

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ Ti, Zr, V, Fe НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИАПАЗОНЫ ДЕСОРБЦИИ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Mg

И. М. Неклюдов¹, А. Н. Морозов¹, В. И. Журба¹, В. А. Проголаева¹,
А. С. Куприн¹, В. Д. Овчаренко¹, И. В. Колодий¹, А. Г. Галицкий²

¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Украина

²Харьковский Национальный педагогический университет им. Г. С. Сковороды,
Украина
morozov@kipt.kharkov.ua

Методом плазменного распыления-напыления изготовлены композиционные материалы систем на основе Mg с элементами, имеющими низкую растворимость, не формирующие двойные фазы с Mg (Ti, Zr, V, Fe) и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия. Выявлено, что введение таких компонент в магний приводит к снижению температуры десорбции дейтерия (до 300–450 К) в сравнении с выделением из образцов магния (700–800 К). Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов, в зависимости от концентрации элементов с низкой растворимостью в магнии, свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) в зависимости от соотношения компонент. Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер). Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Me свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой растворимостью в композитах.

1. Введение

На современном этапе развития материаловедения особый интерес вызывают материалы в нанокристаллическом состоянии, которые бесспорно создают новые направления и предоставляют дополнительные возможности для положительного решения задач достижения высоких концентраций водорода и, соответственно, технически и экономически приемлемой температурой его десорбции. Исключительное положение нанокристаллических материалов в общем соединении накопителей водорода (СНВ) определяется их уникальными структурными свойствами, обеспечивающими высокую сорбционную спо-

способность и потенциально высокие концентрации хранения водорода. Поэтому вполне закономерно, что в литературе все чаще встречаются сообщения об очередных исследованиях поведения водорода в наноструктурных материалах.

Сплавы на основе магния являются перспективными с точки зрения современных требований к системам металлгидридного хранения водорода (способность поглощения водорода более 5 вес.%) с низкой себестоимостью. Свидетельством значительного научного и прикладного интереса является значительный рост количества публикаций [1-16] и докладов на конференциях [17-21], посвященных изучению поведения водорода в сплавах на основе магния. Однако, их использование сопровождается трудностями, одной из которых является высокая рабочая температура, находящаяся в пределах 500–600 К.

На наш взгляд, заслуживают внимание композиционные материалы в составе которых имеется повышенная концентрация химических элементов, которые имеют низкую растворимость или вообще не взаимодействуют с компонентами композита. Получение и исследование таких композиционных материалов может привести к проявлению превосходных, непредсказуемых свойств.

Одним из способов получения материалов в аморфном/нанокристаллическом состоянии является введение nanoобразующих примесей. На наш взгляд к nanoобразующим примесям следует отнести, прежде всего, химические элементы, имеющие низкую растворимость или вообще не взаимодействующие с компонентами создаваемых соединений. Для изготовления неравновесных композитов, в состав которых намереваются ввести химические элементы, имеющие низкую растворимость в его компонентах, чаще используют шаровую мельницу или магнетронное распыление. В статье [9] представлено сравнительное исследование десорбции H_2 с матрицы гидрида MgH_2 , с добавками различных металлических элементов концентрацией 2-5 ат. %, где в качестве компонент были выбраны элементы Fe, Nb и Zr, потому что они (а) переходные металлы, (б) не формируют двойные фазы с Mg, (с) имеют низкую растворимость в Mg и, по мнению авторов, (д) обладают каталитическими свойствами для сорбции H_2 . Из рис. 1 видно, что введение этих элементов привело к снижению температуры десорбции водорода и имеется зависимость от их природы.

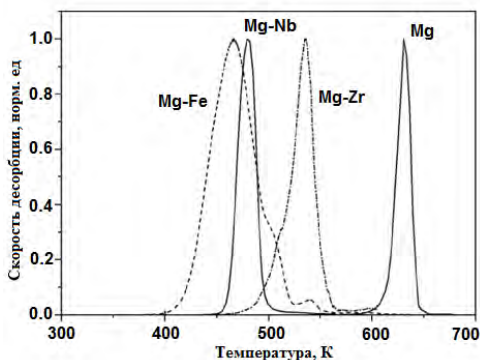


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия из чистого и с добавками нерастворимых компонент композитов на основе MgD_2 [9]

Разрозненные данные, имеющиеся в литературе [22–26], свидетельствуют о перспективности исследований в направлении создания и изучения магниевых композитов, в состав которых входят химические элементы имеющие низкую растворимость и не формирующие двойные фазы с Mg. К таким элементам можно отнести титан, цирконий, ванадий, железо. Так, например, согласно диаграмме состояния системы Mg-Zr соединений этих компонент не существует. Существование соединения Mg_2Zr , полученное О. А. Carson и Д. Т. Austin [27], дальнейшими экспериментами I. M. Vesey и Н. J. Bray [28] не было подтверждено. При этом М. Хансен [29] выразил сомнение, что образцы, исследованные в работе [27], соответствуют понятию «истинного сплава».

В настоящей работе методом плазменного распыления-напыления изготовлены композиционные материалы систем на основе Mg с введением элементов, имеющих низкую растворимость в магнии и не формирующих двойные фазы с Mg (Ti, Zr, V, Fe), и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия.

2. Экспериментальная процедура

2.1. Изготовление композитов систем Mg–Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) с различным соотношением компонент

Для получения композитов систем Mg–Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) с разным содержанием компонент использовался метод плазменного распыления – напыления компонент композита (рис. 2), позволивший поатомным напылением компонент создать композиты с высокой концентрацией нерастворимых компонент.

Расстояние между катодами 240 мм. Напыление композита толщиной 1–3 мкм осуществлялось на фольги из молибдена толщиной $\delta = 0,2$ мм, шириной 10 мм и длиной 250 мм, которые располагались между катодными узлами установки. Параллельно с молибденовыми фольгами располагались медные пластинки размером 10×10 мм², которые служили эталонами для определения толщины полученных образцов гравиметрическим методом и концентрации компонент композита методом рентгено-флюоресцентного анализа. Из полученных лент вырезались образцы размером 10×5 мм², которые в дальнейшем использовались для исследований. В зависимости от положения образца между катодами определялась средняя концентрация компонент композита.

Изучение температурных диапазонов десорбции дейтерия осуществлялось методом термодесорбционной спектроскопии. Дозированное введение дейтерия осуществлялось имплантацией ионов D_2^+ энергией 24 кэВ плотностью тока 5 мкА/см² при температуре образца 100 К. С целью уменьшения влияния фонового водорода, имеющегося в образцах и в камере мишеней, в экспериментах использовался изотоп водорода – дейтерий. Образцы крепились на фольги-нагреватели из циркония или стали X18H10T размером $5 \times 45 \times 0,3$ мм³. Измерение температуры осуществлялось вольфрам-рениевой ВР5/20 или хромель-алюмелевой термопарой, прикрепленной к нагревателю.

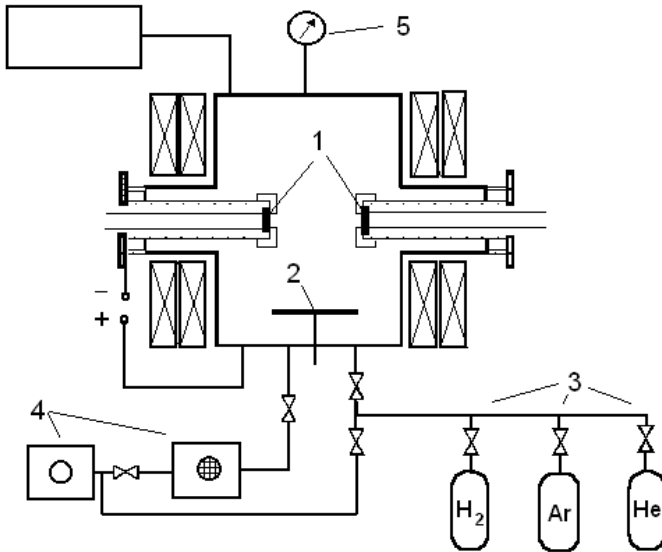


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для изготовления образцов методом плазменного распыления-напыления компонент композита: 1 – катоды из металлов, которые распыляются – магния и титана, циркония, ванадия или железа; 2 – держатель образцов; 3 – баллоны с газами; 4 – форвакуумный и высоковакуумный насосы; 5 – измеритель давления

2.2. Термодесорбционная спектроскопия

Термодесорбционная спектроскопия – один из важнейших методов изучения взаимодействия газов с металлами, позволяет измерять термодинамические параметры системы металл-газ.

Эксперименты по изучению термоактивированного газовойделения проводились в измерительной камере № 1 установки «СКИФ» [30]. После достижения необходимой дозы внедрения газовых ионов в металлическую мишень пучок выключается, после чего образец нагревается по примерно линейному закону с помощью омического нагрева в диапазоне температур 80–1800 К, а в отдельных случаях (для контроля) – до плавления образца. Температура мишеней, как отмечалось выше, измеряется с помощью термопары.

