



Особенности поведения водорода в металлических слоях Zr/Nb

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

С.О. Огнев, А. Ломыгин, Л.А. Святкин, Р.С. Лаптев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Введение

Многослойные наноразмерные покрытия (МНК) все чаще используются во многих отраслях промышленности. Это обусловлено возможностью значительного изменения физико-механических свойств и коррозионной стойкости конструкционных материалов. Системы ГПУ/ОЦК обладают отличным потенциалом для создания радиационно-стойких композитов, за счет наличия расхождения кристаллических решеток, которое позволяет некогерентным и полуккогерентным интерфейсам ГПУ/ОЦК систем быть эффективным стоком для радиационных дефектов и барьером для распространения дислокаций во время деформации. В частности, активно исследуется радиационная стойкость МНК Zr/Nb. Лишь в нескольких исследованиях обсуждались расчеты из первых принципов облученных МНК Zr/Nb. Расчет по теории функционала плотности может помочь проанализировать механизмы разрушения и распределение деформации в слоях Zr/Nb. Целью данной работы является проведение теоретических расчетов и их сравнение с экспериментальным исследованием влияния H^+ -облучения на структурное, фазовое состояние и дефектную структуру МНК Zr/Nb.

Методика эксперимента и расчетов

Эксперимент:

Изготовлены образцы наноразмерных металлических слоев (НМС) Zr/Nb методом магнетронного распыления. Многослойные покрытия были получены на специализированной установке, разработанной в НОЦ им. Вейнберга, ТПУ (Томск, Россия). Для нанесения покрытий использовались две сбалансированные магнетронные распылительные системы с источниками питания APEL-M-SPDC (Прикладная электроника, Томск, Россия).

Путем изменения скорости осевого вращения были подготовлены несколько серий образцов: 1) с толщиной отдельных чередующихся слоев Zr/Nb 10 нм; (2) с толщиной отдельных чередующихся слоев Zr/Nb 25 нм; (3) с толщиной отдельных чередующихся слоев Zr/Nb 50 нм; (4) с толщиной отдельных чередующихся слоев Zr/Nb 100 нм; (5) образцы с монопокрытием Zr; (6) образцы с монопокрытием Nb. Общая толщина покрытия для всех образцов составила $1,1 \pm 0,1$ мкм.

