

**СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ГИДРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ИЗ ЦИРКОНИЯ И НИОБИЯ: СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И КОНТРОЛЬ МЕТОДОМ ТЕРМОЭДС (ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД)**© 2024 г. В.В. Ларионов<sup>1,\*</sup>, Р.С. Лаптев<sup>1,\*\*</sup>, А.М. Лидер<sup>1,\*\*\*</sup><sup>1</sup>Томский политехнический университет, Россия 634050 Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: \*lvv@tpu.ru; \*\*laptevrs@tpu.ru; \*\*\*lider@tpu.ru

Поступила в редакцию 15.05.2024; после доработки 07.06.2024

Принята к публикации 05.07.2024

Для получения слоистых материалов с включением водорода использованы пленки Nb/Zr с различным количеством слоев от 50 до 100. Пленки напыляли на подложку из кремния вакуумно-магнетронным способом на специализированной установке. Толщину пленок варьировали от 10 до 50 нм. Полученный материал гидрировали протонами на электростатическом генераторе ТПУ с энергией до 1,2 МэВ. Определены режимы нанесения наноразмерных металлических многослойных систем Zr/Nb: для Zr-мишени удельная мощность распылительной системы равна 37,9 Вт/см<sup>2</sup>, для Nb-мишени — 26,4 Вт/см<sup>2</sup>. Получено покрытие с четкими границами между индивидуальными слоями циркония и ниобия. Показано, что оптимальными режимами для исследования наноразмерных слоев Zr/Nb является давление 700 Па, мощность 40 Вт, частота 2 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12,5 % для покрытий с толщиной индивидуальных слоев 100 нм. Для покрытий с толщиной слоев от 10 до 50 нм — давление 650 Па, мощность 40 Вт, частота 1 кГц. Для контроля свойств применяется метод термоэдс (термоэлектрический метод) (ГОСТ 25315—82). Выявлено, что после протонного облучения происходит интенсивное накопление атомов водорода вблизи интерфейсов, снижает дефектность структуры и влечет изменение термоэдс вплоть до инверсии ее знака. Распределение водорода имеет преимущественно бимодальный характер, локальные максимумы концентрации водорода наблюдаются на границах раздела Nb/Zr, а на границе раздела Zr/Nb накопление значительно ниже. Локализация водорода вблизи интерфейсов происходит преимущественно в окрестности циркония.

*Ключевые слова:* пленки, гидрирование протонами, цирконий, никель, контроль, термоэдс.

**LAERED COMPOSITE HYDROGENATED FILMS OF ZIRCONIUM AND NIOBIUM: METHOD OF PRODUCTION AND CONTROL OF PROPERTIES BY THERMOPOWER METHOD**© 2024 V.V. Larionov<sup>1,\*</sup>, R.S. Laptev<sup>1,\*\*</sup>, A.M. Lider<sup>1,\*\*\*</sup><sup>1</sup>Institute of Physics and Technology, National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia 634050 Tomsk, Lenin Avenue, 30

E-mail: \*lvv@tpu.ru; \*\*laptevrs@tpu.ru; \*\*\*lider@tpu.ru

In this work, to obtain layered materials with the inclusion of hydrogen, Nb/Zr films with different numbers of layers from 50 to 100 were used. The films were sputtered onto a silicon substrate using the vacuum-magnetron method in a specialized installation. The film thickness was varied from 10 to 50 nm. The resulting material was hydrogenated with protons on a TPU electrostatic generator with an energy of up to 1,2 MeV. The optimal modes for deposition of nano-sized metal multilayer Zr/Nb systems have been determined: for a Zr target, the specific power of the sputtering system is 37,9 W/cm<sup>2</sup>, for a Nb target — 26,4 W/cm<sup>2</sup>. A coating with clear boundaries between the individual layers of zirconium and niobium was obtained. It is shown that the optimal modes for studying nano-sized Zr/Nb layers are pressure 700 Pa, power 40 W, frequency 2 kHz, plasma fill factor 12,5 % for coatings with a thickness of individual layers of 100 nm. For coatings with individual layer thicknesses from 10 to 50 nm, the optimal pressure is 650 Pa, power 40 W, frequency 1 kHz. To control properties, the thermopower method is used. It was revealed that after proton irradiation there is an intensive accumulation of hydrogen atoms near the interfaces, which entails a change in the thermopower up to an inversion of its sign. The hydrogen distribution is predominantly bimodal, with local maxima in hydrogen concentration observed at the Nb/Zr interface, and the accumulation at the Zr/Nb interface is significantly lower. Hydrogen localization near the interfaces occurs predominantly in the vicinity of zirconium.

*Keywords:* films, proton hydrogenation, zirconium, nickel, control, thermopower.

DOI: 10.31857/S0130308224080021

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время актуальным становится получение энергии из солнечных панелей, встроенных в различные конструкции, датчиков нагрузки, чтобы отслеживать состояние конструкционных материалов, разработка электроники, встроенной в одежду человека, отслеживающей его здоровье. Разработаны антенны, способные поглощать из окружающего пространства сигналы Wi-Fi, Bluetooth и сотовых телефонов и превращать их в пригодную для использования электроэнергию. Предполагается, что ключом к этим технологиям служит слоистая среда, уложенная плоским слоем толщиной всего в несколько атомов. Ими можно красить промышлен-

ные объекты, делать датчики, следящие за нагрузкой и трещинами. Их можно накладывать на окна прозрачным слоем, который становится видимым только при показе информации. Устройства для поглощения радиоволн смогут питать электронику.

Многослойные композиционные пленки обеспечивают изменение локальных свойств материалов [1—7]. Одними из наиболее разработанных способов создания являются методы аддитивного производства и физического осаждения, которые позволяют создавать функционально-градиентные 3D- и 2D-материалы (ФГМ) соответственно [1]. Вопросы повышения физико-механических свойств объемных изделий аддитивного производства, в том числе и водородной стойкости, обсуждаются во многих работах [8—16]. Известны исследования наноразмерных металлических многослойных систем, полученных методами физического осаждения, обладающим свойствами самовосстановления, в том числе на основе системы Zr/Nb [17—23]. В данных работах частично обозначена проблема дефектной структуры низкой размерности (вакансии и их комплексы, дислокации и др.). Заметим, что напыление циркония и ниобия в виде пленки обычно производят с целью повышения коррозионных свойств материалов для подавления вредного влияния коррозирующих примесей и улучшение коррозионных свойств самого циркония, например в реакторных установках [28—31].

