

Том 125, Номер 3

ISSN 0015-3230

Март 2024



ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 125, номер 3, 2024

Электрические и магнитные свойства

Особенности гистерезисных свойств и магнитострикции
наноструктурированных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$

*К. Г. Балымов, Е. В. Кудюков, М. А. Калинин,
Н. В. Лепаловский, Е. А. Кравцов, В. О. Васьковский* 247

Температурная зависимость намагниченности и обменное
магнитное взаимодействие в аморфных сплавах Fe-Ni-Si-B

*И. М. Саповский, Н. В. Ильин, Г. С. Крайнова, Т. Р. Рахматуллаев,
И. А. Ткаченко, В. В. Ткачев, В. С. Плотников, К. Е. Пинчук, А. М. Фролов* 253

Критическая температура и параметр порядка в гетероструктурах
сверхпроводник / неоднородный ферромагнетик

В. А. Туманов, Ю. Н. Прошин 261

Процессы намагничивания в обменносвязанных сплавах $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$
в различных размагниченных состояниях

И. В. Алексеев, С. В. Андреев, А. С. Волегов, Н. В. Селезнева 270

Резонансное усиление эффекта Фарадея в магнитоплазмонном нанокompозите

*С. В. Томилин, А. В. Каравайников, С. Д. Ляшко, Е. Т. Милюкова,
О. А. Томилина, В. Н. Бержанский* 280

Температурные исследования интерметаллида LaMn_2Si_2 методами спектроскопии
комбинационного рассеяния света и магнитно-силовой микроскопии

*Ю. В. Корх, Е. А. Пономарева, А. В. Дружинин, Е. Г. Герасимов,
Н. В. Мушиников, Т. В. Кузнецова* 287

Структура, фазовые превращения и диффузия

Моделирование эволюции фазового состава и размера аустенитного зерна
при многопроходной горячей деформации низколегированных сталей

И. И. Горбачев, Е. И. Корзунова, В. В. Попов, Д. М. Хабибулин, Н. В. Урцев 293

Ловушки водорода в вольфраме (обзор)

А. П. Персианова, А. В. Голубева 306

Реориентации анионов и диффузия катионов в наноструктурированных клозо-боратах:
исследование методами ЯМР и квазиупругого рассеяния нейтронов

А. В. Скрипов, О. А. Бабанова, Р. В. Скорюнов, А. В. Солонинин 338

Формирование структурно-фазового состояния, упругих
и дюрOMETрических свойств в биосовместимых холоднокатаных титановых сплавах
на базе системы Ti-Nb-Zr при старении

А. А. Корень, А. Г. Илларионов, М. С. Карабаналов 345

Влияние воздействия низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком на фазовый состав и сопротивление коррозии магниевого сплава AM60

К. О. Акимов, К. В. Иванов, М. Г. Фигурко

356

Прочность и пластичность

Сопротивление усталости листов из жаропрочных титановых сплавов

М. С. Калиенко, А. А. Попов, А. В. Волков, М. О. Ледер, А. В. Желнина

366

Contents

Vol. 125, No. 3, 2024

Electrical and Magnetic Properties

Peculiarities of Hysteretic Properties and Magnetostriction of Nano-Structured Fe ₁₀ Ni ₉₀ Films <i>K. G. Balymov, E. V. Kudyukov, M. A. Kalinin, V. N. Lepalovskij, E. A. Kravtsov, V. O. Vas'kovskiy</i>	247
Temperature Dependence of Magnetization and Exchange Interaction in Amorphous Fe–Ni–Si–B Alloys <i>I. M. Sapovsky, N. V. Ilyin, G. S. Kraynova, T. R. Rakhmatullaev, I. A. Tkachenko, V. V. Tkachev, V. S. Plotnikov, K. E. Pinchuk, A. M. Frolov</i>	253
Critical Temperature and Order Parameter in Superconductor/Inhomogeneous Ferromagnet Heterostructures <i>V. A. Tumanov, Yu. N. Proshin</i>	261
Magnetization Processes of Exchange Coupled Nd ₂ (Fe, Co) ₁₄ B Alloys in Various Demagnetized States <i>I. V. Alekseev, S. V. Andreev, A. S. Volegov, N. V. Selezneva</i>	270
Resonance Enhancement of the Faraday Effect in a Magnetoplasmonic Composite <i>S. V. Tomilin, A. V. Karavaynikov, S. D. Lyashko, E. T. Milyukova, O. A. Tomilina, V. N. Berzhansky</i>	280
Temperature Studies of the LaMn ₂ Si ₂ Intermetallide by the Raman Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy Methods <i>Yu. V. Korkh, E. A. Ponomareva, A. V. Druzhinin, E. G. Gerasimov, N. V. Mushnikov, T. V. Kuznetsova</i>	287

