетки. В исследуемом образце есть области с повышенной концентрацией водорода и значительным расширением кристаллической решетки, в то же время 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 9. С точки зрения расширения кристаллической решетки это приведет к достижению плато, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 7). Расчеты времени жизни позитронов в системе Zr-H из первых принципов показывают (Рисунок 9), 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.

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 дефектообразования. 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. По сравнению с результатами расчетов, представленными в

Таблице 1, эта величина на 4 пс ниже расчетного времени жизни для водород-вакансионного комплекса с одним атомом водорода, расположенном в тетраэдрическом междоузлии T2 ( $Zr-Vac-H^{T2}$ ). Известно, что в большинстве систем металл-водород зависимость времени жизни позитрона от числа атомов водорода (до 3-4 атомов), связанных с вакансией, является квазилинейной. 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 [3], 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  $Zr1\%Nb$ . Это означает, что при данной концентрации водорода доминирующим типом дефектов, захватывающих позитроны, является дислокации. Время жизни второй компоненты постепенно снижается с увеличением содержания водорода. Это указывает на рост электронной плотности в окрестности свободного объема данных дефектов, вызванный захватом водорода. Из зависимости интенсивности второй компоненты  $I_2$  от концентрации водорода можно заключить, что с ростом содержания водорода концентрация дефектов также растет.

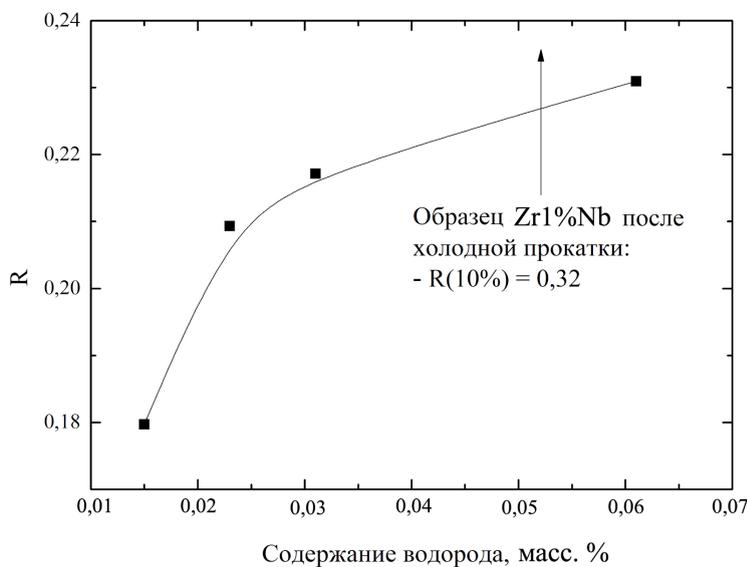


Рисунок 10. Зависимость R-параметра от концентрации водорода в образцах сплава  $Zr1\%Nb$

Другим инструментом оценки преобладающего типа дефектов в материале является анализ зависимости R-параметра ( $\Delta S/\Delta W$ ) от концентрации водорода. График зависимости данного параметра от концентрации водорода для образцов сплава  $Zr1\%Nb$ , где были обнаружены дефекты (исходя из данных

времени жизни позитронов) представлен на Рисунке 10. Значение R-параметра зависит от типа дефектов, присутствующих в материале. Видно, что тип дефекта изменяется с увеличением концентрации водорода и приближается 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.

Микрофотографии, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе, образца, насыщенного водородом до концентрации 0,061 масс. %, показаны на Рисунке 11. Очевидно, что поглощение водорода привело к появлению значительного количества дислокаций.

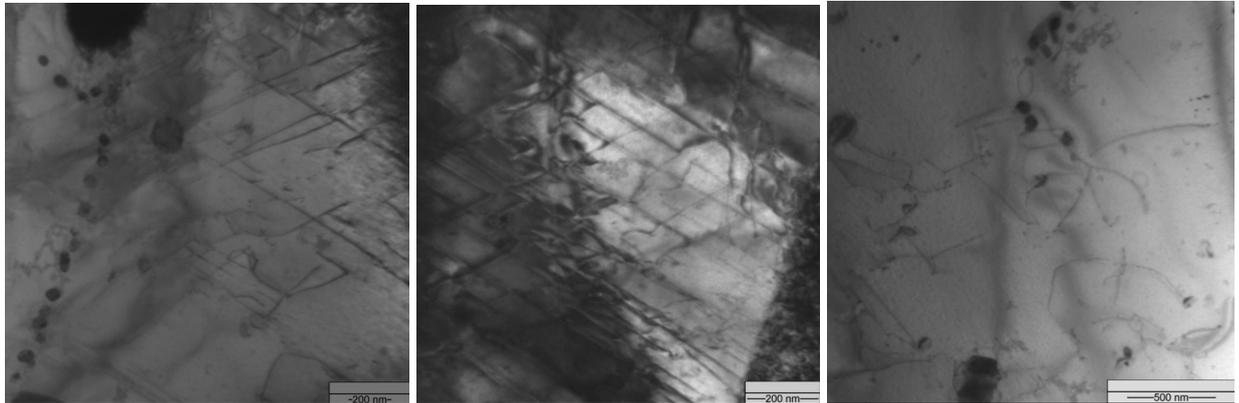


Рисунок 11. ПЭМ изображения образцов сплава Zr1%Nb, насыщенного водородом до концентрации 0,061 масс. %