Парциальное давление газов в аналитической камере измерялось монопольными масс-спектрометрами АПДМ-1 и МХ-7304 в динамическом режиме. Регистрация спектров термодесорбции осуществлялась в абсолютных единицах в двух координатных системах: $p-t$ и $p-T$ (где t и T – время и температура нагрева, соответственно). Одновременно осуществлялась регистрация сигналов от указанных масс-спектрометров, вакуумметра, термопары с помощью аналого-цифрового преобразователя WAD-AIK-BUS (4-х каналный модуль аналогового ввода с поканальной гальванической развязкой на шину USB. Входной диапазон – напряжение ± 60 мВ) на ЭВМ в виде файла с расширением «dat». Погрешность измерений температуры составляет ± 5 К. Спектры скоростей газовойделения, как правило, хорошо проявляются во всем температурном диапазоне. Последнее обстоятельство очень важно для корректной

обработки профилей спектральных линий с целью получения термодинамических характеристик различных стадий газовыделения, а также при детальном изучении каждой стадии с целью выяснения его физической природы. Суммарное количество газа, выделившееся при нагревании из образца, облученного до заданной дозы, определялось по площади фигуры, лежащей под кривой зависимости скорости десорбции газа со временем.

2.3. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 в излучении $\text{CuK}\alpha$. Исследовались образцы системы Mg-Zr различного состава (соотношения компонент).

3. Результаты и обсуждения

3.1. Термоактивированное выделение дейтерия из магния

При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре термодесорбции из чистого магния прослеживаются две области выделения дейтерия: высокотемпературная, в виде интенсивного пика с температурой максимума ~ 800 К и низкотемпературная, которая начинается практически от температуры облучения и продолжается в виде непрерывной десорбции дейтерия с небольшим подъемом скорости десорбции при температуре ~ 430 К (см. рис. 3). При температуре ~ 800 К рост температуры практически останавливается, что свидетельствует о эндотермичности процесса выделения дейтерия.

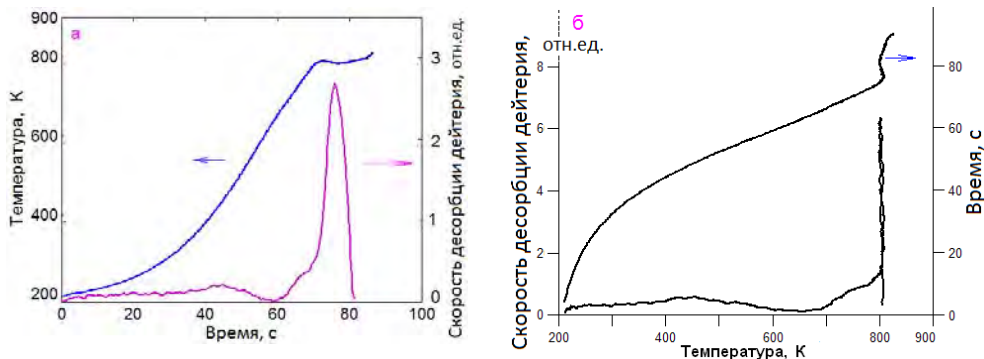


Рис. 3. Спектр термодесорбции ионно-имплантованного дейтерия из Mg, доза $1,2 \times 10^{17} \text{ D/cm}^2$

Из диаграммы фазового состояния системы Mg-H (см. рис. 4) следует, что водород в магнии начинает растворяться при температуре ~ 430 К. Из данных по растворимости водорода в магнии можно сделать вывод, что спектр термодесорбции дейтерия характеризует выделение газообразного дейтерия в виде непрерывного потока в процессе нагрева образца и прекращения десорбции при достижении температуры начала растворимости водорода в магнии.

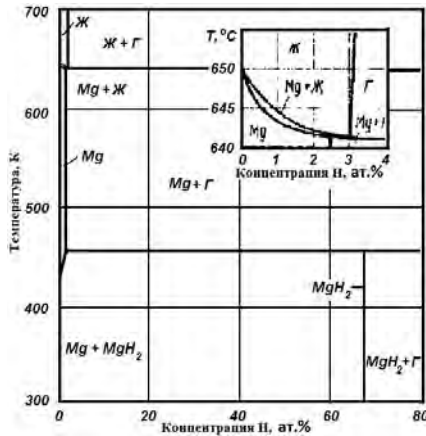


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния системы Mg-H [31, 32]

Смещение температуры выделения дейтерия в направлении снижения температуры с ростом дозы имплантированного дейтерия, свидетельствует о эвтектическом характере роста концентрации раствора дейтерия в магнии (см. рис. 5, кривые 1 и 2).

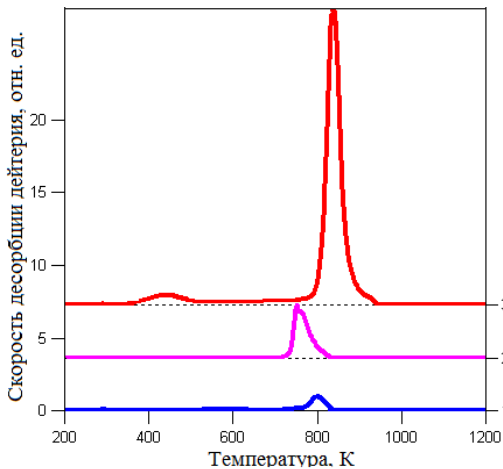


Рис. 5. Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магния. Дозы: (1) – $1,2 \times 10^{17}$ D/cm²; (2) – $7,3 \times 10^{17}$ D/cm²; (3) – 7×10^{18} D/cm²

Вполне естественно считать, что один из двух пиков, наблюдаемых в спектре термодесорбции дейтерия из магния в случае имплантационной дозы 7×10^{18} D/cm² (см. рис. 5, кривая 3), с температурой максимума ~ 850 К, согласуется с диаграммой фазового состояния системы Mg-H (рис. 4) и, соответственно, может соответствовать распаду фазового состояния твердого раствора дейтерия в магнии. Весомым подтверждением данного предположения является соответствующее стехиометрическое соотношение количества атомов дейтерия, содержащихся во всем образце, к количеству атомов магния соответствующему ~ 2 ат.%

Появление низкотемпературного пика с температурой максимума скорости десорбции дейтерия ~ 430 К, может соответствовать распаду гидрида магния MgH_2 . Подтверждением этого вывода служат данные работы [31], где показано, что превышение концентрации фазы твердого раствора сопровождается образованием гидрида магния. Весомым подтверждением данного предположения является соответствующее стехиометрическое соотношение количества атомов дейтерия, содержащихся в имплантационном профиле, к количеству атомов магния. Незначительная интенсивность пика с температурой максимума ~ 430 К показывает лишь частичное выделение дейтерия, высвобождаемого из имплантационного профиля залегания при распаде гидрида магния MgD_2 . Удлиненное горизонтальное плато между двумя максимумами термодесорбции дейтерия из магния свидетельствует о наличии переходного процесса с переменной энергией активации, который обусловлен наличием двух встречных потоков диффузии дейтерия в объеме образца магния.

Учитывая, что, согласно виду термодесорбционного спектра, основная часть дейтерия выделяется при температуре ~ 850 К из твердого раствора дейтерия в магнии, стехиометрия которого значительно ниже стехиометрии гидрида магния, вполне логичным выглядит предположение, что преобладающим является поток внутрь объема образца. Этот эффект обусловлен наличием в магнии интервала температур $645\text{--}775$ К с высокой степенью поглощения водорода, существование которого было установлено в работе [31] при насыщении магния водородом из газовой фазы при различных величинах внешнего давления водорода. Значительная интенсивность выделения дейтерия из фазы твердого раствора объясняется разбеганием дейтерия с имплантационного профиля залегания по всему объему при нагревании массивных образцов поликристаллического магния. То есть, термодесорбционная кривая отражает интегральный процесс распада гидрида, диффузии дейтерия в объем образца с образованием фазы твердого раствора и, наконец, выделение дейтерия при его распаде. Только систематические исследования термоактивированных выделений для различных имплантационных доз дейтерия дают возможность одновременно наблюдать кинетику эвтектического образования фазы гидрида магния с температурой распада 750 К (рис. 5, кривые 1-2-3), а также образование и перитектическую кинетику распада твердого раствора дейтерия в магнии с температурой распада 935 К (см. рис. 5, кривая 3 и рис. 4). Следует отметить, что при имплантационном характере насыщения образцов магния дейтерием при низких температурах, с целью достижения высоких концентраций дейтерия во всем объеме образца, в термодесорбционных экспериментах необходимо использовать образцы магния в виде пленок, что значительно уменьшит или вовсе нивелирует роль объемного фактора.

Как вывод, следует отметить, что выделение дейтерия из магния происходит при высоких предплавильных температурах, что хорошо согласуется с литературными данными и в то же время исключает использование чистого магния в качестве СНВ. Снижение температуры десорбции водорода до технически приемлемой для сплавов накопителей водорода является неотложной научной задачей, одним из решений которой, может быть использование структуроизменяющих примесей.

3.2. Пороговый характер температуры десорбции дейтерия из Mg-Zr композита

На рис. 6 приведен график зависимости концентрации магния в образцах Mg_xZr_{100-x} , измеренных методом рентгено-флюоресцентного анализа в зависимости от расстояния между магниевым и циркониевым катодами. Спектры термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$, и $Mg_{73}Zr_{27}$ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита системы Mg-Zr для дозы дейтерия $7,3 \times 10^{17} D/cm^2$ представлены на рис. 7.