Перспективными методами анализа структуры функционально-градиентных материалов при облучении и накоплении водорода, позволяющие исследовать динамику термоэлектрических свойств в широком диапазоне концентраций, является метод термоэдс (термоэлектрический метод, ГОСТ 25315—82), широко примененный для изучения графена и подобных материалов [24—27]. Ключевым моментом является применение данного метода исследования слоистой среды, в которую внедрен водород. Наиболее простым является случай, когда вклад проводимости осуществляется в однородной среде носителями одного типа. Между тем, в данном случае в проводимости могут участвовать носители тока, принадлежащие нескольким зонам (например, электроны и дырки в переходных металлах) или несколько групп носителей тока, принадлежащих одной зоне, но соответствующие различным областям сильно анизотропной поверхности Ферми.

Факторы, влияющие на накопление водорода (гидрирование), проанализированы во многих работах [31—34]. В процессе изготовления слоев (после радиационного воздействия и напыления) требуется оперативный анализ и контроль взаимодействия водорода со структурой слоистой среды. В указанных целях нами предложено измерять величину термоэдс [35, 36]. Наблюдение за изменением термоэдс в ходе изменения свойств слоев при насыщении водородом имеет определенные преимущества. Термоэдс реагирует на возмущения решетки вблизи дефекта не только величиной, но и знаком эффекта. При этом может быть получена информация не только о роли дефектов, но и о механизме их образования.

Целью работы является получение, анализ и контроль дефектности наноразмерных гидрированных многослойных систем Zr/Nb методами термоэдс, энергодисперсионной спектроскопии и оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нанесение слоев Zr/Nb проводилось на установке «Радуга спектр» (Томский политехнический университет). В качестве подложки использован образец кремния размером 0,5 мм толщиной и 20×20 мм. Образцы предварительно полировали наждачной бумагой до шероховатости 0,1 мкм. Использован вакуумный дуговой испаритель с коаксиальным плазменным фильтром. Камеру предварительно вакуумировали до давления  $2,5 \times 10^{-3}$  Па. Перед осаждением образцы были подвергнуты ионной бомбардировке в аргоновой плазме тлеющего разряда при 1500 В в течение 5 мин. Измерение толщины пленки проводилось на приборе Calotest SAT-S-0000 методом шарового истирания при помощи стального шара известного радиуса. Образцы фиксировались в специальном держателе, расположенном в вакуумной камере, предельное остаточное давление в камере составляло  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Па. Для удаления различных типов загрязнений и оксидной пленки, сформированной на поверхности материала, использовалась ионная очистка. Очистка поверхности исследуемых образцов осуществлялась ионами аргона с использованием низкоэнергетичного ионного источника до осаждения покрытия. После облучения на ускорителе ионами водорода концентрация водорода в образцах измерялась при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO. Анализ материала осуществлен на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС) компании JEOL Ltd (Япония). Гидрирование осуществляли протонами с энергией до 1,75 МэВ и током пучка до 33 мкА на протонном ускорителе с флюенсом от  $3,4 \cdot 10^{15}$  до  $3,4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Анализ глубины имплантации протонов проводился в программном пакете SRIM-2013. Моделирование было выполнено для многослойных систем Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев 25 и 100 нм и общей толщи-

ной  $\sim 1$  мкм. При данной энергии протоны эффективно останавливаются преимущественно в слоистой среде, и лишь небольшое их число достигает кремниевой подложки. Исследование распределения химических элементов в слоях Zr/Nb после наводороживания осуществлялись методом оптической эмиссионной спектроскопии высокочастотного тлеющего разряда (ОЭСТР) на спектрометре GD-Profilier 2 (Франция), оснащенным высокочастотным импульсным генератором переменным током. Распределение химических элементов по глубине исследовалось в импульсном режиме при мощности 40 Вт, давлении 650 Па, частоте 1 кГц, коэффициенте заполнения 25 %. Распыление проводилось на аноде диаметром 4 мм, рабочим газом является аргон. Термоэдс измеряли зондом из золота дифференциальным методом относительно эталонного образца из меди. Это обеспечивало высокую чувствительность и минимальные погрешности. Соединение исследуемого и эталонного образцов осуществлялось с помощью массивного медного блока, который подвергался регулируемому нагреву. Измерения для каждого образца проводились по 5 раз с поворотом его на 180 град для усреднения возможных неоднородностей структуры по площади. Площадь зонда составляла 1 мм<sup>2</sup>. Погрешность измерений термоэдс из-за температурных нестабильностей не превышала 5 % [20].

Значения термоэдс теоретически обоснованы в работах [37—39], где получена формула:

$$E_s = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial(\ln g(E_F))}{\partial E}, \quad (1)$$

где  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми;  $\xi = 0,1$  — численный коэффициент;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $e$  — заряд электрона;  $T$  — температура. Известна также зависимость  $E(T)$  в форме закона  $E \sim T^{1/2}$  [39]. Для термоэдс в прыжковой области, что типично для слоистой среды, исследуемой в данной работе, может быть характерной линейная асимптотика:

$$E \sim T. \quad (2)$$

Часто подчеркивается, что имеется отклонение от формулы (2), при котором в области действия закона Мотта термоэдс не зависит от температуры  $E_s(T) \sim \text{const}$ . Такое поведение может являться следствием специальной формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми [37]. В наших исследованиях наблюдается резко неоднородная зависимость термоэдс от температуры, причем в ряде случаев со сменой знака. Для термоэдс в прыжковой области, что типично для слоистой среды, исследуемой в данной работе, может быть характерной линейная асимптотика  $E \sim T$ .

$$E_s = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln \sigma(E_F))}{\partial E}, \quad (3)$$

где  $\sigma(E_F)$  — проводимость на уровне Ферми;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $e$  — заряд электрона;  $T$  — температура.