Structure, Phase Transformations, and Diffusion

Simulation of the Evolution of Phase Composition and Austenite Grain Size upon Multi-Pass Hot Deformation of Low-Alloy Steels <i>I. I. Gorbachev, E. I. Korzunova, V. V. Popov, D. M. Khabibulin, N. V. Urtsev</i>	293
Hydrogen Traps in Tungsten: A Review <i>A. P. Persianova, A. V. Golubeva</i>	306
Anion Reorientations and Cation Diffusion in Nanostructured Closo-Borates: NMR and Quasielastic Neutron Scattering Studies <i>A. V. Skripov, O. A. Babanova, R. V. Skoryunov, A. V. Soloninin</i>	338
Formation of Structural-Phase State and Elastic and Durometric Properties of Biocompatible Cold-Rolled Titanium Ti–Nb–Zr-Based Alloys during Aging <i>A. A. Korenev, A. G. Illarionov, M. S. Karabanalov</i>	345

Influence of Low-Energy High-Current Electron Beam Exposure on the Phase Composition and Corrosion Resistance of the AM60 Magnesium Alloy

K. O. Akimov, K. V. Ivanov, M. G. Figurko

356

Strength and Plasticity

Fatigue Resistance of the Sheets of Heat-Resistant Titanium Alloys

M. S. Kalienko, A. A. Popov, M. O. Leder, A. V. Volkov, A. V. Zhelnina

366

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.624

ОСОБЕННОСТИ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ И МАГНИТОСТРИКЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$

© 2024 г. К. Г. Балымов^{a,*}, Е. В. Кудюков^a, М. А. Калинин^a,
Н. В. Лепаловский^a, Е. А. Кравцов^{a,b}, В. О. Васьковский^{a,b}

^a Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^b Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: k. g. balymov@urfu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Работа посвящена исследованию гистерезисных и магнитострикционных свойств однослойных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ и наноструктурированных пленок $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, где магнитострикционные слои разделены немагнитной прослойкой. Показано, что магнитострикционный эффект зависит от общей толщины слоев, при этом в пленочных структурах $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ магнитострикция оказывается выше, чем в однослойных пленках $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$. Указанная особенность связывается с ослаблением закрепляющего действия со стороны подложки.

Ключевые слова: тонкие пленки, прослойки, анизотропия, магнитострикция

DOI: 10.31857/S0015323024030013, **EDN:** WVACWT

ВВЕДЕНИЕ

При решении задачи увеличения магнитоэлектрического эффекта в композиционных пленочных мультиферроиках на основе PVDF [1, 2] важную роль играют свойства магнитострикционного компонента, которые определяют эффективность передачи магнитоупругого воздействия сегнетоэлектрическому слою. Среди многообразия пленочных сред, обладающих магнитострикцией, для использования в составе композиционных мультиферроиков можно выделить сплав Fe–Ni, который при определенном составе (~10 ат.% Fe) может характеризоваться довольно высокой константой магнитострикции $\lambda_s \sim 20$ ppm [3] и, что немаловажно, относительно низкой коэрцитивной силой (~5 Э). Поскольку в тонкопленочном состоянии способность деформироваться под действием магнитного поля сильно ограничивается жестким закреплением пленки с подложкой, можно предположить, что эффективным способом усиления магнитоупругого воздействия на сегнетоэлектрический слой мультиферроика может быть увеличение толщины магнитострикционного слоя. Однако, как показывают исследования [4, 5], это может приводить к нежелательному появлению так называемого “закритического состояния”, характеризующего-

ся наличием устойчивых страйп-доменов и повышенным гистерезисом топологической природы. С перпендикулярной составляющей магнитной анизотропии, ответственной за реализацию такого состояния, можно бороться путем наноструктурирования, т.е. формирование магнитной пленки нужной толщины за счет набора из более тонких слоев, разделенных ультратонкой немагнитной прослойкой [6]. В данной работе исследовано влияние наноструктурирования на гистерезисные и магнитострикционные свойства пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пленочные образцы получены методом магнетронного распыления мишеней из меди и сплава $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ на покровные стекла Corning в присутствии однородного технологического магнитного поля, напряженностью 250 Э, ориентированного в плоскости подложки. Предварительный вакуум в камере напыления составлял 5×10^{-7} Торр. Осаждение пленок осуществляли в атмосфере аргона при давлении 1.6×10^{-3} Торр. Для проведения экспериментов получены образцы двух типов: первый тип — однослойные пленки $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, толщиной L_{FeNi} от 100 до 1000 нм, и второй тип — многослойные пленки $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$,

в которых варьировали количество одинаковых бислоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}$ в диапазоне от 2 до 8. При этом максимальная суммарная толщина магнитных слоев во втором типе пленок была 900 нм. Толщина медной прослойки во втором типе образцов составляла 3 нм.