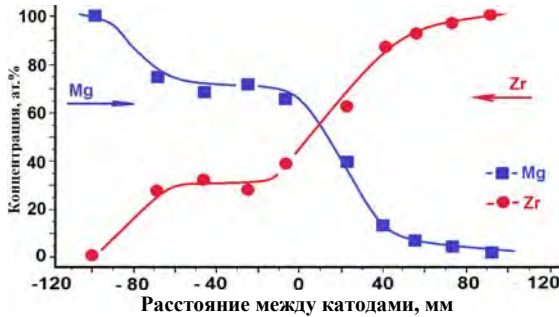


Рис. 6. Зависимость концентрации магния и циркония в образцах композитов системы Mg-Zr от расстояния между магниевым и циркониевым катодами

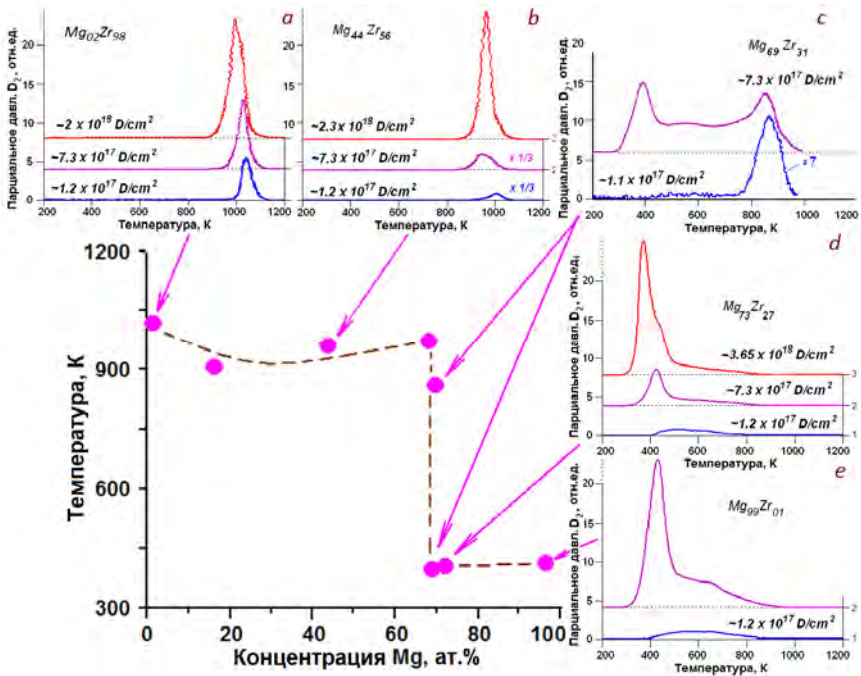


Рис. 7. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-Zr. Доза дейтерия $7,3 \times 10^{17} D/cm^2$

Экспериментально установлено, что увеличение концентрации магния до ~69 ат.%, практически не приводит к изменению структурного состояния композита, о чем свидетельствуют спектры термодесорбции дейтерия, которые практически идентичные. Температурный диапазон десорбции дейтерия из этих магний-циркониевых композитов, с высоким содержанием циркония, лежит в области фазового перехода α -Zr \rightarrow β -Zr. Точнее, выделение дейтерия завершается на его температурной границе.

Сравнение со спектром термоактивированного выделения дейтерия из массивных образцов циркония [33], указывает на особенности поведения водорода в образцах композита, полученного методом плазменного распыления-напыления на молибденовых подложках, которое проявляется в отсутствии фазового перехода, характерного для циркония, даже при незначительных концентрациях магния порядка 1 ат.%. Также для магний-циркониевого композита на подложке, в данном диапазоне концентраций компонент, характерным признаком является отсутствие газовыделения обусловленного распадом гидридов компонент, согласно фазовым диаграммам состояния систем Mg-H и Zr-H. То есть наличие молибденовой подложки для слоя магний-циркониевого композита толщиной порядка 1-3 мкм делает невозможными любые изменения его структурного состояния.

Согласно диаграмме состояния системы Mo-Zr, установлено существование твердого раствора циркония в молибдене [31, 32]. Указанное приводит к мнению, что дейтерий в магний-циркониевом композите с содержанием циркония не ниже 31 ат.% находится в состоянии пресыщенного твердого раствора. Учитывая то, что максимумы скорости выделения имплантированного дейтерия приходятся на температурные интервалы, которые превышают температуру плавления магния, и неизменность характера термодесорбционного спектра со снижением содержания циркония, следует отметить, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур происходит при распаде твердого раствора дейтерия в цирконии. То есть в этом диапазоне концентраций компонент магний-циркониевых композитов определяющая роль в характере взаимодействия с водородом принадлежит цирконию. Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия говорит об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент, который указывает на перспективность, с точки зрения однородности структуры, получения магний-циркониевых композитов разного соотношения компонент плазменным методом напыления-распыления. В спектрах термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава Mg₆₉Zr₃₁ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия в результате развала твердого раствора дейтерия в α -Zr появился дополнительный, незначительный по интенсивности более низкотемпературный пологий пик с переменной энергией активации десорбции дейтерия, который в спектре наблюдается, начиная практически от температуры имплантации. Это свидетельствует об изменении структурного состояния магний-циркониевого композита в случае состава Mg₆₉Zr₃₁.

Дальнейшее, даже незначительное увеличение содержания магния в магний-циркониевых композитах приводит к качественным изменениям

спектра термоактивированного выделения дейтерия. Например, рост концентрации магния в магний-циркониевом композите со стехиометрией $Mg_{70}Zr_{30}$, проявляется в снижении на ~ 150 К температуры десорбции высокотемпературной составляющей интегрального спектра газовыделения дейтерия при сохранении небольшого по интенсивности пологого плато десорбции дейтерия в температурном диапазоне 400-750 К. То есть, если композит состава $Mg_{69}Zr_{31}$ является предельным с точки зрения завершения превалирующего влияния циркониевой компоненты на захват и удержание водорода, то композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ определяет кардинальное изменение структурного состояния композита.

Как представлено выше, в магний-циркониевых композитах состава $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$, $Mg_{69}Zr_{31}$ и цирконии на молибденовых подложках максимум десорбции дейтерия приходится на диапазон температур в пределах 900-1000 К, что, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H, отвечает распаду твердого раствора дейтерия в α -Zr. Термодесорбция ионно-имплантированного дейтерия из магний-циркониевого композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$ показала смещение высокотемпературного выделения дейтерия в более низкотемпературную область от температуры максимума ~ 870 К к температуре максимума ~ 400 К. Сложность выяснения природы десорбции дейтерия (температура максимума ~ 870 К) связана с тем, что данный диапазон температур отвечает, согласно фазовым диаграммам состояния систем Zr-H и Mg-H и спектрам термодесорбции дейтерия из циркония и магния, выделению дейтерия при распаде как гидрида циркония, так и твердого раствора дейтерия в магнии. Отсутствие термодесорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов с большим содержанием магниевой компоненты свидетельствует, что выделение дейтерия в данном диапазоне температур связаны с циркониевой компонентой и обусловлены десорбцией дейтерия при распаде гидрида циркония. Условием, которое обеспечивает образование гидрида циркония в нашем случае для композита состава $Mg_{70}Zr_{30}$, служит высокая концентрация магния, наличие которой уменьшило влияние подложки, которая препятствовала каким-нибудь структурным преобразованиям в цирконии и магний-циркониевых композитах состава с меньшим содержанием магния $Zr_{31+x}Mg_{69-x}$.

Наличие низкотемпературного пика и протяженной области десорбции дейтерия свидетельствует о наличии в магний-циркониевых композитах еще двух разных структурных состояний. Одним из них есть аморфный слой на границе раздела подложка-композит. Низкотемпературный пик, как будет показано ниже, связан с влиянием магниевой компоненты на захват и удержание водорода в магний-циркониевых композитах.

Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается перестройками в структуре композита и, судя по спектру термодесорбции, можно утверждать, что композит состава $Mg_{70}Zr_{30}$ имеет свою индивидуальную структуру. Об этом можно судить, исходя из результатов исследований, которые свидетельствуют, что увеличение концентрации магниевой компонента существенно меняет свойства материала и, соответственно, закон поведения дейтерия в композите. При этом теряет превалирующую роль циркониевая компонента и, соответственно, превалирующую роль определяет магниевая компонента.

Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия с образцов композитов состава $Mg_{73}Zr_{27}$, $Mg_{99}Zr_{01}$ имеют существенные отличия в сравнении со спектрами композитов из содержанием циркония не ниже 31 ат.%. В отличие от «однопикового» характера спектра выделения дейтерия из магний-циркониевых композитов состава $Mg_{01}Zr_{99}$, $Mg_{17}Zr_{83}$, $Mg_{44}Zr_{56}$ и $Mg_{69}Zr_{31}$, спектр десорбции дейтерия из композита состава $Mg_{73}Zr_{27}$ имеет более сложную удлиненную по температурному диапазону структуру.

Внедрение низкой концентрации дейтерия ($D \sim 1,2 \times 10^{17} D/cm^2$) в спектре отображается как небольшая по интенсивности широкая область десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками десорбции. Указанное приводит к мнению, что магний-циркониевые композиты с содержанием циркония ниже 31 ат.% находится в аморфном состоянии, характерную особенность которого отображает спектр десорбции введенного дейтерия в виде непрерывной десорбции в температурном диапазоне 400–800 К.