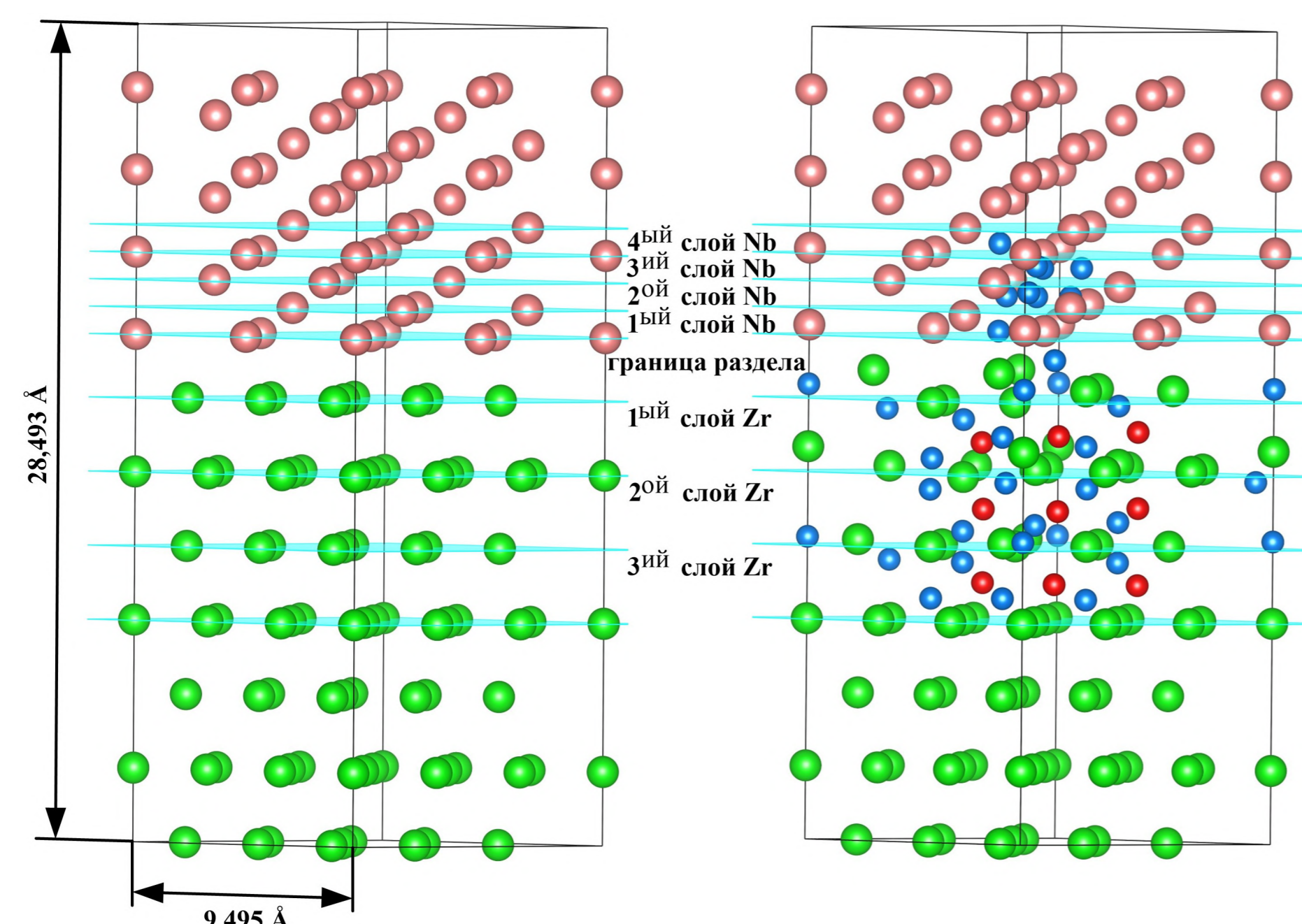
Проведены исследования влияния параметров напыления на структурно-фазовый состав и дефектное состояние образцов НМС Zr/Nb методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр XRD-7000S Shimadzu, Япония, с использованием геометрии Брегга-Брентано, исследуемые углы $20-75^\circ$, скорость сканирования $5,0$ град/мин).

Проведен послойный химический анализ НМС Zr/Nb методами высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда до и после облучения. Исследования проводились на спектрометре высокочастотного тлеющего разряда Profiler 2 фирмы Horiba Scientific.

Расчеты из первых принципов:

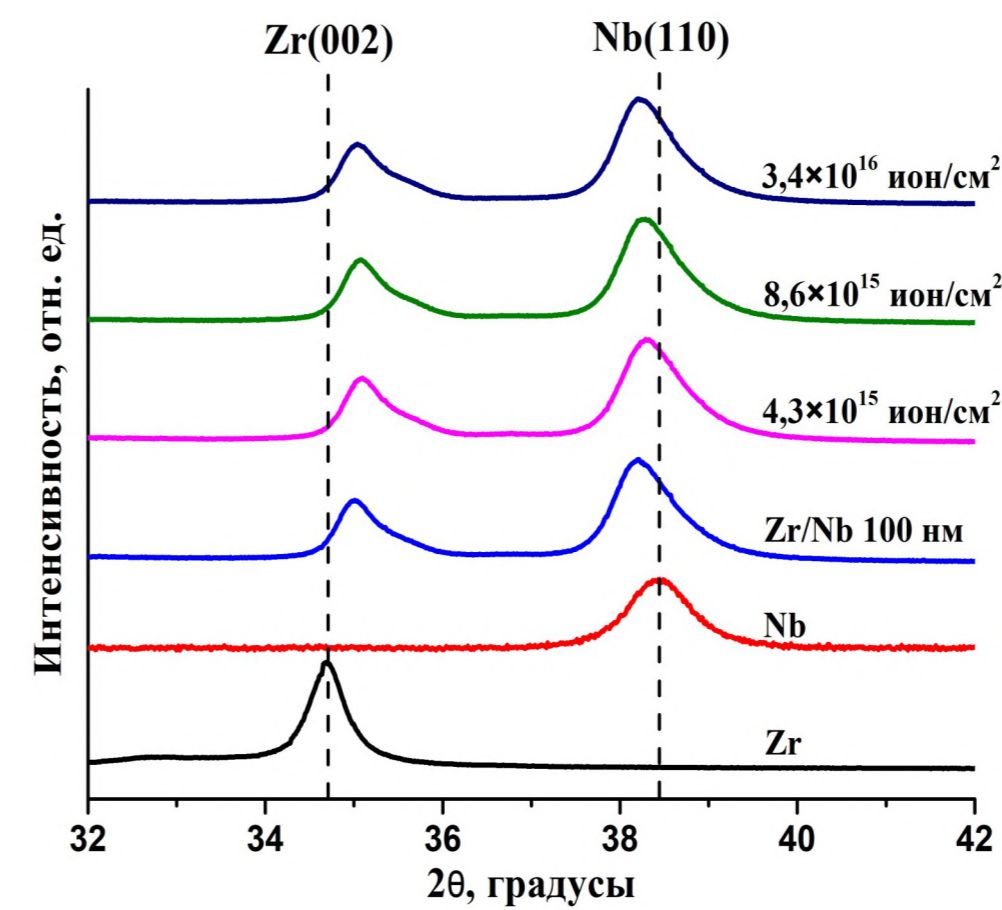
Исследована из первых принципов атомная структура НМС Zr/Nb вблизи границ раздела. Все расчеты выполнялись в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного сохраняющего норму псевдопотенциала Вандербиля. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось приближение обобщенного градиента в форме Пердю-Бурке-Эрнцера. Работы выполнялись в пакете программ ABINIT. Релаксация атомов металлов проводилась в ближайших к границе раздела трех атомных слоях циркония и пяти атомных слоях ниобия.

Расчетные ячейки



Суперячейка многослойной структуры $Zr_{63}Nb_{40}$ до (слева) и после (справа) релаксации. Голубые кружки - тетраэдрические междуузлия, красные кружки - октаэдрические междуузлия.