Измерение магнитных характеристик проводили при комнатной температуре на вибрационном магнитометре LakeShore. Толщинные характеристики образцов контролировали с помощью профилометра Dektak 150. Магниторезистивные петли измеряли четырехзондовым методом на образцах размером 2×16 мм с короткой стороной, параллельной оси технологического поля (ОТП). При этом была предусмотрена возможность их деформации путем прогиба с помощью микрометрического транслятора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма, наблюдаемая на пленке $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ с $L_{\text{FeNi}}=100$ нм, приведена для примера на рис. 1. По представленным данным можно сделать заключение, что поликристаллический образец имеет ГЦК-решетку, присутствует сильная кристаллическая текстура типа (111). Подобная картина имеет место для всех исследованных образцов.

Для косвенной оценки величины магнитострикции использована методика, основанная на измерении магниторезистивных петель пленочных образцов, которые подвергали деформации сжатием [7]. В основу данной методики положено предположение, что все изменение поля анизотропии связано с изменением магнитоупругого вклада в анизотропию, при этом в используемой нами методике напряжения можно считать одноосными. Возьмем известную формулу для константы магнитоупругой анизотропии [8] $K_\sigma = 3\lambda_s\sigma/2$, где σ – величина упругих напряжений в пленке [7, 9], λ_s – константа магнитострикции,

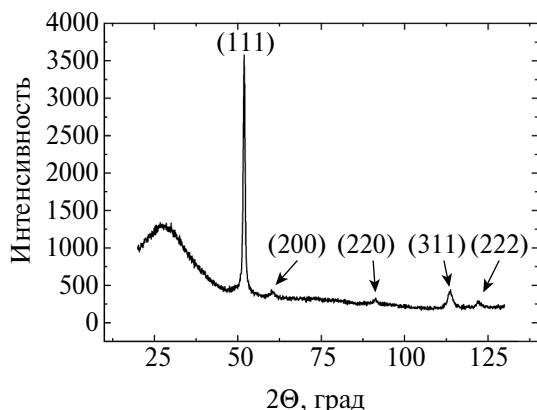


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма пленки $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ толщиной 100 нм.

и выражение для поля анизотропии $\Delta H_a = 2K_u/M_s$, где K_u – константа магнитной анизотропии, M_s – намагниченность насыщения пленки, получим выражение для определения величины константы магнитострикции:

$$\lambda_s = \frac{\Delta H_a M_s L^2}{12 E \delta d}. \quad (1)$$

Здесь E – модуль Юнга, δ – стрела прогиба, d – толщина подложки, L – расстояние между упорами, на которые помещали пленку при прогибе. Стоит отметить что в выражение (1) входит расчет напряжений в пленке σ , при изгибе пленки по цилиндрической поверхности, как $4\delta d E/L^2$ [9]. На рис. 2 представлена типичная магниторезистивная петля на примере наноструктурированной пленки $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_6/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$. На основе подобных петель измеряли величину ΔH_a для каждой пленки и находили константу магнитострикции по формуле (1).

Результаты расчетов магнитострикции предоставлены на рис. 3. Из графиков видно, что с ростом толщины однослойных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, а в случае многослойной пленочной структуры $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ – суммарной толщины всех слоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, величина магнитострикции монотонно возрастает. Однако можно заметить, что в наноструктурированных пленках константа магнитострикции увеличивается несколько быстрее и достигает сопоставимых значений при меньшей суммарной толщине $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$, чем у образцов первого типа. Указанная особенность может быть следствием различий в упругих свойствах образцов двух типов.