Увеличение дозы введенного дейтерия сопровождается появлением в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится превалирующим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~ 400 К. Это свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов при концентрации циркония ниже 27 ат.%. Концентрация дейтерия в магний-циркониевых композитах, которые находятся в аморфном состоянии, согласно проведенным оценкам, составляет несколько процентов. Превышение этой концентрации сопровождается вмешательством введенного дейтерия в структурное состояние композита и образованию гидрида магния с температурой распада ~ 400 К. Наблюдается, как минимум, два температурных диапазона максимума скорости десорбции дейтерия из магний-циркониевых композитов $Mg_{100-x}Zr_x$: для $x < 30$ ат.% и для $x > 30$ ат.% .

На рис. 8 приведены зависимости общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава $Mg_{41}Zr_{59}$ и $Mg_{71}Zr_{29}$.

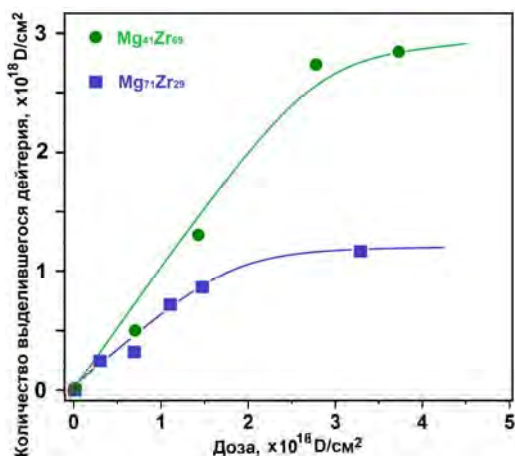


Рис. 8. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от имплантационной дозы для композитов состава (●) $Mg_{41}Zr_{59}$ та (■) $Mg_{71}Zr_{29}$

В случае композита состава $Mg_{41}Zr_{59}$ линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется до дозы $2,7 \times 10^{18} D/cm^2$. Коэффициент захвата составляет $\sim 95\%$. Затем наблюдается резкое отклонение от линейности и выход на насыщение при дозах выше $3 \times 10^{18} D/cm^2$.

В случае композита состава $Mg_{71}Zr_{29}$ насыщение достигается при дозе $2 \times 10^{18} cm^{-2}$. При этом уровень насыщения ниже почти в три раза. Из анализа данных, приведенных на рис. 7 и 8 следует, что увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации циркония приводит к понижению температуры десорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.

3.3. Влияние концентрации титана на температурные диапазоны десорбции дейтерия из Mg-Ti композитов

График зависимости концентрации магния и титана в образцах композита системы Mg-Ti в зависимости от расстояния между магниевым и титановым катодами приведен на рис. 9. Наиболее характерные спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-Ti, приведенные на рис. 10, позволяют проследить эволюцию спектра термодесорбции как от состава композита, так и от дозы имплантированного дейтерия. На этом же рисунке графически представлены соответствующие температуры максимумов пиков в спектре термодесорбции дейтерия в зависимости от концентрации магния в исследованных образцах для дозы дейтерия $1 \times 10^{18} D/cm^2$.

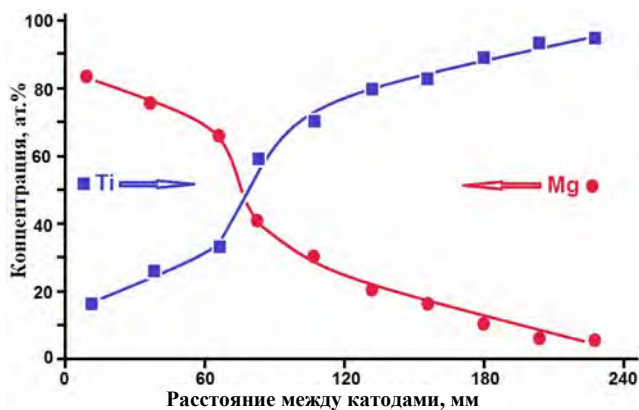


Рис. 9. Зависимость концентрации магния и титана в образцах композитов системы Mg-Ti от расстояния между магниевым и титановым катодами

Видно, что низкая концентрация магния и, соответственно, высокая концентрация титана в композите проявляется в спектре термодесорбции дейтерия наличием одного пика с температурой максимума при температуре 800–950 К в зависимости от дозы имплантированного дейтерия и состава композита (рис. 10 а, б). Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия, который наблюдается в диапазоне значений концентраций магния 1–30 ат.%, свидетельствует об однородности структурного состояния композитов в этом

диапазоне значений концентраций компонент. С увеличением концентрации магния в композитах до состава $Mg_{30}Ti_{70}$ происходит увеличение температуры максимума пика в спектре термодесорбции дейтерия до температуры 950 К, что свидетельствует об увеличивающемся влиянии магния на температурный диапазон удержания дейтерия (см. рис. 10, b).

Температурный диапазон десорбции дейтерия из композитов, с высоким содержанием титана, находится в области твердого раствора дейтерия в α -титане. Помимо этого для композитов $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ с увеличением имплантационной дозы в спектрах термодесорбции дейтерия наблюдается смещение температуры максимума пика в направлении понижения температуры, что наблюдалось ранее для образцов титана, находящихся на подложке [34]. При дозе $2 \times 10^{18} D/cm^2$ в спектрах термодесорбции дейтерия композитов состава $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$ появляется дополнительный, небольшой по интенсивности низкотемпературный пологий пик с центром тяжести 300–400 К. Это свидетельствует, что процесс образования твердого раствора дейтерия в композите завершился и начался процесс образования гидрида.

Увеличение концентрации магния в композитах приводит к существенному изменению в спектре термодесорбции дейтерия, проявляющееся в резком уменьшении температуры десорбции дейтерия для композитов состава $Mg_{40+x}Ti_{60-x}$ (см. рис. 10 с, d). Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов с изменением концентрации магния свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний системы в зависимости от соотношения компонент. При этом в каждом из наблюдаемых состояний определяющую роль играет одна из компонент – магний или титан.

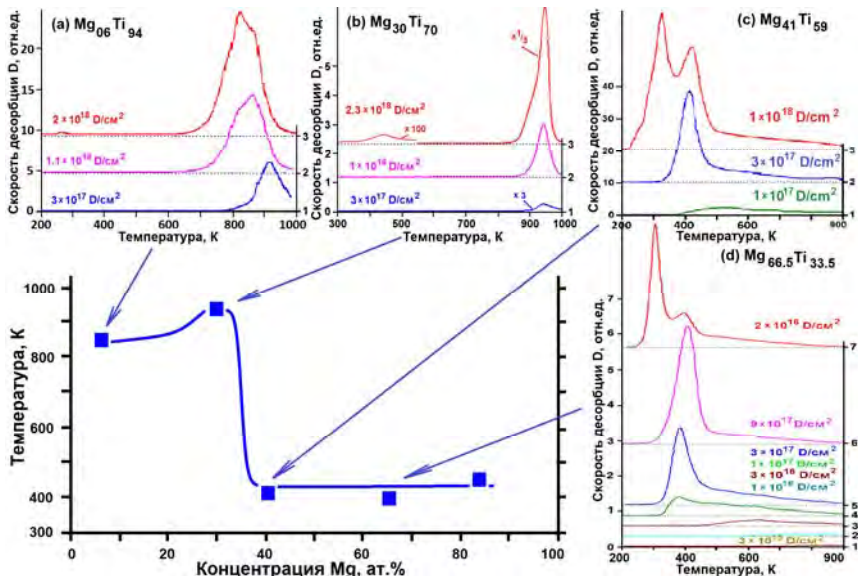


Рис. 10. Зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава Mg-Ti композитов (■) (доза дейтерия $1 \times 10^{18} D/cm^2$) и спектры термодесорбции дейтерия для композитов состава: (a) $Mg_{0.6}Ti_{94}$; (b) $Mg_{30}Ti_{70}$;

(c) $Mg_{41}Ti_{59}$; (d) $Mg_{66.5}Ti_{33.5}$

Структура спектра термодесорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{40+x}Ti_x$ имеет существенную зависимость от дозы имплантированного дейтерия. При малых имплантационных дозах ($3 \times 10^{15} D/cm^2$) в спектре наблюдается только один высокотемпературный пик с центром тяжести при температуре 850–900 К. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается расширением температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении понижения температуры (рис. 10,d, кривые 2 и 3). Начиная с дозы $1 \times 10^{17} D/cm^2$, проявляется область десорбции дейтерия с центром тяжести ~ 400 К (рис. 11,d, кривая 4), которая в процессе увеличения имплантационной дозы дейтерия трансформируется в пик с температурой максимума 400 К. Рост интенсивности этого пика продолжается вплоть до дозы $9 \times 10^{17} D/cm^2$ и он становится преобладающим (рис. 10,d, кривые 5 и 6). Дальнейшее повышение дозы имплантированного дейтерия сопровождалось уменьшением количества удерживаемого дейтерия (см. рис. 11, кривая 2) и появлением дополнительной низкотемпературной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре 300–330 К (рис. 10,d, кривая 7). При этом рост интенсивности низкотемпературного пика осуществляется как за счет вновь имплантированного дейтерия, так и за счет дейтерия, ранее удерживавшегося при более высокой температуре. Такие изменения в спектре термодесорбции дейтерия свидетельствуют о структурной перестройке в имплантационном слое. Появление в спектре термодесорбции дополнительного низкотемпературного пика, который с ростом дозы введенного дейтерия становится преобладающим и имеет температуру максимума десорбции основного низкотемпературного пика ~ 300 К, свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из $Mg-Ti$ композитов при концентрации титана ниже 60 ат. %.