Оценка концентраций указанных дефектов показала, что 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. В работе показано, 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 не превышает предела чувствительности таких методов, как рентгеноструктурный анализ. Для оценки концентрации дислокаций в данной работе был использован коэффициент захвата позитронов дефектами, определенный в третьей главе, и характеристики времени жизни позитронов в насыщенных водородом образцах. Расчет 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.

## 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 пс / %;
- растворение водорода с локализацией 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;
- время жизни, а также коэффициент захвата позитронов в дислокациях циркония составляет 217 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  $10^{-6}$  -  $10^{-7} \text{ ат}^{-1}$  и расширением кристаллической решетки вплоть до  $\sim 2,4\%$ ;
- в диапазоне концентраций 0,023 - 0,061 масс. % водорода происходит образование дислокаций, плотность которых растет с ростом концентрации в диапазоне  $(4,57 - 8,88) \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ .

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 цитируемой литературы

1. 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. Т. 60, № 1. С. 10–19.
2. Puska M.J., Lanki P., Nieminen R.M. Positron affinities for elemental metals // *J. Phys. Condens. Matter*. 1989. Т. 1, № 35. С. 6081–6094.
3. 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. Т. 118, № 1. С. 80–86.

### Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Бордулев Ю.С.**, Лаптев Р.С., Гаранин Г.В., Лидер А.М. Оптимизация параметров спектрометра для исследования времени жизни позитронов в материалах // *Современные Научные Технологии*. 2013. Т. 8, № 2. С. 184–189.
2. Абзаев Ю.А., Лидер А.М., Клименов В.А., Лаптев Р.С., **Бордулев Ю.С.**, Садритдинова Г.Д., Михайлов А.А., Захарова М.А. Уточнение структуры водород-вакансионных комплексов в титане методом Ритвельда // *Физика Твердого Тела*. 2016. Т. 58, № 10. С. 1873–1878.
3. **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.
4. Лаптев Р.С., Лидер А.М., Кудияров В.Н., Гаранин Г.В., **Бордулев Ю.С.** 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.
5. **Bordulev Y.S.**, Laptev R.S., Kudiiarov V.N., Lider A.M. 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. Т. 880. С. 93–100.
6. **Bordulev Y.S.**, Lee K., Laptev R.S., Kudiiarov V.N., Lider A.M. Positron Spectroscopy of Defects in Hydrogen-Saturated Zirconium // *Defect Diffus. Forum*. 2017. Т. 373. С. 138–141.
7. Kashkarov E., Nikitenkov N., Sutygina A., Laptev R., **Bordulev Y.**, Obrosov A., Liedke O., Wagner A., Zak A., Weiß S. Microstructure, defect

structure and hydrogen trapping in zirconium alloy Zr-1Nb treated by plasma immersion Ti ion implantation and deposition // *J. Alloys Compd.* 2018. T. 732. C. 80–87.

8. Kudiiarov V.N., **Bordulev** Yu.S., Laptev R.S., Pushilina N.S., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S. The investigation of hydrogenation influence on structure changes of zirconium with nickel layer // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016. T. 135. C. 012022.

9. Laptev R.S., **Bordulev** Y.S., Kudiiarov V.N., Lider A.M., Garanin G.V. Positron Annihilation Spectroscopy of Defects in Commercially Pure Titanium Saturated with Hydrogen // *Adv. Mater. Res.* 2014. T. 880. C. 134–140.

10. Laptev R.S., Lider A.M., **Bordulev** Y.S., Kudiiarov V.N., Garanin G.V., Wang W., Kuznetsov P.V. Investigation of Defects in Hydrogen-Saturated Titanium by Means of Positron Annihilation Techniques // *Defect Diffus. Forum.* 2015. T. 365. C. 232–236.

11. Laptev R.S., Lider A.M., **Bordulev** Y.S., Kudiiarov V.N., Gvosdyakov D.V. The Evolution of Defects in Zirconium in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption // *Key Eng. Mater.* 2016. T. 683. C. 256–261.

12. Lider A.M., Husaeva O.V., **Bordulev** Y.S., Laptev R.S., Kudiiarov V.N. Investigation of Defects Accumulation in the Process of Hydrogen Sorption and Desorption // *Adv. Mater. Res.* 2015. T. 1085. C. 328–334.

13. Laptev R.S., Lider A.M., **Bordulev** Y.S., Kudiyarov V.N., Garanin G.V. Hydrogenation-induced microstructure changes in titanium // *J. Alloys Compd.* 2015. T. 645. C. S193–S195.