Исследования гистерезисных свойств пленок с помощью вибрационного магнитометра показало, что в интервале толщин от 100 до 300 нм магнитные свойства однослойных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$

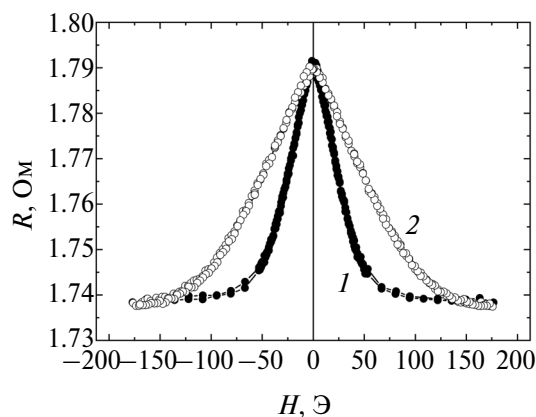


Рис. 2. Магниторезистивные кривые для пленки $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_6/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$, измеренные в поле параллельном длинной стороне образца в исходном состоянии (кривая 1) и при относительной деформации сжатия 0.055 % (кривая 2).

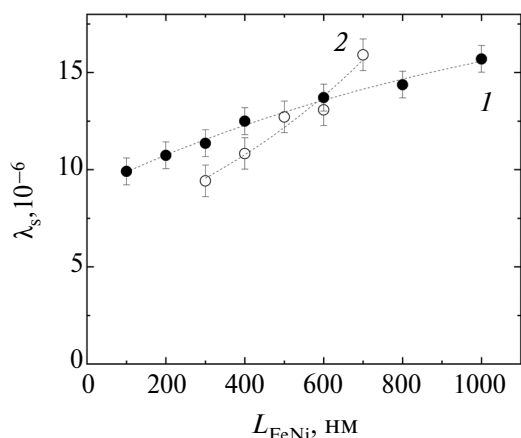


Рис. 3. Зависимости константы магнитострикции λ_s , определенной из магниторезистивных петель, от толщины однослойных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ (кривая 1) и суммарной толщины слоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ пленочной структуры $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ (кривая 2).

изотропны, тогда как более толстые пленки характеризуются одноосной магнитной анизотропией. При этом ориентация оси легкого намагничивания совпадает с ориентацией технологического магнитного поля (ОТП), в связи с чем ее можно считать M -наведенной [9, 10]. Типичные петли гистерезиса, измеренные вдоль и перпендикулярно ОТП, представлены на рис. 4а и рис. 4б.

Наноструктурированные пленки $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$, состоящие из слоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ толщиной 100 нм, разделенных медной прослойкой 3 нм, также демонстрируют изотропность свойств в плоскости в диапазоне p от 2 до 4 (рис. 4в). Однако при большем количестве слоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ в плоскости пленок второго типа также формируется одноосная магнитная анизотропия с ориентацией легкой оси намагничивания вдоль ОТП. Петли гистерезиса при этом качественно похожи на петли образцов первого типа, имеющих толщину более 400 нм (сравним рис. 4б и рис. 4г).