Анализ хода кривых, приведенных на рис. 11, иллюстрирующих изменение количества удерживаемого дейтерия в композитах состава $Mg_{30}Ti_{70}$ (1) и $Mg_{83,5}Ti_{16,5}$ (2), выявил существенное отличие в зависимости от соотношения компонент композита. Для области концентраций, где преобладающую роль определяет титан (композиты состава $Mg_{30-x}Ti_{70+x}$), наблюдается линейный рост количества удержанного дейтерия при увеличении имплантационной дозы вплоть до дозы $2,3 \times 10^{18} D/cm^2$. Для композитов состава $Mg_{40+x}Ti_{60-x}$ наблюдается уменьшение количества удерживаемого дейтерия начиная от дозы $1 \times 10^{18} D/cm^2$ с тенденцией выхода на насыщение при имплантационных дозах выше $2 \times 10^{18} D/cm^2$.

В случае композита состава $Mg_{83,5}Ti_{16,5}$ насыщение достигается при дозе $2 \times 10^{18} D/cm^2$. При этом уровень насыщения ниже почти в три раза в сравнении с композитом состава $Mg_{30}Ti_{70}$. Из анализа данных, приведенных на рис. 11 следует, что увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации титана (как и циркония, см. рис. 8) приводит к понижению температуры десорбции дейтерия и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.

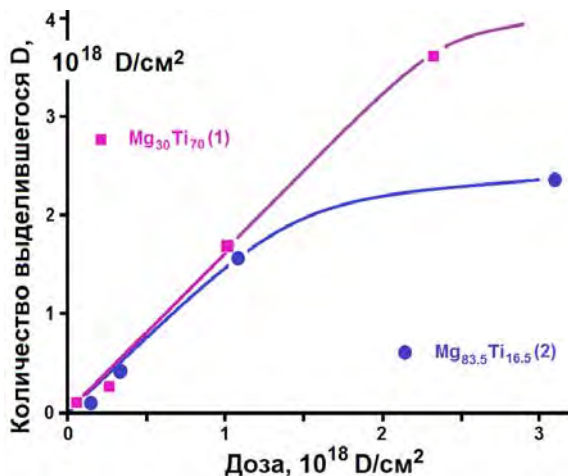


Рис. 11. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композитов состава $Mg_{30}Ti_{70}$ (1 – ■) и $Mg_{83.5}Ti_{16.5}$ (2 – ●)

3.4. Температурные диапазоны десорбции дейтерия из Mg-V композитов

Изменение концентрации магния и ванадия в образцах композитов системы Mg-V в зависимости от расстояния между магниевым и ванадиевым катодами приведены на рис. 12. Наиболее характерные спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-V, позволяющие проследить эволюцию спектра термодесорбции как от состава композита, так и от дозы имплантированного дейтерия, приведены на рис. 13. На этом же рисунке графически представлены соответствующие температуры максимумов пиков в спектре термодесорбции дейтерия для дозы дейтерия 3×10^{17} D/cm^2 в зависимости от концентрации магния.

Однопиковый характер спектра термодесорбции дейтерия, который наблюдается в диапазоне значений концентраций магния 1–80 ат.%Mg, свидетельствует об однородности структурного состояния композитов в этом диапазоне значений концентраций компонент (рис. 13 а и б). При этом, с ростом концентрации магния прослеживается сдвиг температуры максимума пика в спектре термодесорбции в направлении ее снижения. Температурный диапазон десорбции дейтерия из композитов, с высоким содержанием ванадия, на температурной шкале лежит в области твердого раствора дейтерия в ванадии.

В спектре термодесорбции дейтерия из композита состава $Mg_{83}V_{17}$ рядом с основным пиком термодесорбции дейтерия ($T_m = 600$ К) появился дополнительный, небольшой по интенсивности более низкотемпературный пологий пик, который в спектре наблюдается начиная от температуры 300 К ($T_m = 430$ К, см. рис. 13,с) и свидетельствует о наличии существенных изменений в структурном состоянии магний-ванадиевых композитов. Фактически спектр термодесорбции дейтерия выявил присутствие трех структурных образований: двух с дискретными энергиями активации (пики с температурами максимумов 430 К и 600 К) и протяженной низкотемпературной области де-

сорбции между этими пиками, что может свидетельствовать о наличии аморфной составляющей.

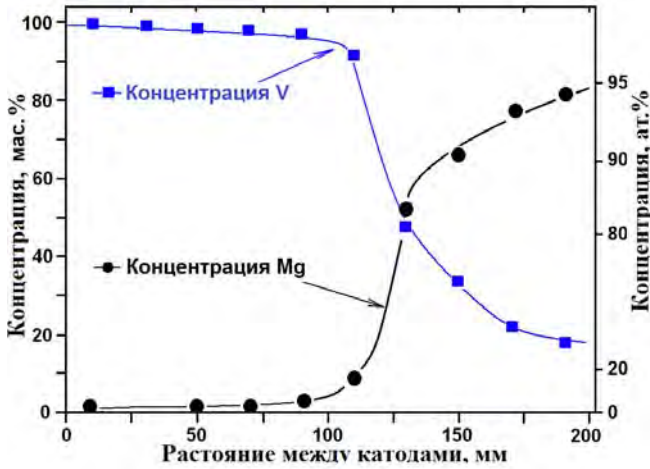


Рис. 12. Концентрация магния и ванадия в образцах композита системы Mg-V в зависимости от расстояния между катодами

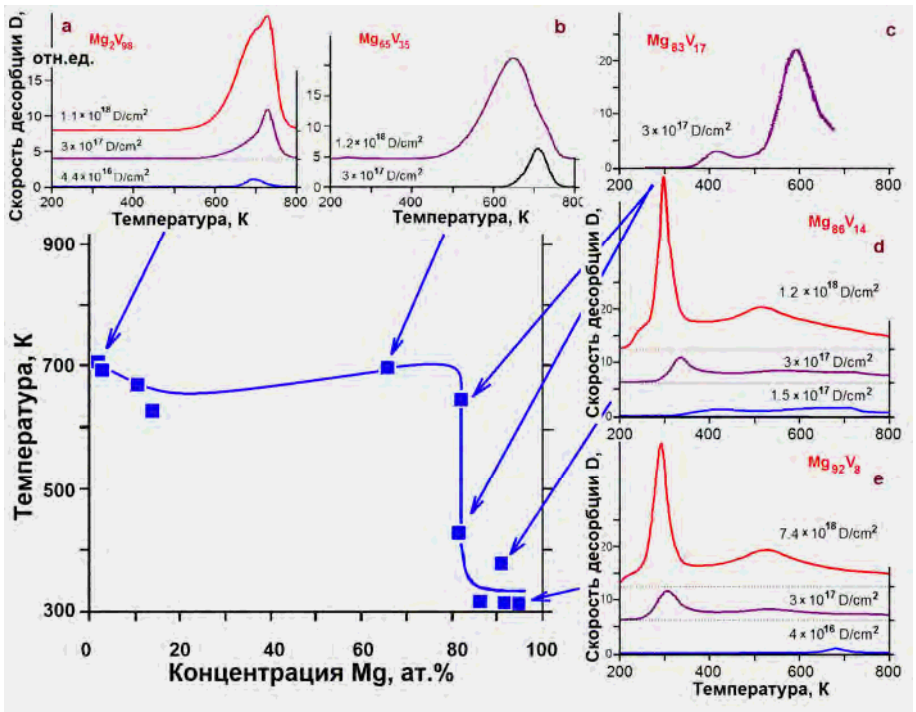


Рис. 13. Спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава: а) $Mg_{02}V_{98}$; б) $Mg_{65}V_{35}$; в) $Mg_{83}V_{17}$; д) $Mg_{86}V_{14}$; е) $Mg_{92}V_{08}$ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-V (■) для дозы дейтерия $3 \times 10^{17} D/cm^2$

Дальнейшее, увеличение концентрации магния в композитах приводит к качественным изменениям спектра выделения дейтерия. Например, для композита стехиометрии $Mg_{86}V_{14}$ в сравнении с композитом стехиометрии $Mg_{65}V_{35}$ наблюдается увеличение интенсивности низкотемпературного участка в спектре десорбции дейтерия ($T_m \sim 300$ К) и уменьшение интенсивности десорбции дейтерия высокотемпературной части спектра, которое проявляется как небольшое по интенсивности пологое плато десорбции дейтерия в диапазоне температур 400–750 К (рис. 13,d).

При этом структура спектра термодесорбции дейтерия из композита $Mg_{86}V_{14}$ имеет зависимость от дозы имплантированного дейтерия. При малой дозе (4×10^{16} D/cm²) в спектре присутствует только один высокотемпературный пик. Увеличение дозы имплантированного дейтерия сопровождается расширением температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении снижения температуры (рис. 13,d, кривые 2 и 3). Представленные данные свидетельствуют, что имплантированные атомы дейтерия вначале заполняют самые высокотемпературные из имеющихся ловушек в композите. Такой результат ранее наблюдался для стали X18N10T, предварительно имплантированной ионами гелия [35, 36].