Толщина подложки для формирования слоистой среды составляет 0,5 мм, поэтому предварительно исследовано распределение температуры в образцах (рис. 1). Согласно теории термоэлектрического эффекта, известны следующие уравнения распределения температуры и электрического потенциала в металле [34, 43]:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} + \nabla \cdot (ST \cdot (\sigma \cdot (\nabla \phi - S \nabla T)) - \lambda \cdot \nabla T) = \dot{q} = E \cdot J; \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \left( \sigma (-\nabla \phi - S \nabla T) - \frac{\partial(\epsilon_0 \cdot \nabla \phi)}{\partial t} \right) = 0, \quad (5)$$

где  $\rho$  — плотность материала;  $c_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $T$  — температура, К;  $S$  — коэффициент Зеебека;  $\sigma$  — электропроводность;  $\phi$  — электростатический потенциал;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость;  $\dot{q}$  — изменение тепла в единицу времени на единицу объема;  $E$  — напряженность электрического поля;  $J$  — плотность тока.

Распределение термоэлектрического потенциала в сплаве циркония и ниобия для различного диапазона температур было нами исследовано с помощью программы Comsol (рис. 1). При разнице температур 100 град глубина воздействия теплового поля в точке контакта достигает примерно 0,5 мм. В то же время можно отметить, что разность потенциалов у разных материалов также значительно различается при разных перепадах температур. Это показывает, что в

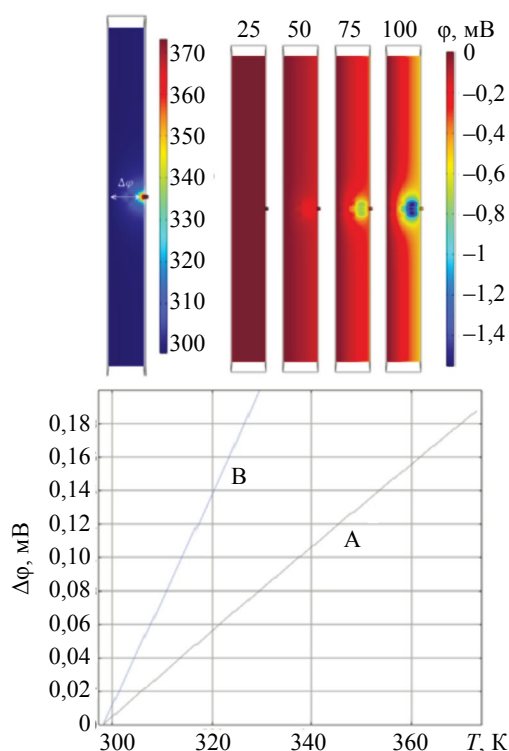


Рис. 1. Распределение термоэлектрического потенциала в материале и изменение разности потенциалов с температурой (толщина 0,5 мм), А — Nb; В — Zr.

исследованном нами диапазоне толщины материала разность потенциалов между двумя точками среды может обоснованно характеризовать изменение внутренних свойств материала.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При гидрировании слоистой среды отмечено, что образование систем слоистая среда—водород происходит несколькими способами. Наиболее простая ситуация характерна для низкой концентрации водорода. Однако введение даже малых количеств водорода в слоистую матрицу вызывает стабильный фазовый переход с изменением структуры (распределение водорода меняется с количеством слоев и их соотношением). Таким образом, водород в слоистой среде изменяет систему своим присутствием, но и образует новой структуру в виде водородной подсистемы, а также изменяет границы и их структуру, и, в конечном счете, требует дополнительного перераспределения энергии.

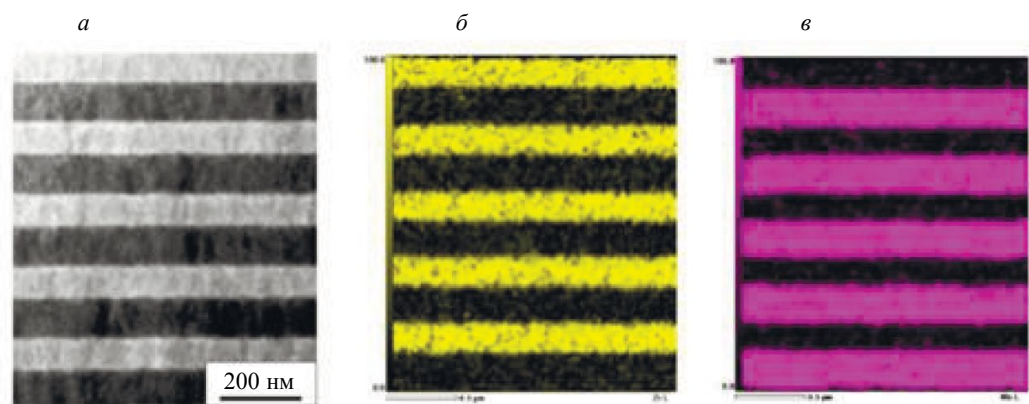


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр (ЭДС) поперечного сечения (а) и результаты ЭДС-анализа слоев Zr (б) и Nb (в) в системе Zr/Nb с толщиной слоев 100 нм.

Из рис. 2 следует, что в результате напыления формируются четкая слоистая среда Zr/Nb с толщиной индивидуальных слоев  $100 \pm 10$  нм с четкими границами между отдельными слоями без дефектов. Данные просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (ЭДС) подтверждают образование многослойных структур с четкими границами между слоями циркония (Zr) и ниобия (Nb), напыленных на подложку из кремния. На рис. 2 можно наблюдать четкие контрастные линии, что указывает на хорошее качество слоев и отсутствие интердиффузии между ними. ЭДС-анализ слоев циркония и ниобия показывает равномерное распределение элементов по всему объему покрытия. Отсутствие видимых дефектов, таких как трещины или микропоры, свидетельствует о высоком качестве полученного покрытия. Это подтверждает значительную степень контролируемости процесса осаждения, что важно для создания материалов с заданными физико-химическими свойствами, в частности в условиях радиационного воздействия. Отметим, что при гидрировании из газовой фазы при температуре  $650^\circ\text{C}$  наблюдаются искажения слоев вплоть до их разрушения. Послойный анализ среды Zr/Nb после протонного облучения методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) показывает интенсивное накопление атомов водорода вблизи границ слоев. Распределение водорода имеет преимущественно бимодальный характер, локальные максимумы концентрации водорода наблюдаются на границах раздела Nb/Zr, в то время как на границе раздела Zr/Nb накопление значительно ниже, при этом локализация водорода вблизи границ происходит преимущественно в окрестности циркония. Преимущественная локализация водорода вблизи границ со стороны циркония обусловлена существенным отличием энергии связи водорода в каждом атомном слое Zr/Nb. С увеличением расстояния от границы в слое Zr данное снижение происходит медленнее, чем в слоях Nb. Таким образом, облучение протонами многослойных систем Zr/Nb приводит к асимметричному распределению внедренных ионов водорода, которые накапливаются преимущественно на границе Nb/Zr, при этом локализация водорода вблизи границ происходит в окрестности циркония.