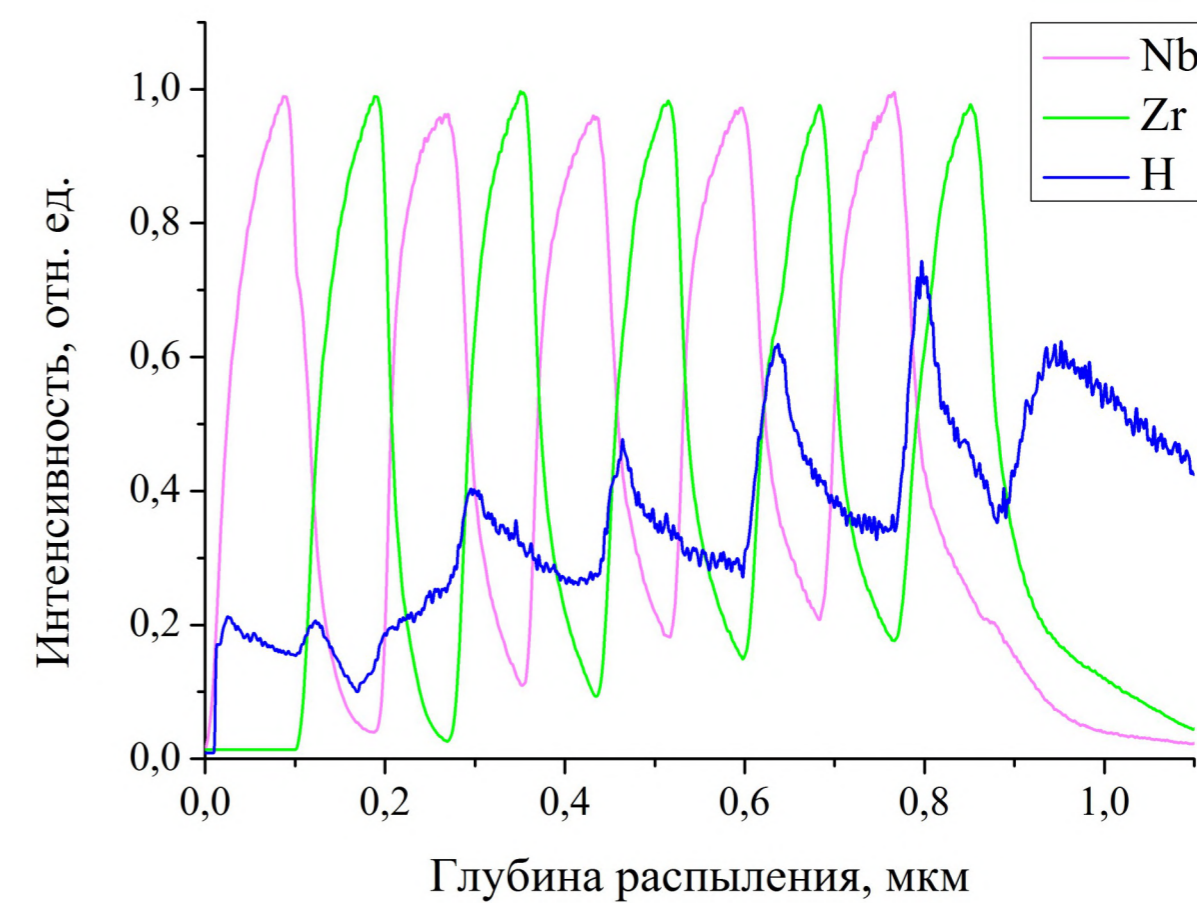
Результаты рентгеноструктурного анализа



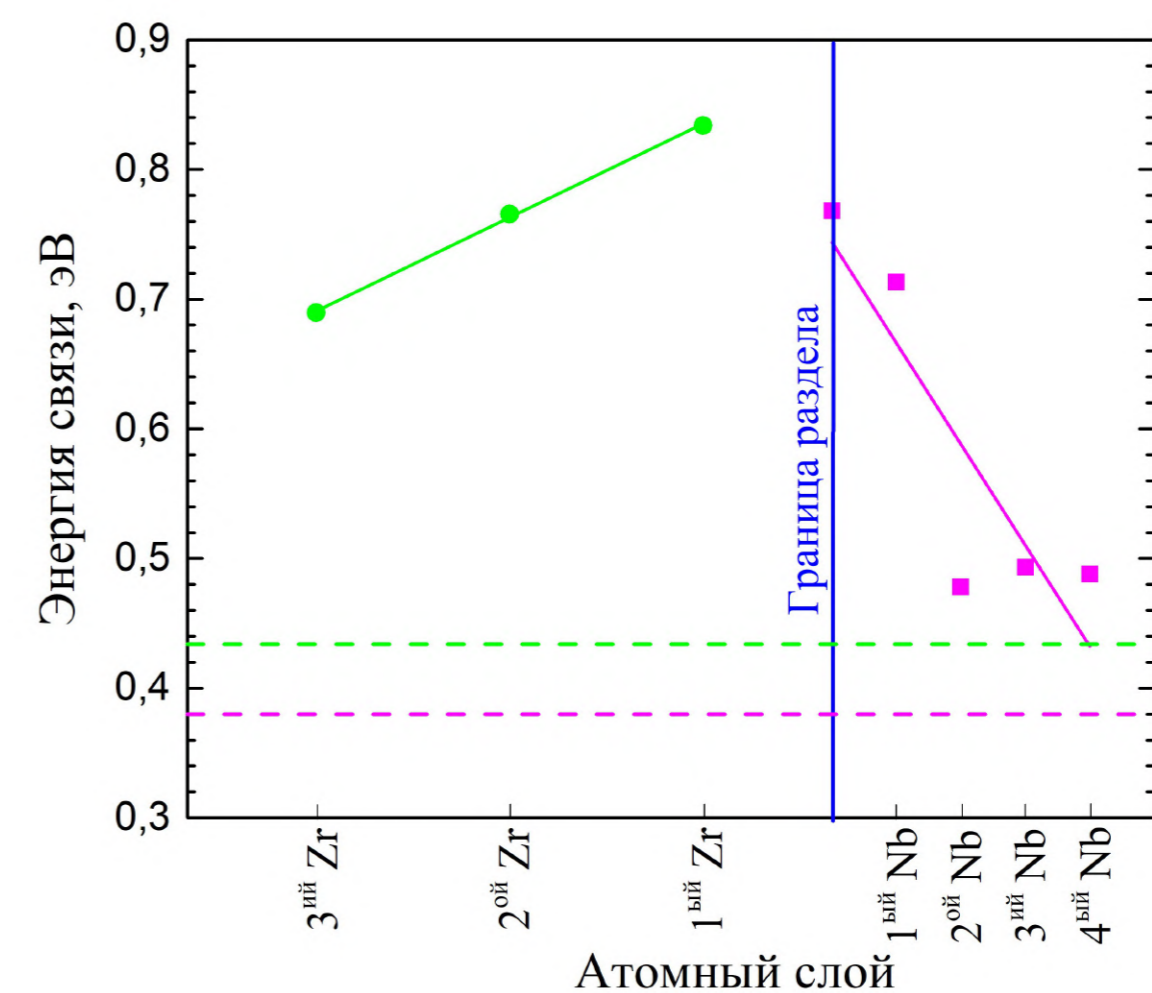
Участок дифрактограммы циркония, ниобия, осажденного многослойного покрытия и облученного многослойного покрытия с различной дозой облучения.

Облучение протонами проводилось на электростатическом ускорителе ЭСГ-2,5, расположенном в ОЭФ ТПУ (Томск, Россия) с энергией 850 кэВ, ионным током 0,15 мкА и пучком диаметром 5 мм.

Накопление водорода в многослойном покрытии



Профиль распределения элементов для многослойного наноразмерного покрытия Zr/Nb при облучении H^+ .



Зависимость среднего значения энергии связи водорода от номера атомного слоя. Розовая пунктирная линия указывает на энергию связи водорода в тетраэдрических участках чистого Nb, а зеленая пунктирная линия указывает на среднее значение энергии связи водорода в чистом Zr.

Выводы

В данной работе наноразмерная многослойная система Zr/Nb до и после облучения H^+ была исследована с помощью сочетания различных экспериментальных методов и первопринципных расчетов. Многослойная система Zr/Nb с толщиной отдельных слоев 80 ± 10 нм и 100 ± 10 нм для Zr и Nb, соответственно, была сформирована с помощью магнетронного распыления. Микроструктуры характеризуются наноразмерными столбчатыми зёрнами со средним размером от 20 до 50 нм. Рентгеноструктурный анализ показал наличие макро- и микродеформаций в НМС Zr/Nb. Эти деформации заметно выше для слоев Zr, поскольку, согласно первопринципным расчетам, смещения атомов Zr от идеальной решетки вблизи границы раздела значительно больше, чем смещения атомов Nb. Облучение ионами H^+ с энергией 900 кэВ в течение 30 минут приводит к интенсивному накоплению H вблизи границ раздела Nb/Zr из-за наибольшей энергии связи водорода в атомном слое металла вблизи них. Уменьшение средней энергии связи водорода на атомный слой металла с увеличением расстояния между атомным слоем и границей раздела происходит медленнее в слое Zr, чем в слое Nb, что объясняет преобладающую локализацию водорода в слоях Zr и увеличение микродеформаций, наблюдаемых методами высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда и рентгеноструктурного анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10343).