Дальнейшее уменьшение концентрации ванадия в композитах не приводит к качественным изменениям спектра десорбции дейтерия. Наблюдаются только незначительные изменения в значении температуры максимума низкотемпературного пика в диапазоне температуры ~ 300 К (рис. 13,d и 13,e). Низкотемпературный пик с ростом дозы имплантируемого дейтерия становится превалирующим и имеет максимальную скорость десорбции при температуре ~ 300 К и свидетельствует о значительном снижении температуры десорбции дейтерия из Mg-V композитов при концентрации ванадия ниже 17 ат.%.

Важной особенностью спектров термодесорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{86+x}V_{14-x}$ является то, что основное количество имплантированного дейтерия выделяется при комнатной температуре. При этом, наличие высокотемпературной, небольшой по интенсивности широкой области десорбции дейтерия с нечетко проявленными пиками приводит к мнению, что композиты с концентрацией ванадия ниже 17 ат.% находятся в аморфном состоянии, характерную особенность которого отображает спектр десорбции введенного дейтерия в виде непрерывной широкой по температурной шкале области десорбции дейтерия в диапазоне температур 300–800 К. Отметим, что вклад аморфной составляющей значителен и составляет величину 0,5 от всего удерживаемого дейтерия.

3.5. Выделение ионно-имплантированного дейтерия из композитов Mg-Fe

При изготовлении композитов системы Mg-Fe возникла проблема в наличии нестабильности горения плазменного разряда, который расплывает катод из железа. Такое поведение разряда обусловлено наличием у железа магнитной составляющей, которая изменяет ход силовых линий магнитного поля и отталкивает плазму от катода. Для стабилизации разряда и обеспечения распыления-напыления железа был выполнен напуск инертного газа (аргона)

в камеру, что обеспечило распыление катодов и получение композитов системы Mg-Fe.

Зависимость концентрации магния и железа в образцах композитов системы Mg-Fe от расстояния между магниевым и железным катодами представлена на рис. 14. На этом же рисунке приведены спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{13}Fe_{87}$, $Mg_{60}Fe_{40}$, $Mg_{82}Fe_{18}$. Видно, что застройка спектра термодесорбции дейтерия начинается образованием высокотемпературной области десорбции дейтерия с центром тяжести при температуре 500–550 К при дозе $1 \times 10^{17} D/cm^2$. С увеличением дозы имплантированного дейтерия происходит расширения температурного диапазона десорбции дейтерия в направлении снижения температуры с плохо разделенными пиками. Фактически для всех исследованных композитов (отмеченные вертикальными линиями на рис. 14) для доз выше $1 \times 10^{17} D/cm^2$ десорбция дейтерия при нагреве начинается от комнатной температуры и завершается при температуре 700–750 К.

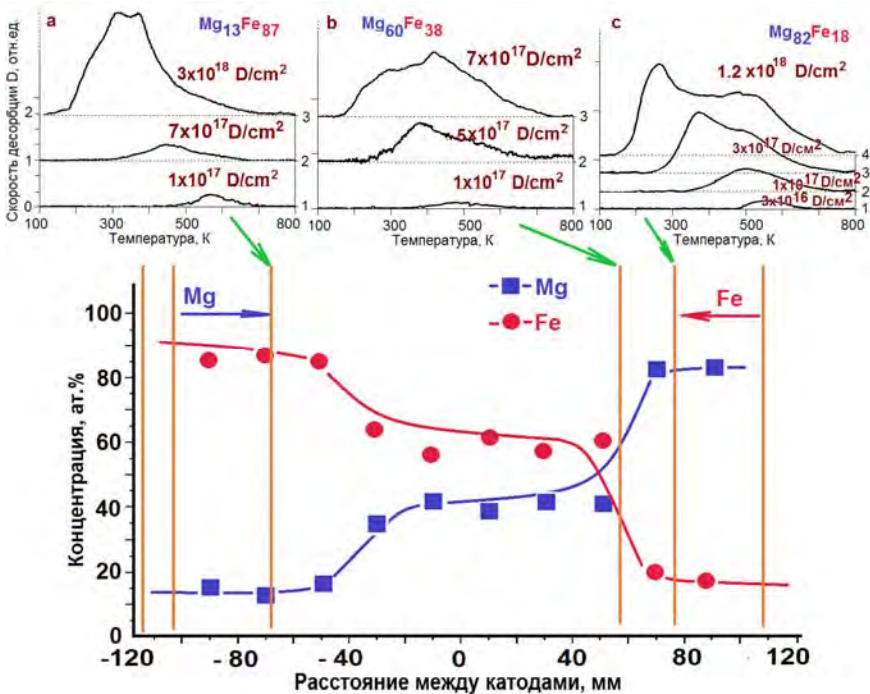


Рис. 14.– Концентрация магния и железа в образцах композитов системы Mg-Fe в зависимости от расстояния между катодами и спектры термодесорбции дейтерия из композитов: а) $Mg_{13}Fe_{87}$; б) $Mg_{60}Fe_{40}$; в) $Mg_{82}Fe_{18}$

Широкий по температурной шкале диапазон термодесорбции дейтерия из Mg-Fe композитов свидетельствует, что полученные композиты имеют разупорядоченную структуру (аморфную, нанокристаллическую) и низкоскоростную кинетику десорбции дейтерия. Важной особенностью изготовленных композитов системы Mg-Fe было напыление компонент в среде инертного га-

за (аргона). Вполне логическим выглядит предположение, что наличие инертного газа является примесью, которая в процессе напыления композитов может как содействовать самоорганизации компонент композитов, так и снижать их способность к самоорганизации. Отметим, что композиты Mg-Zr, Mg-V и Mg-Ti были изготовлены в вакууме (без принудительного напуска инертного газа) и, в этом случае, в спектрах термодесорбции дейтерия наблюдались четкие пики

3.6. Термоактивированное выделение ионно-имплантированного дейтерия из композитов системы Mg-сталь X18H10T

С целью повышения стабильности горения плазмы был изготовлен катод из немагнитного сплава на основе железа – стали X18H10T. Помимо этого, с целью выяснения возможной роли инертного газа на свойства получаемых композитов, проведено напыление образцов как в вакууме, так и в парциальном давлении инертного газа (гелия).

На рис. 15 представлена зависимость концентрации магния, железа, хрома и никеля от расстояния между катодами в образцах композита системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме. Видно, что основными компонентами, концентрация которых существенно меняется в зависимости от расстояния между катодами, являются магний и железо.

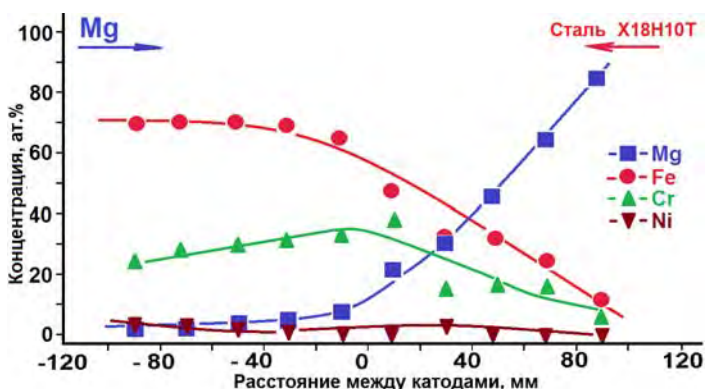


Рис. 15. Концентрация магния, железа, хрома и никеля в образцах композитов системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме, в зависимости от расстояния между катодами

Спектры термодесорбции ионно-имплантированного дейтерия из композитов состава: $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$; $Mg_{26}Fe_{47}Cr_{30}$; $Mg_{94}Fe_{04}Cr_{04}$ и зависимость температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия от состава композита Mg-Fe-Cr-Ni для дозы дейтерия $\sim 7 \times 10^{17} D/cm^2$ (■) приведены на рис. 16.

В спектре термодесорбции дейтерия из композита состава $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$ присутствующий лишь один простой пик, что свидетельствует, прежде всего, о структурной однородности композита (см. рис. 16,а). В отличие от «однопи-

кового» характера спектра выделения дейтерия из композитов состава $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$, спектр десорбции дейтерия из композита состава $Mg_{26}Fe_{47}C_{30}$ уже при дозе $5 \times 10^{17} D/cm^2$ имеет сложную структуру с нечетко разделенными двумя пиками. Рядом с уже установленным пиком десорбции дейтерия для композитов с меньшим содержанием магния с $T_M \sim 450$ К, в спектре присутствует более низкотемпературная область выделения дейтерия с центром при температуре $T_M \sim 360$ К (см. рис. 16,б).