В качестве инструмента исследования среды дополнительно использован метод измерения термоэдс (термоэлектрический метод). Данные измерений термоэдс приведены на рис. 3—6 и в табл. 1. Слоистая среда в присутствии водорода сильно изменяет свойства металлов, происходит изменение структуры, в результате которого система, способная поглотить незначительное количество водорода, превращается в систему, где с каждым слоем металла может быть связано значительно большее количество атомов водорода (см. рис. 3). Возможно образование водородной подсистемы металл—водород вдоль границы слоя так, как и системы водород—водород. Отношение  $E_s(100)/E_s(10)$  (см. рис. 3), определяемое по формуле (1), показывает усредненное значение специальной формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Ее величина изменяется (см. рис. 3) более, чем в 5 раз.

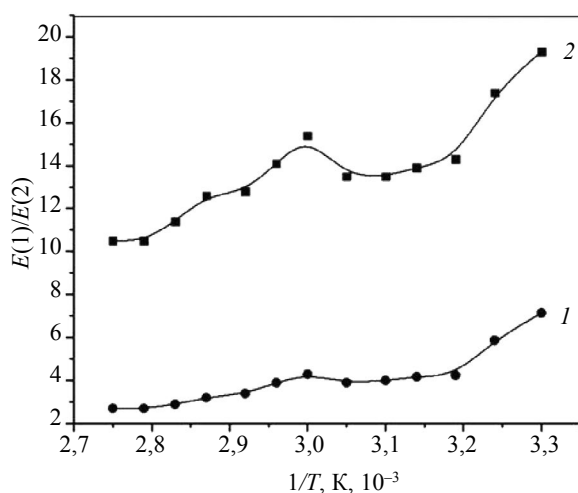


Рис. 3. Зависимость относительной термоэдс от обратной температуры для разного соотношения количества слоев: 1 — для облученного протонами образца 100/100; 2 — необлученные образцы 100/100 слоев.

Наблюдается заметное различие в поведении термоэдс облученных (кривая 3) и необлученных слоев (кривая 1) с резким изменением проводимости среды (рис. 4).

Результаты рис. 5 свидетельствуют, что коэффициент Зеебека  $S_T = \Delta E / \Delta t$  слоистой среды с числом слоев 10/10 при облучении протонами по сравнению с необлученной увеличивается с

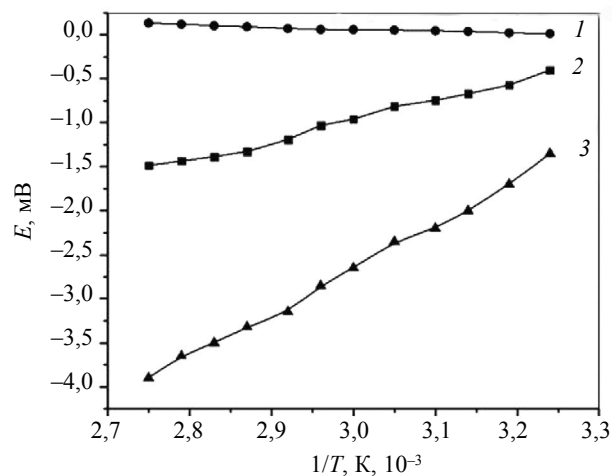


Рис. 4. Зависимость термоэдс от  $1/T$ : 1 — 100/100; 2 — 10/10; 3 — облученный 100/100.

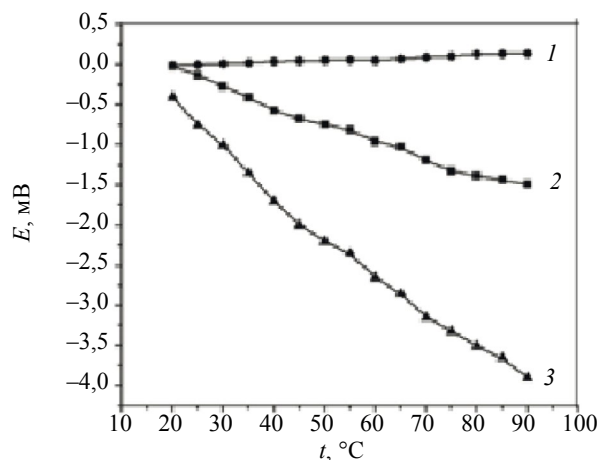


Рис. 5. Зависимость термоэдс слоистой среды Zr/Nb от температуры: 1 — 100/100 (без облучения); 2 — 10/10 (без облучения); 3 — образец 2 (облучение протонами с энергией 1,75 МэВ, ток 33 мкА, время 120 мин).

0,020 до 0,057 мВ/К. Для среды 100/100 (без облучения) его величина равна 0,006 мВ/К. Как и следовало ожидать, наблюдается преобладание иных носителей тока. Это свидетельствует о том, что на границах среды не возникает существенных барьеров для движения водорода.