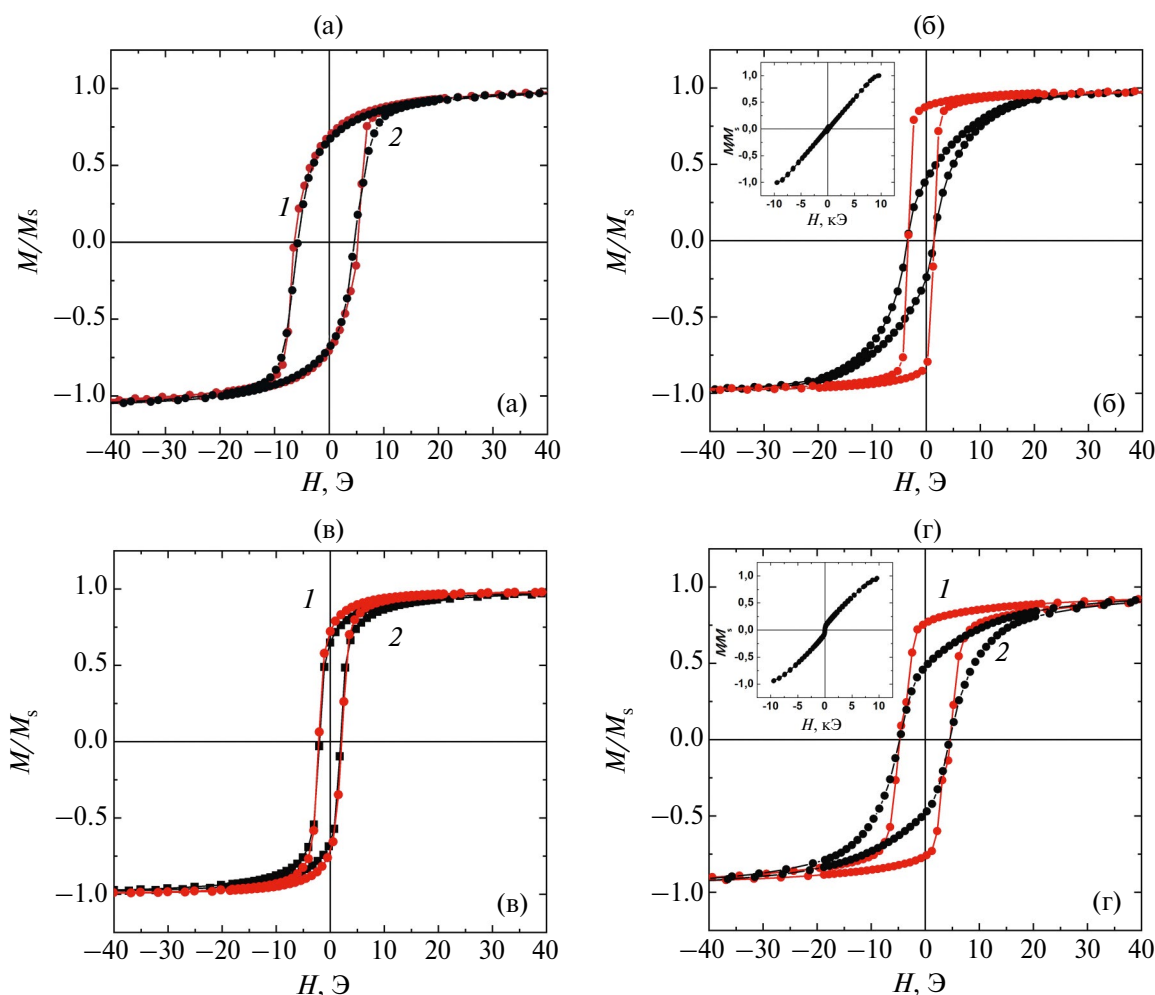


Рис. 4. Петли гистерезиса, измеренные на вибрационном магнитометре вдоль (кривые 1) и перпендикулярно (кривые 2) ОТП: (а) — $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ (200 нм), (б) — $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ (400 нм), (в) — $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_2/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$ и (г) — $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_7/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$. На вставках рисунков (б) и (г) показаны петли гистерезиса, измеренные перпендикулярно плоскости пленки.

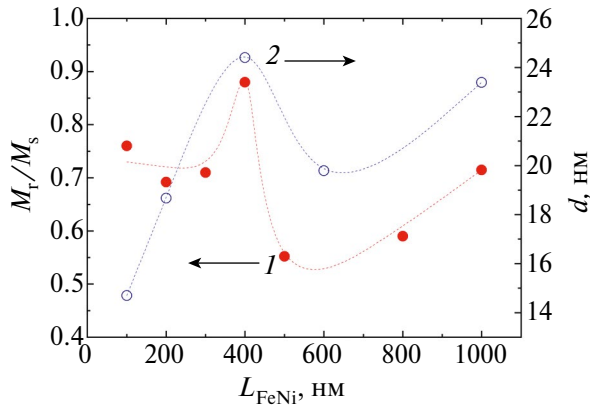


Рис. 5. Зависимости отношения M_r/M_s (кривая 1), определенных из петель гистерезиса, измеренных вдоль ОТП, и размера зерна (кривая 2) от толщины пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$.

Анализ отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения M_r/M_s образцов первого типа показывает, что форма петель гистерезиса, измеренных вдоль ОТП, с ростом толщины пленки меняется. На это, в частности, указывает зависимость $M_r/M_s(L_{\text{FeNi}})$ (рис. 5, кривая 1). Как видно из рисунка, зависимость немонотонна, что может отражать изменение соотношения нескольких составляющих в результирующей магнитной анизотропии и ее дисперсии. К числу таких составляющих наряду с анизотропией формы можно отнести перпендикулярную анизотропию, формирующуюся из-за наличия столбчатой структуры, магнитоупругую анизотропию, отражающую неоднородную деформацию магнитострикционных пленок при их закреплении на подложке, анизотропию, связанную с неоднородным распределением дефектов по границам зерен (магнитоэлектрическая модель) и, наконец, кристаллическую анизотропию отдельных зерен.

Такое многообразие источников магнитной анизотропии затрудняет детальный анализ полученной закономерности. Но интересно отметить, что она коррелирует с зависимостью среднего размера кристаллитов d от толщины пленки (рис. 5, кривая 2). Сама по себе зависимость $d(L_{\text{FeNi}})$ может быть предметом отдельного изучения. В данном же контексте обнаруженная корреляция говорит о том, что рост d в условиях сильной кристаллической текстуры приводит к превосхождению кристаллической составляющей над остальными вкладами в магнитную анизотропию.