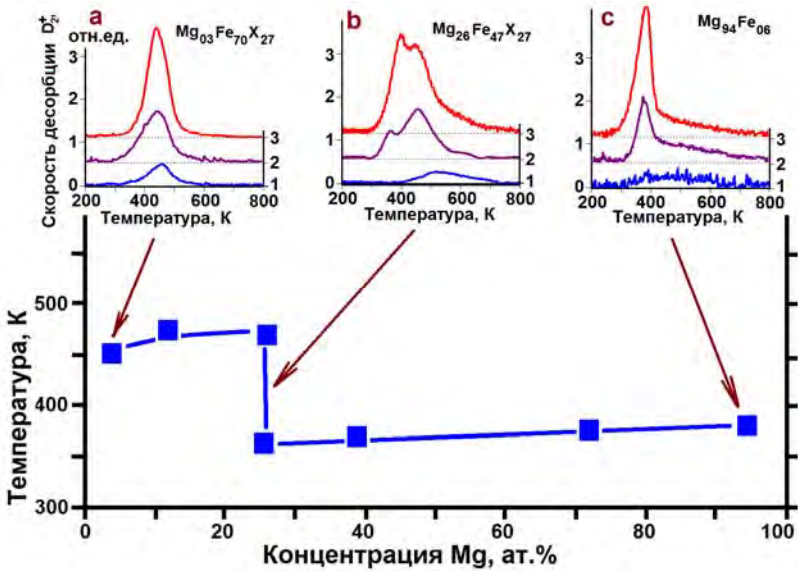


Рис. 16. Зависимость температуры максимума термоактивного выделения дейтерия от состава композита Mg-сталь X18H10T, полученного в вакууме, для дозы дейтерия $7 \times 10^{17} D/cm^2$ и спектры термодесорбции дейтерия для композитов состава:
 а) $Mg_{03}Fe_{70}Cr_{20}$ {дозы: (1) $1,5 \times 10^{17} D/cm^2$; (2) $3 \times 10^{17} D/cm^2$; (3) $7 \times 10^{17} D/cm^2$ };
 б) $Mg_{26}Fe_{47}C_{30}$ {дозы: (1) $1 \times 10^{17} D/cm^2$; (2) $5 \times 10^{17} D/cm^2$; (3) $9 \times 10^{17} D/cm^2$ };
 в) $Mg_{94}Fe_{04}Cr_{04}$. {дозы: (1) $1 \times 10^{17} D/cm^2$; (2) $4 \times 10^{17} D/cm^2$; (3) $9 \times 10^{17} D/cm^2$ }

Дальнейшее увеличение концентрации магния в композитах проявляется в уменьшении интенсивности более высокотемпературного пика и увеличении интенсивности низкотемпературного пика. В итоге для композита состава $Mg_{94}Fe_{04}Cr_{04}$ в спектре термодесорбции дейтерия присутствует лишь один простой пик с температурой максимума ~ 370 К. Это свидетельствует о структурной однородности композита данного состава (см. рис. 16,с). Фактически весь диапазон концентраций можно разделить на два диапазона концентраций с преобладающим влиянием железа или магния. Кроме того видно, что есть промежуточное (пороговое) значение соотношения концентраций, при котором в спектре термодесорбции дейтерия присутствуют пики, характерные для каждого из диапазонов концентраций ($Mg_{26}Fe_{47}Cr_{30}$ см. рис. 16,б).

На основе полученных спектров термодесорбции дейтерия построен график зависимости температуры максимума выделения дейтерия (см. рис. 16) от соотношения компонент композита (концентрации). Выявлено, что превы-

шение концентрации магния за 25 ат.% приводит к снижению температуры десорбции дейтерия на ~100 К (от 450–470 К до 360–370 К). Обращаем внимание, что для образцов композита системы Mg-сталь X18H10T, полученных распылением катодов в вакууме, пики четкие и близко расположенные по температурной шкале.

Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов в зависимости от концентрации компонент свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-сталь X18H10T в зависимости от соотношения компонент.

На рис. 17 приведены спектры термодесорбции дейтерия из композитов системы Mg-сталь X18H10T, полученных методом поатомного напыления компонент в среде инертного газа гелия. Видно, что для композитов, которые содержат высокую концентрацию магния ($Mg_{75}Fe_{11}Cr_{09}$), в спектре присутствуют один характерный пик с температурой максимума ~410 К и небольшая по интенсивности подложка в виде протяжной по температурной шкале области десорбции дейтерия (см. рис. 17,d). Отметим, что практически для всех исследованных нами композитов на основе магния и для композитов с высокой концентрацией магния спектры термодесорбции имеют аналогичный вид – четкий пик и подложка в виде протяжной по температурной шкалой десорбции дейтерия. Наличие такой подложки свидетельствует о присутствии в образцах композита компонента с аморфной структурой.

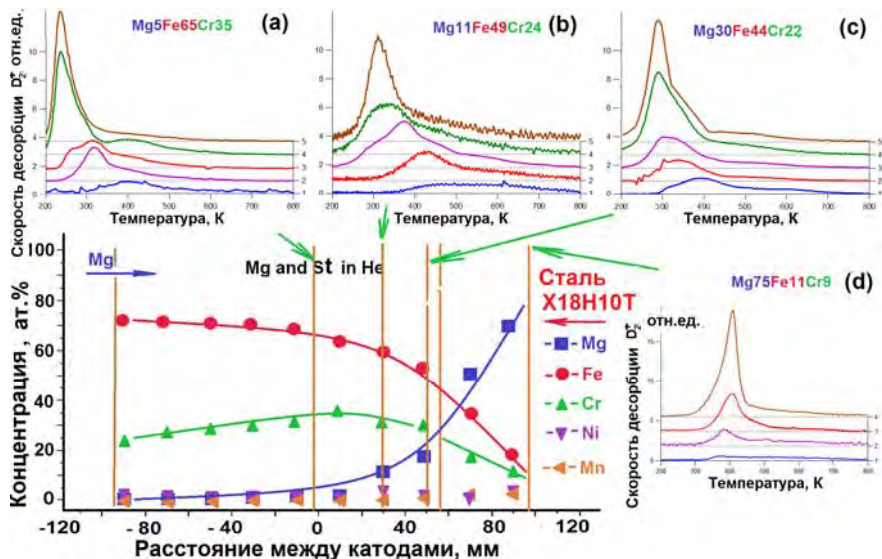


Рис. 17. Концентрация магния, железа, хрома, никеля и марганца в образцах композитов системы Mg-сталь X18H10T (полученные в парциальном давлении гелия) в зависимости от расстояния между катодами и спектры термодесорбции дейтерия из композитов состава: а) $Mg_5Fe_{65}Cr_{35}$; б) $Mg_{11}Fe_{49}Cr_{24}$; в) $Mg_{30}Fe_{44}Cr_{22}$; д) $Mg_{75}Fe_{11}Cr_9$.

Дозы: (1) – $1,5 \times 10^{17} D/cm^2$; (2) – $5 \times 10^{17} D/cm^2$; (3) – $1 \times 10^{18} D/cm^2$; (4) – $1,5 \times 10^{18} D/cm^2$; (5) – $5 \times 10^{18} D/cm^2$

В спектрах термодесорбции дейтерия из композитов с более высокой концентрацией железа (см. рис. 17, a, b, c) выявлено наличие более низкотемпературного пика десорбции дейтерия ($T_M \sim 250\text{--}300\text{ K}$). Вполне возможно, что важную роль в снижении температуры десорбции дейтерия из композитов с высокой концентрацией железа выполнил инертный газ гелий, парциальное давление которого обеспечивалось при изготовлении композитов.

Для композита состава $\text{Mg}_{75}\text{Fe}_{11}\text{Cr}_{09}$ построена зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения, которая показывает, что линейная зависимость количества внедренного дейтерия от дозы облучения сохраняется до дозы $2,7 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$. Затем наблюдается тенденция выхода на насыщение при дозах выше $3 \times 10^{18} \text{ D/cm}^2$ (см. рис. 18). Для оценки концентрации удерживаемого дейтерия полученными композитами необходимы дальнейшие исследования. Предварительная оценка, выполненная на основе полученных данных, свидетельствует, что концентрация удерживаемого дейтерия не ниже чем два атома дейтерия на атом металла.

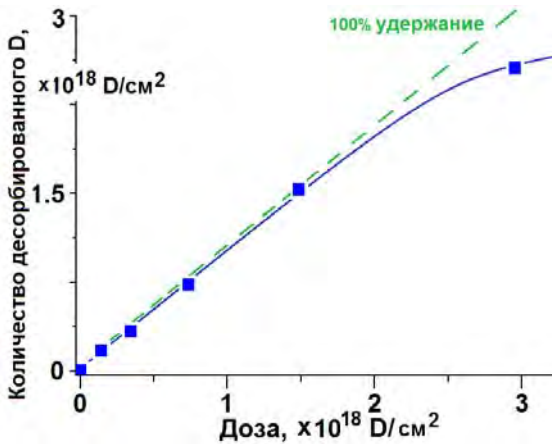


Рис. 18. Зависимость общего количества десорбированного дейтерия от дозы облучения для композита состава $\text{Mg}_{75}\text{Fe}_{11}\text{Cr}_{09}$

Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер). Образование нитевидных включений наблюдалось, например, для системы Al-Si [37].

4. Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования показали, что композиты системы Mg-Zr рентгеноаморфны – на дифрактограммах видны слабоинтенсивные линии от молибденовой подложки и фон (рис. 19).