Таблица 1

Изотермы слоистой среды для различного соотношения слоев

| Температура, °C | 10/10 без облучения | 100/100 без облучения | 100/100 с облучением |
|-----------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| 45              | -0,67               | 0,05                  | -2,00                |
| 65              | -1,03               | 0,07                  | -2,85                |
| 95              | -1,54               | 0,15                  | -4,20                |

Как видно из табл. 1, значения термоэдс весьма чувствительны к изменению числа слоев и гидрированию. На рис. 6 для сравнения приведены изменения термоэдс однородной среды (смесь однородных сплавов). Заметим, что инверсия значений термоэдс, наблюдаемая по данным табл. 1, характерна также не только для слоистой среды, но зависит и от концентрации водорода (рис. 6). Этот результат аналогичен данным работы [43].

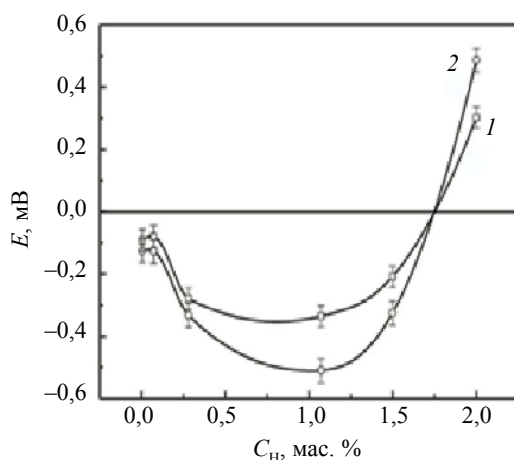


Рис. 6. Изотермы термоэдс в зависимости от концентрации водорода в сплаве Э110 (1 —  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2 —  $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

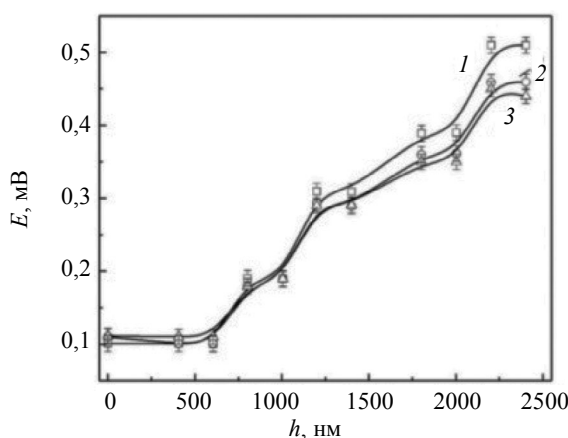


Рис. 7. Влияние толщины покрытия ниобием на цирконий на величину термоэдс (по абсолютной величине) в условиях различной величины нагрузки на зонд (1 — сила прижатия зонда к образцу сплава циркония равна 0,3 Н; 2 — 0,2 Н; 3 — без нагрузки). Концентрация водорода во всех случаях равна 1,07 мас. %.

Из рис. 7 следует, что наблюдается ступенчатая зависимость термоэдс по глубине однородного сплава, что связано, видимо, с прыжковым характером термоэдс, обусловленной наличием водорода [17, 22, 24]. Отметим, что слоистость, благодаря водороду, может формироваться [42] спонтанно. При увеличении концентрации водорода образующиеся дефекты вносят положительный вклад в термоэдс и имеют дислокационную природу (см. рис. 7). Например, изменение толщины покрытия никеля приводит к появлению прыжковой проводимости полученного материала. Это явление хорошо наблюдается на рис. 7. Данный вывод подтверждается наличием плато на всех графиках и может быть объяснен изменением плотности электронных состояний на границе цирконий—ниобий. Ее величина зависит также от концентрации водорода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ВЫВОДЫ

1. Гидрирование протонами снижает дефектность многослойной структуры наноразмерных пленок на основе Nb/Zr в отличие от других методов гидрирования.

2. Показано, что оптимальными режимами для получения наноразмерных слоев Zr/Nb для покрытий с толщиной индивидуальных слоев 100 нм является давление 700 Па, мощность 40 Вт, частота 2 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12,5 %. Для покрытий с толщиной индивидуальных слоев от 10 до 50 нм оптимальное давление 650 Па, мощность 40 Вт, частота 1 кГц, коэффициент заполнения плазмы 12,5 %. Для реализации четких границ между слоями необходимая мощность составляет 37,9 Вт/см<sup>2</sup> для Zr, для Nb-мишени — 26,4 Вт/см<sup>2</sup>.

3. Величина термоэдс слоистых материалов на основе пленок Nb/Zr существенно зависит от количества слоев и содержания водорода, что позволяет использовать для анализа данного рода материалов.

5. Выявлено, что при протонном облучении происходит интенсивное накопление атомов водорода вблизи границ слоев, что вызывает изменение термоэДС вплоть до инверсии ее знака.

6. Распределение водорода имеет бимодальный характер, локальные максимумы концентрации водорода наблюдаются на границах раздела Nb/Zr, в то время как на границе раздела Zr/Nb накопление водорода значительно ниже. Локализация водорода вблизи границ происходит преимущественно в окрестности циркония.