В образцах второго типа, которые имеют периодическую структуру с одинаковой толщиной магнитных составляющих, остаточная намагниченность с ростом количества периодов p практически не меняется (рис. 6). Такая устойчивость свойств показывает определенное преимущество

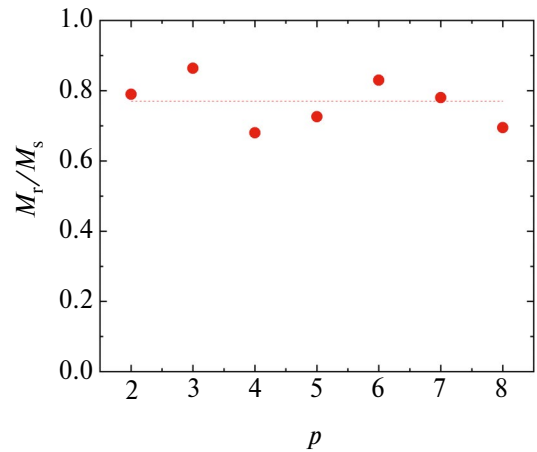


Рис. 6. Зависимость отношения M_r/M_s от количества периодов в структуре $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$.

структурированных образцов перед однослойными пленками большой толщины, имея в виду их применение в слоистых композитах с магнитоэлектрическим эффектом.

Важность фактора толщины магнитострикционной составляющей в указанных композитах можно проиллюстрировать результатом моделирования механических свойств многослойной пленочной структуры $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_8/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$, выполненного методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multiphysics. Он представлен на рис. 7 в форме цветовой диаграммы распределения упругих напряжений, возникающих в намагниченной до насыщения магнитострикционной структуре из-за ее жесткой связи с подложкой. Из этой диаграммы можно заключить, что приподложечные слои, испытывая сильное напряжение, менее способны давать вклад в результирующую магнитострикцию, и рациональным можно считать использование пленок толщиной более 500 нм. Это коррелирует с экспериментальной зависимостью константы магнитострикции от толщины пленки $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ или суммарной толщины слоев $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ пленочной структуры $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$

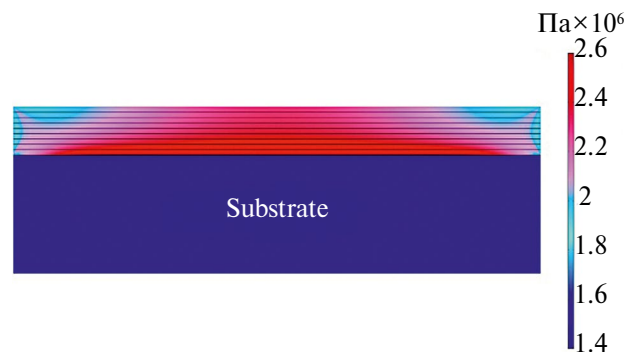


Рис. 7. Распределение напряжений по Мизесу по толщине пленки $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})/\text{Cu}]_8/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}(100 \text{ нм})$.

(см. рис. 3). В случае образцов второго типа наличие медных прослоек, по-видимому, способствует дополнительному ослаблению механической жесткости пленки, и как следствие обуславливает более резкий рост кривой 2 на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы гистерезисные свойства и магнитострикция однослойных пленок $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ и наноструктурированных пленок $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]_p/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$.

Показано, что в однослойных пленках имеет место значительное изменение гистерезисных свойств с толщиной, которое, по-видимому, связано с изменением относительной роли различных составляющих в результирующей магнитной анизотропии. Наноструктурирование нивелирует влияние этого фактора, обеспечивая лучшую воспроизводимость свойств пленок, и может рассматриваться как рациональный прием улучшения их функциональных свойств.

Установлено, что величина магнитострикции насыщения увеличивается с ростом толщины пленки, при этом в наноструктурированных пленках это происходит более эффективно. Отмеченные особенности связываются с ослаблением влияния подложки на магнитострикционную деформацию пленок.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23–22–00394, <https://rscf.ru/project/23-22-00394/>, ФГАОУВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Свердловская обл.) при использовании оборудования УЦКП “Современные нанотехнологии” УрФУ.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kudyukov E.V., Balymov K.G., Vas'kovskiy V.O.* Magnetic anisotropy and magnetoelastic properties of Fe-

10Ni90 films // *J. Phys.: Conference Series*. 2019. V. 1389. P. 012017.