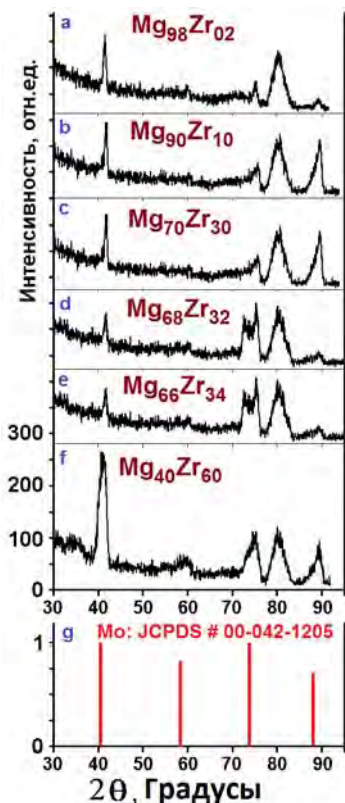


Рис. 19. Дифрактограммы композитов системы Mg-Zr: а) $Mg_{98}Zr_{02}$; б) $Mg_{90}Zr_{10}$; в) $Mg_{70}Zr_{30}$; д) $Mg_{68}Zr_{32}$; е) $Mg_{66}Zr_{34}$; ф) $Mg_{40}Zr_{60}$; г) Mo (JCPDS 00-042-1205)

5. Выводы

Впервые созданы композиты с высокой концентрацией элементов, имеющих низкую растворимость и не формирующих двойные фазы (интерметаллиды), с использованием метода поэтапного напыления компонент (метод плазменного распыления – напыления компонент композита) и изучены температурные диапазоны десорбции ионно-имплантированного дейтерия в зависимости от концентрации компонент и дозы имплантированного дейтерия.

Выявлено, что введение элементов, имеющих низкую растворимость в магнии, приводит к снижению температуры десорбции дейтерия (до значения 300–450 K) в сравнении с выделением из образцов чистого магния (700–800 K).

Ступенчатый вид кривой зависимости температуры максимума термоактивированного выделения дейтерия из композитов от концентрации компонент свидетельствует о наличии двух разных структурных состояний систем Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) в зависимости от соотношения компонент.

Увеличение концентрации магния и, соответственно, уменьшение концентрации циркония приводит к понижению температуры десорбции дейтерия из композитов состава $Mg_{70+x}Zr_{30-x}$ и к понижению концентрации удерживаемого дейтерия.

Причиной снижения температуры десорбции дейтерия могут быть образующиеся в процессе изготовления и отжига нитевидные включения из атомов нерастворимого компонента, которые обеспечивают диффузию дейтерия из образца при более низкой температуре (диффузионные каналы для дейтерия через поверхностный барьер).

Полученные данные по десорбции водорода на примере композитов Mg-Me (Me = Ti, Zr, V, Fe) свидетельствуют о перспективности поиска материалов накопителей водорода, в составе которых имеются химические элементы с низкой взаимной растворимостью.

Список литературы

1. Asano K., Enoki H., Akiba E. Synthesis of Mg-Ti FCC hydrides from Mg-Ti BCC alloys // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 478. P. 117.
2. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Yu. M., Khyzhun O. Yu. Hydrogen-sorption and thermodynamic characteristics of mechanically grinded TiH_{1.9} as studied using thermal desorption spectroscopy // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 128.
3. Dobrovolsky V. D., Ershova O. G., Solonin Yu. M. Mechanical alloys in the Ti-B-H system: Influence of dispersion and alloying by boron upon thermal stability of hydride phases // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 614.
4. Jain I. P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // *Int. J. Hydrogen En.* 2010. Vol. 35. P. 5133.
5. Wronski Z. S., Carpenter G. J. C., Czujko T., Varin R. A. A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnesium hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. Vol. 36. P. 1159.
6. Amirkhiz B. S., Danaie M., Mitlin D. The influence of SWCNT-metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH₂ powders // *Nanotechnol.* 2009. Vol. 20. P. 204016.
7. Zhua C., Hayashia H., Saitab I., Akiyamaa T. Direct synthesis of MgH₂ nanofibers at different hydrogen pressures // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. Vol. 34. P. 7283.
8. Danaie M., Tao S. X., Kalisvaart P., Mitlin D. Analysis of deformation twins and the partially dehydrogenated microstructure in nanocrystalline magnesium hydride (MgH₂) powder // *Acta Mater.* 2010. Vol. 58. P. 3162.
9. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A., Mengucci P. Catalytic properties on the hydrogen desorption process of metallic additives dispersed in the MgH₂ matrix // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 446-447. P. 58.
10. Gu H., Zhu Y., Li L. Effect of La/Ni ratio on hydrogen storage properties of Mg-Ni-La system prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. Vol. 33. P. 2970.
11. Kwon S., Baek S., Mumm D., Hong S., Song M. Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. Vol. 33. P. 4586.
12. Milanese, A. Girella, G. Bruni, P. Cofrancesco, V. Berbenni, M. Villa, P. Matteazzi, A. Marini. Reactivity and hydrogen storage performances of magne-

- sium–nickel–copper ternary mixtures prepared by reactive mechanical grinding // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 4593.
13. Vermeulen P., Graat P. C. J., Wondergem H. J., Notten P. H. L. Crystal structures of Mg_yTi_{100-y} thin film alloys in the as-deposited and hydrogenated state // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 5646).
14. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 1121.
15. Zlotea C., Sahlberg M., Ozbilen S., Moretto P., Andersson Y. Hydrogen desorption studies of the $Mg_{24}Y_5-H$ system: Formation of Mg tubes, kinetics and cycling effects // *Acta Mater*. 2008. Vol. 56. P. 2421.
16. Chen M., Yang X-B., Cui J., Tang J-J., Gan L-Y., Zhu M., Zhao Y-J. Stability of transition metals on Mg(0001) surfaces and their effects on hydrogen adsorption // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. P. 309.
17. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems – Fundamentals and Applications (MH2008), Reykjavik, Iceland, 24–28 June, 2008; (MH2010), Москва, Россия, 2010; (MH2012), Manchester, United Kingdom, 20-25 July 2014.
18. Symposium «Nano- and Surface Science approaches to production and storage of hydrogen», Nov. 14–19, 2010, Netherlands.
19. 4-я Международная конференция «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'10» Воронеж, Россия, 2010; 7-я Международная Школа молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. IHISM'11-Junior» Звенигород, Россия, 24–29 окт., 2011; IHISM'12-Junior» Нижний Новгород, Россия, 17–21 сентября 2012 г.; IHISM'14 – Саратов, Россия, 7–11 июля 2014.
20. International Hydrogen Conference «Effects of Hydrogen on Materials», September 7–10, 2008, Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94550, USA.
21. XI Международная конференция «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». Ялта, Крым, Украина, 25–31 августа, 2009.
22. Gonzalez-Silveira M., Gremaud R., Baldi A., Schreuders H., Dam B., Griessen R. Effect of H-induced microstructural changes on pressure-optical transmission isotherms for Mg-V thin films // *Int. J Hydr. Energy*. 2010. Vol. 35. P. 6959.
23. Ershova O. G., Dobrovolsky V. D., Solonin Yu. M., Khyzhun O. Yu., Koval A. Yu. Influence of Ti, Mn, Fe, and Ni addition upon thermal stability and decomposition temperature of the MgH_2 phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloying // *J. Alloys Compd*. 2008. Vol. 464. P. 212.
24. Chen X., He Y., Zhao Y. and Wang X. Thermophysical properties of hydrogenated vanadium-doped magnesium porous nanostructures // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 055707.
25. Sohn H. Y., Emami S. Kinetics of dehydrogenation of the Mg-Ti-H hydrogen storage system // *Int. J Hydr. Energy*. 2011. Vol. 36. P. 8344.
26. German E., Luna C., Marchetti J., Jasen P., Macchi C., Juan A. A DFT study of dopant (Zr, Nb) and vacancies on the dehydrogenation on MgH_2 (001) surface // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 1732.

27. Carson O. A., Austin D. T. *Can. Mining J.*, Vol. 73, p. 70 (1952).
28. Vesey I.M., Bray H.J. // *J. Inst. Met.* 1964. Vol. 92. P. 383.
29. Hanssen M., Anderko K. Структуры двойных сплавов. Moscow. 1962. Vol. 2. P. 1487.
30. Ружицкий В. В., Грибанов Ю. А., Рыбалко В. Ф., Хазан С. М., Морозов А. Н., Мартынов И. С. Многоцелевая экспериментальная установка «СКИФ» // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедение». 1989. Вып. 4/51/. С. 84.
31. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева/. Том 2. М.: Машиностроение, 1997, 1024 с.
32. Левинский Ю. В. P–T–x-Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справ. Изд. Кн. 1. М.: Металлургия, 1990, 400 с.
33. Неклюдов И. М., Рыбалко В. Ф., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Борц Б. В., Черняева Т. П. Накопление и выделение ионно-имплантированного дейтерия из циркония // Материаловедение. 2002. № 10. С. 51.
34. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г. Температурные диапазоны стабильности гидридных фаз системы TiD // Материаловедение. 2005. № 11. С. 45.
35. Неклюдов И. М., Морозов А. Н., Кулиш В. Г., Журба В. И., Галицкий А. Г. Удержание изотопов водорода в стали X18H10T, имплантированной ионами гелия // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». 2008. Вып. 2. С. 41.
36. Морозов А. Н., Неклюдов И. М., Журба В. И., Кулиш В. Г. Удержание водорода в аустенитной коррозионностойкой стали, предварительно имплантированной ионами гелия // Материаловедение. 2006. № 3. С. 47.
37. Zhang Z., Li H-T, Stone I.C. and Fan Z. Refinement of primary Si in hypereutectic Al-Si alloys by intensive melt shearing // *IOP Conf. Series: Materials Sci. and Eng.* 2011. Vol. 27. P. 012042.