Исследование выполнено по Программе «Приоритет 2030» ТПУ при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005 с использованием научного оборудования Центра коллективного использования ТПУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Feng Z., Haq L., Huang L., Xin Ch., Wang Y., Bilotti E., Essa Kh., Zhang H., Li Z., Yan F., Peijs T. A Review on Functionally Graded Materials and Structures via Additive Manufacturing: From Multi-Scale Design to Versatile Functional Properties // *Advanced Materials Technologies*. John Wiley & Sons, Ltd. 2020. V. 5. P. 1900981.
2. Bhattacharyya A., Maurice D. Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings // *Mechanics of Materials*. Elsevier. 2019. V. 129. P. 50—56.
3. Суфияров В.Ш., Орлов А.В., Борисов Е.В., Полозов И.А., Попович А.А., Чуковенкова М.О., Соклаков А.В., Михалюк Д.С. Конечно-элементное моделирование одноосного растяжения образцов из функционально-градиентного материала с использованием мультилинейной модели пластичности // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. Вып. 1. С. 26—31.
4. Onishchenko D.V., Popovich A.A., Wang X.S. Synthesis of the nanodimensional powder of tungsten carbide for the development of functional nanocomposite coatings // *Russ. J. Non-ferrous Metals*. 2013. V. 54. P. 246—251.
5. Попович А.А. Аддитивные технологии как новый способ создания перспективных функциональных материалов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2020. № 1 (775). С. 19—25.
6. Попович А.А., Борисов Е. В., Суфияров В.Ш., Попович А.А. Формирование заданных свойств функционально-градиентного сплава Inconel 718 с использованием аддитивных технологий // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2018. № 11 (761). С. 14—22.
7. Orlov A. V., Orlov V.S., Sufiarov V.S., Borisov E.V., Polozov I.A., Masaylo D.V., Popovich A.A., Chukovenkova M.O., Soklakov A.V., Mikhaliuk D.S. Numerical simulation of the inelastic behavior of a structurally graded material // *Letters on Materials*. 2019. No. 9. P. 97—102.
8. Silverstein R., Eliezer D. Hydrogen trapping in 3D-printed (additive manufactured) Ti-6Al-4V // *Materials Characterization*. 2018. V. 144. P. 297—304.
9. Metalnikov P., Eliezer D., Ben-Hamu G. Hydrogen trapping in additive manufactured Ti-6Al-4V alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2021. V. 811. P. 141050.
10. Panin V.E., Panin S.V., Shugurov A.R. The Effect of Nanoscale Mesoscopic Structural States Associated with Lattice Curvature on the Mechanical Behavior of Ti-6Al-4V Alloy // *Physical Mesomechanics*. 2020. V. 23. P. 457—465.
11. Boyangin E.N., Perevalova O.B., Panin A.V., Martynov S.A. The Effect of Electron Beam Welding on the Microstructure and Microhardness of 3D-Printed Products from Titanium Alloy Ti-6Al-4V // *Physics of Metals and Metallography*. 2021. V. 122. P. 41—147.
12. Navi N.U., Sabatani E. Hydrogen effects on electrochemically charged additive manufactured by electron beam melting (EBM) and wrought Ti-6Al-4V alloys // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 25523—25540.
13. Brosh E., Navi N.U., Rozen B.A., Noam Eliaz. Microvoids in electrochemically hydrogenated titanium-based alloys // *Intern. Journal of Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 27234—27242.
14. Svetlizky D., Das M., Zheng B., Vyatskikh A., Bose S., Bandyopadhyay A., Julie M., Schoenung J.M., Enrique J., Lavernia E.J., Eliaz Noam. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics defects, challenges and applications // *Materials Today*. 2021. V. 49. P. 271—295.
15. Doğu M.N., Ezen Z., Davud K., Tan E. Microstructural and texture evolution during thermohydrogen processing of Ti6-Al-4V alloys produced by electron beam melting // *Materials Characterization*. 2020. V. 168. P. 110549.
16. Bilgin G.M., Esen Z., Akin S.K., Dericioglu A.F. Optimization of the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by selective laser melting using thermohydrogen processes // *Materials Science and Engineering*. 2017. V. 700. P. 574—582.
17. Callisti M., Karlik M., Polcar T. Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening // *Scripta Materialia. Acta Materialia Inc*. 2018. V. 152. P. 31—35.
18. Sen H.S., Polcar T. Vacancy-interface-helium interaction in Zr-Nb multi-layer system: A first-principles study // *Journal of Nuclear Materials*. 2019. V. 518. P. 11—20.

19. Monclús M.A., Callisti M., Polcar T., Lozano-Perez S., Yang L.W., LLorca J., Molina-Ajdareguia J.M. Selective oxidation-induced strengthening of Zr/Nb nanoscale multilayers // *Acta Materialia*. 2017. V. 122. P. 1—10.
20. Daghbouj D., Callisti M., Sen H.S., Karlic M., Cech J., Vronka M., Havranek V., Capek J., Minarec P., Bobar B., Polcar T. Interphase boundary layer-dominated strain mechanisms in Cu+ implanted Zr-Nb nanoscale multilayers // *Acta Materialia*. Acta Materialia Inc. 2021. V. 202. P. 317—330.
21. Callisti M., Lozano-Perez S., Polcar T. Structural and mechanical properties of  $\gamma$ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites // *Materials Letters*. 2016. V. 163. P. 138—141.
22. Frutos E., Polcar T., Callisti M., Karlik M. Length-scale-dependent mechanical behaviour of Zr/Nb multilayers as a function of individual layer thickness // *Materials Science and Engineering A*. 2015. V. 632. P. 137—146.
23. Monclús M.A., Callisti M., Polcar T., Yang L.W., Molina-Ajdareguia J.M., LLorca J. Effect of layer thickness on the mechanical behaviour of oxidation-strengthened Zr/Nb nanoscale multilayers // *Journal of Materials Science*. 2018. V. 53. P. 5860—5878.
24. Варламов А.А., Кавокин А.В., Лукьянчук И.А., Шарапов С.Г. Аномальные термоэлектрические и термомагнитные свойства графена // *УФН*. Т. 182. С. 1229—1234.
25. Geim K.L. Status and Prospects // *Science*. 2009. V. 324. P. 1530.
26. Grosse, K.L., Bae M.H., Lian F., King W.P. Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene-metal contacts // *Nature Nanotech*. 2011. V. 6. P. 287—290.
27. Pick M.A., Sonnenberg K.A. Model for atomic hydrogen-metal interactions—application to recycling, recombination and permeation // *J. Nucl. Mater*. 1985. V. 131. P. 208—220.
28. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O.V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // *J. Nucl. Mater*. 1998. V. 255. P. 105—115.
29. Puls M.P. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking. London: Springer Science & Business Media, 1991. P. 237—246.
30. Choudhuri G., Mukherjee P., Gayathri N., Kain V., Kumar M.K., Srivastava D., Basu S., Mukherjee D., Dey G.K. Effect of heavy ion irradiation and  $\alpha+\beta$  phase heat treatment on oxide of Zr-2.5 Nb pressure tube material // *J. Nucl. Mater*. 2017. V. 489. P. 22—32.
31. Xu F., Zhang X., Zhang H. A review on functionally graded structures and materials for energy absorption // *Engineering Structures*. 2018. V. 171. P. 309—325.
32. Wang F., Li R., Ding C., Wan J., Yu R., Wang Z. Effect of catalytic Ni coating with different depositing time on the hydrogen storage properties of ZrCo alloy // *Int. J. Hydrogen Energy* 2016. V. 41. P. 17421—17432.
33. Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Tu G., Dong C. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy // *Surf. Coat. Technol*. 2007. V. 201. P. 6297—6303.
34. Чернов И.П., Иванова С.В., Крёнинг М.К., Коваль Н.В., Ларионов В.В., Лидер А.М., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом // *ЖТФ*. 2012. Т. 57. С. 392—398.
35. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // *Key Eng. Mater*. 2016. V. 683. P. 199—202.
36. Askhatov A., Larionov V.V., Kudiyarov V.N. Analysis of hydrogenated zirconium alloys irradiated with gamma-rays // In MATEC Web of Conferences. 2017. V. 102. P. 1003—1006.
37. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: МГУ, 1984. 192 с.
38. Демидов С.В., Кондрин М.В., Пирнин А.А., Случанко Н.Е., Самарин Н.А., Ляпин А.Г., Бискупский Дж. Термоэдс в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина // *Письма в ЖТФ*. 1998. Т. 68. С. 801—806.
39. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press. 2nd ed. Edition. 2012. 608 p.
40. Antonova E.E., Looman D.C. Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS / *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc. IEEE*. 2005. P. 200—203.
41. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Laptev R. S., Mironov Yu. P., Zhapova D. Yu., Girsova N.V., Gusarenko A.A., Barmina E.G., Kashina O.N. Crystal Structure Defects in Titanium Nickelide after Abc pressing at Lowered Temperature // *Materials*. 2022. V. 15. P. 1—15.
42. Callisti M., Karlik M., Polcar T. Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening // *Scripta Materialia*. Acta Materialia Inc. 2018. V. 152. P. 31—35.
43. Xu Shupeng, Larionov V.V., Soldatov A. and Chang Jianglei. Analysis for hydrogen concentration in titanium alloys using Multi-frequency eddy current // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2020. V. 70. P. 1001408.