2. *Yiwei Liu, Qingfeng Zhan, Guohong Dai, Xiaoshan Zhang, Baomin Wang, Gang Liu, Zhenghu Zuo, Xin Rong, Huali Yang, Xiaojian Zhu, Yali Xie, Bin Chen, Run-Wei Li.* Thermally assisted electric field control of magnetism in flexible multiferroic heterostructures // *Scientific Reports*. 2014. V. 4. P. 6925.
3. *Bonin R., Schneider M.L., Silva T.J., Nibarger J.P.* Dependence of magnetization dynamics on magnetostriction in NiFe alloys // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. P. 123904.
4. *Coton N., Andres J.P., Molina E., Jaafar M., Ranchal R.* Stripe domains in electrodeposited $\text{Ni}_{90}\text{Fe}_{10}$ thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2023. V. 565. P. 170246.
5. *Komogortsev S.V., Vazhenina I.G., Kleshnina S.A., Iskharov R.S., Lepalovskij V.N., Pasynkova A.A., Svalov A.V.* Advanced Characterization of FeNi-Based Films for the Development of Magnetic Field Sensors with Tailored Functional Parameters // *Sensors*. 2022. V. 22. P. 3324.
6. *Kurlyandskaya G.V., Elbaile L., Alves F., Ahamada B., Barrué R., Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O.* Domain structure and magnetization process of a giant magnetoimpedance geometry $\text{FeNi/Cu/FeNi(Cu)FeNi/Cu/FeNi}$ sensitive element // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 6561–6568.
7. *Balymov K.G., Kudyukov E.V., Lepalovskij V.N., Kulesh N.A., Vas'kovskiy V.O.* Using Magnetoresistive Films with Unidirectional Anisotropy to Register Elastic Deformations // *Russian Journal of Nondestructive Testing*. 2017. V. 53. P. 514–519.
8. *Okita K.* Magnetostriction Measurement of Giant Magnetoresistance Films on the Practical Substrates by using Inverse-magnetostriction Effect // *EPJ Web of Conference*. 2013. V. 40. P. 01004.
9. *Буравихин Б.А.* Влияние механических напряжений на магнитные свойства пленок. Иркутск: Восточно-сибирское книжное издательство, 1968. 123 с.
10. *Kneer G., Zinn W.* Origin of M–Induced Anisotropy // *Phys. stat. sol.* 1996. V. 17. P. 323.
11. *Лесник А.Г.* Наведенная магнитная анизотропия Текст / А.Г. Лесник. Киев: Наукова думка, 1976. 211 с.

Peculiarities of Hysteretic Properties and Magnetostriction of Nano-Structured $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ Films

K. G. Balymov^{1,*}, E. V. Kudyukov¹, M. A. Kalinin¹,
V. N. Lepalovskij¹, V. O. Vas'kovskiy^{1,2}, E. A. Kravtsov^{1,2}

¹ Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, 620002 Russia

² Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: k. g.balymov@urfu.ru

Abstract — The study is related to the investigation of hysteresis and magnetostrictive properties of single-layer $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ films and nano-structured $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]\text{p}/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ films, where the magnetostrictive layers are separated with a nonmagnetic interlayer. The magnetostriction effect is shown to depend on the total layer thickness; in this case, the magnetostriction of the $[\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}/\text{Cu}]\text{p}/\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ film structures was found to be higher than that of the single-layer $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{90}$ films. The observed peculiarity is associated with weakening the fixing effect of a substrate.

Keywords: thin films, interlayers, anisotropy, magnetostriction

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ОБМЕННОЕ МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ Fe–Ni–Si–B

© 2024 г. И. М. Саповский^{a,*}, Н. В. Ильин^a, Г. С. Крайнова^a, Т. Р. Рахматуллаев^a,
И. А. Ткаченко^b, В. В. Ткачев^a, В. С. Плотников^a, К. Е. Пинчук^a, А. М. Фролов^a

^a Дальневосточный федеральный университет, Аякс пос., 10 к. А, Владивосток, 690922 Россия

^b Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия Владивостока, 159, к. 1, Владивосток, 690022 Россия

* e-mail: sapovskii.im@dyfu.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

С использованием метода магнитометрии проведено исследование температурной зависимости намагниченности аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B, полученных быстрой закалкой из расплава – спиннингованием. Определены значения температур Кюри и рассчитаны параметры обменного взаимодействия: константы спин-волновой жесткости и обменной жесткости, среднеквадратичный радиус атомной обменной связи. На основании магнитных характеристик произведена оценка расстояния между ближайшими атомами переходных металлов.