## REFERENCES

1. Li Y., Feng Z., Haq L., Huang L., Xin Ch., Wang Y., Bilotti E., Essa Kh., Zhang H., Li Z., Yan F., Peijs T. A Review on Functionally Graded Materials and Structures via Additive Manufacturing: From

Multi-Scale Design to Versatile Functional Properties // Advanced Materials Technologies. John Wiley & Sons, Ltd. 2020. V. 5. P. 1900981.

2. *Bhattacharyya A., Maurice D.* Residual stresses in functionally graded thermal barrier coatings // Mechanics of Materials. Elsevier. 2019. V. 129. P. 50—56.

3. *Sufiiarov V., Orlov F., Bonsov E., Polozov I.* Computer Modelling of Uniaxial Tension of Functionally Graded Material Produced by Additive Manufacturing // Technical Physics. 2021. V. 66. P. 23—27.

4. *Onishchenko D.V., Popovich A.A., Wang X.S.* Synthesis of the nanodimensional powder of tungsten carbide for the development of functional nanocomposite coatings // Russ. J. Non-ferrous Metals. 2013. V. 54. P. 246—251.

5. *Popovich A.A.* Additive Technologies as Breakthrough Solutions for Creating Advanced Functional Materials // Metal Science and Heat Treatment. 2020. V. 62. P. 18—24.

6. *Popovich V.A., Borisov E., Sufiiarov V.* Functionally graded Inconel 718 processed by additive manufacturing: Crystallographic texture, anisotropy of microstructure and mechanical properties // Materials & Design. 2016. V. 114. P. 441—449.

7. *Orlov A.V., Orlov V.S., Sufiiarov V.S., Borisov E.V., Polozov I.A., Masaylo D.V., Popovich A.A., Chukovenkova M.O., Soklakov A.V., Mikhaliuk D.S.* Numerical simulation of the inelastic behavior of a structurally graded material // Letters on Materials. 2019. V. 9. P. 97—102.

8. *Silverstein R., Eliezer D.* Hydrogen trapping in 3D-printed (additive manufactured) Ti-6Al-4V // Materials Characterization. 2018. V. 144. P. 297—304.

9. *Metalnikov P., Eliezer D., Ben-Hamu G.* Hydrogen trapping in additive manufactured Ti-6Al-4V alloy // Materials Science and Engineering: A. 2021. V. 811. P. 141050.

10. *Panin V.E., Panin S.V., Shugurov A.R.* The Effect of Nanoscale Mesoscopic Structural States Associated with Lattice Curvature on the Mechanical Behavior of Ti-6Al-4V Alloy // Physical Mesomechanics. 2020. V. 23. P. 457—465.

11. *Boyangin E.N., Perevalova O.B., Panin A.V., Martynov S.A.* The Effect of Electron Beam Welding on the Microstructure and Microhardness of 3D-Printed Products from Titanium Alloy Ti-6Al-4V // Physics of Metals and Metallography. 2021. V. 122. P. 41—47.

12. *Navi N.U., Sabatani E.* Hydrogen effects on electrochemically charged additive manufactured by electron beam melting (EBM) and wrought Ti-6Al-4V alloys // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 25523—25540.

13. *Brosh E., Navi N.U., Rozen B.A., Noam Eliaz.* Microvoids in electrochemically hydrogenated titanium-based alloys // Intern. Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 27234—27242.

14. *Svetlizky D., Das M., Zheng B., Vyatskikh A., Bose S., Bandyopadhyay A., Julie M., Schoenung J.M., Enrique J., Lavernia E.J., Eliaz Noam.* Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics defects, challenges and applications // Materials Today. 2021. V. 49. P. 271—295.

15. *Doğu M.N., Ezen Z., Davud K., Tan E.* Microstructural and texture evolution during thermohydrogen processing of Ti6-Al-4V alloys produced by electron beam melting // Materials Characterization. 2020. V. 168. P. 110549.

16. *Bilgin G.M., Z. Esen Z., Akin S.K., Dericioglu A. F.* Optimization of the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by selective laser melting using thermohydrogen processes // Materials Science and Engineering. 2017. V. 700. P. 574—582.

17. *Callisti M., Karlik M., Polcar T.* Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening // Scripta Materialia. Acta Materialia Inc. 2018. V. 152. P. 31—35.

18. *Sen H.S., Polcar T.* Vacancy-interface-helium interaction in Zr-Nb multi-layer system: A first-principles study // Journal of Nuclear Materials. 2019. V. 518. P. 11—20.

19. *Monclús M.A., Callisti M., Polcar T., Lozano-Perez S., Yang L.W., LLorca J., Molina-Ajdareguia J.M.* Selective oxidation-induced strengthening of Zr/Nb nanoscale multilayers // Acta Materialia. 2017. V. 122. P. 1—10.

20. *Daghbouj D., Callisti M., Sen H.S., Karlik M., Cech J., Vronka M., Havranek V., Capek J., Minarec P., Bobar B., Polcar T.* Interphase boundary layer-dominated strain mechanisms in Cu+ implanted Zr-Nb nanoscale multilayers // Acta Materialia. Acta Materialia Inc. 2021. V. 202. P. 317—330.

21. *Callisti M., Lozano-Perez S., Polcar T.* Structural and mechanical properties of  $\gamma$ -irradiated Zr/Nb multilayer nanocomposites // Materials Letters. 2016. V. 163. P. 138—141.

22. *Frutos E., Polcar T., Callisti M., Karlik M.* Length-scale-dependent mechanical behaviour of Zr/Nb multilayers as a function of individual layer thickness // Materials Science and Engineering A. 2015. V. 632. P. 137—146.

23. *Monclús M.A., Callisti M., Polcar T., Yang L.W., Molina-Ajdareguia J.M., LLorca J.* Effect of layer thickness on the mechanical behaviour of oxidation-strengthened Zr/Nb nanoscale multilayers // Journal of Materials Science. 2018. V. 53. P. 5860—5878.

24. *Varlamov A.A., Kavokin A.V., Lukianchuk I.A., Sharapov S.G.* Anomalous thermoelectric and thermomagnetic properties of grapheme // UFN. 2012. V. 182. P. 1229—1234.

25. *Geim K.L.* Status and Prospects // Science. 2009. V. 324. P. 1530.

26. *Grosse K.L., Bae M.H., Lian F., King W.P.* Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene-metal contacts // Nature Nanotech. 2011. V. 6. P. 287—290.

27. Pick M.A., Sonnenberg K.A. Model for atomic hydrogen-metal interactions—application to recycling, recombination and permeation // *J. Nucl. Mater.* 1985. V. 131. P. 208—220.
28. Serra E., Benamati G., Ogorodnikova O.V. Hydrogen isotopes transport parameters in fusion reactor materials // *J. Nucl. Mater.* 1998. V. 255. P. 105—115.
29. Puls M. P. The effect of hydrogen and hydrides on the integrity of zirconium alloy components: delayed hydride cracking. London: Springer Science & Business Media, 1991. P. 237—246.
30. Choudhuri G., Mukherjee P., Gayathri N., Kain V., Kumar M.K., Srivastava D., Basu S., Mukherjee D., Dey G.K. Effect of heavy ion irradiation and  $\alpha + \beta$  phase heat treatment on oxide of Zr-2.5 Nb pressure tube material // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 489. P. 22—32.
31. Xu F., Zhang X., Zhang H. A review on functionally graded structures and materials for energy absorption // *Engineering Structures.* 2018. V. 171. P. 309—325.
32. Wang F., Li R., Ding C., Wan J., Yu R., Wang Z. Effect of catalytic Ni coating with different depositing time on the hydrogen storage properties of ZrCo alloy // *Int. J. Hydrogen Energy* 2016. V. 41. P. 17421—17432.
33. Gao B., Hao S., Zou J., Wu W., Tu G., Dong C. Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2007. V. 201. P. 6297—6303.
34. Chernov I.P., Ivanova S.V., Krening M.K., Koval N., Larionov V.V., Lider A.M., Pushilina N.S., Stepanova E.N., Stepanova O.M., Cherdantsev Yu. P. Properties and structural state of the surface layer in a zirconium alloy modified by a pulsed electron beam and saturated by hydrogen // *Tech. Phys.* 2012. V. 57. P. 392—398.
35. Lider A.M., Larionov V.V., Syrtanov M.S. Hydrogen concentration measurements at titanium layers by means of thermo-EMF // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 683. P. 199—202.
36. Askhatov A., Larionov V.V., Kudiyarov V.N. Analysis of hydrogenated zirconium alloys irradiated with gamma-rays // In *MATEC Web of Conferences.* 2017. V. 102. P. 1003—1006.
37. Zvyagin I.P. Kineticheskie yavleniya v neuporyadochennykh poluprovodnikakh. M.: MGU, 1984. 192 p. (In Russia).
38. Demishev S.V., Kondrin M.V., Pirnin A.A., Sluchanko N.E., Samarin N.A., Lyapin A.G., Biskupski Dz. Termoeds v oblasti pryzhkovoy provodimosti: perekhod ot formuly Motta k formule Zvyagina // *Pis'ma v ZHETF.* 1998. V. 68. P. 801—806 (in Russia).
39. Mott N. F., Davis E. A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press. 2nd ed. Edition. 2012. 608 p.
40. Antonova E.E., Looman D.C. Finite elements for thermoelectric device analysis in ANSYS / *Int. Conf. Thermoelectr. ICT, Proc. IEEE.* 2005. P. 200—203.
41. Lotkov A.I., Grishkov V.N., Laptev R. S., Mironov Yu. P., Zhapova D.Yu., Girsova N.V., Gusarenko A.A., Barmina E.G., Kashina O.N. Crystal Structure Defects in Titanium Nickelide after Abc pressing at Lowered Temperature // *Materials.* 2022. V. 15. P. 1—15.
42. Callisti M., Karlik M., Polcar T. Competing mechanisms on the strength of ion-irradiated Zr/Nb nanoscale multilayers: Interface strength versus radiation hardening // *Scripta Materialia. Acta Materialia Inc.* 2018. V. 152. P. 31—35.
43. Xu Shupeng, Larionov V.V., Soldatov A. and Chang Jianglei. Analysis for hydrogen concentration in titanium alloys using Multi-frequency eddy current // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement.* 2020. V. 70. P. 1001408.