Ключевые слова: аморфные сплавы, температурная зависимость намагниченности, обменное взаимодействие

DOI: 10.31857/S0015323024030029, EDN: WUOJIN

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе железа, полученные быстрой закалкой из жидкого состояния, являются перспективным классом материалов, обладающих сочетанием уникальных служебных свойств. Именно в этих материалах наиболее удачным образом сочетаются структурная однородность и свойственные этим сплавам высокие прочность, твердость, пластичность, коррозионная стойкость, значения которых существенно превышают достигаемые для конструкционных и функциональных кристаллических материалов и сплавов [1]. Особый интерес представляют их магнитомягкие характеристики, благодаря которым они находят широкое применение в устройствах электроники и наноэлектроники [2–5].

Установление принципиальных закономерностей, определяющих формирование фундаментальных магнитных характеристик магнитомягких быстрозакаленных сплавов на основе железа в исходном состоянии, а также в процессе структурной релаксации при термическом воздействии, несомненно, является важным аспектом. В силу этого актуальны вопросы комплексного экспериментального исследования этих материалов с использованием современных теоретических моделей.

Температурная зависимость намагниченности $M_s(T)$ (низко- и высокотемпературная) является одной из фундаментальных характеристик ферромагнетика и предоставляет информацию об обменном взаимодействии, реализующемся в материале. Так, высокотемпературная часть $M_s(T)$ дает значение температуры Кюри T_C , которая напрямую характеризует плотность обменной энергии; теоретические модели связывают T_C с числом ближайших соседей и значением обменного интеграла J_{ex} [6, 7]. Изменение намагниченности в области низких температур коррелирует с возбуждением тепловых спиновых волн, а термодинамический подход к их описанию позволяет рассчитать такие параметры обменного взаимодействия, как константы спин-волновой жесткости D и обменной жесткости A [8].

Для создания новых перспективных магнитных материалов необходимо понимание технологических закономерностей их получения [9, 10], влияния тех или иных параметров на физические свойства. Для аморфных магнитных материалов одним из таких параметров является состав. Изменение соотношения содержания элементов в сплаве позволяет менять, модифицировать как механические, так и магнитные свойства [11].

Основная роль в данном случае отводится аморфизаторам (Si, B), которые стабилизируют аморфное состояние сплавов на основе (Fe, Ni, Co) [12]. Небольшие добавки Ni в аморфный сплав Fe–Si–B улучшают его механические свойства, увеличивая прочность и упругость, повышают вязкость материала, изменяя технологические условия аморфизации, изменяют магнитные свойства [12].

Цель данной работы – расчет и анализ магнитных обменных параметров аморфных сплавов Fe–Si–B и Fe–Ni–Si–B различного состава.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследованы ферромагнитные сплавы Fe–Si–B и Fe–Ni–Si–B, в виде лент толщиной ~20 мкм, шириной ~10 мм, полученные методом быстрой закалки из расплава на вращающемся медном диске в атмосфере аргона. Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1а) показали, что в диапазоне углов 2θ от 30° до 50° присутствует один широкий диффузный пик, что свидетельствует о том, что ленты в исходном состоянии характеризуются аморфной структурой. Составы сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{76.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{69.8}\text{Ni}_{8.2}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ определены рентгенофлуоресцентным методом (спектрометр Shimadzu EDX-7000, стандартный качественно-количественный анализ с использованием фиксированного элемента – бора).

Метод одновалкового спиннингования предполагает наличие двух поверхностей раздела быстрозакаленных сплавов – контактной к барабану-холодильнику и свободной от его непосредственного влияния, характеризующихся разной морфологией и анизотропией распределения структурных неоднородностей [13–15]. Условия получения аморфной ленты из расплава определяют степень ее неравновесности: избыточный свободный объем и характер его распределения, плотность различного рода дефектов, уровень закалочных напряжений, а также степень структурной однородности аморфной фазы. Эти факторы влияют на характер магнитной анизотропии аморфных лент и, соответственно, на доменную структуру и гистерезисные магнитные свойства. Таким образом, такая структурная магнитная анизотропия зависит от условий спиннингования (скорости охлаждения расплава при его затвердевании на диске, скорости охлаждения ленты после ее формирования) и подвержена влиянию даже низкотемпературного отжига. Ресурс неравновесности исследованных аморфных образцов может быть уменьшен в результате отжига вплоть до перехода в равновесное кристаллическое состояние.

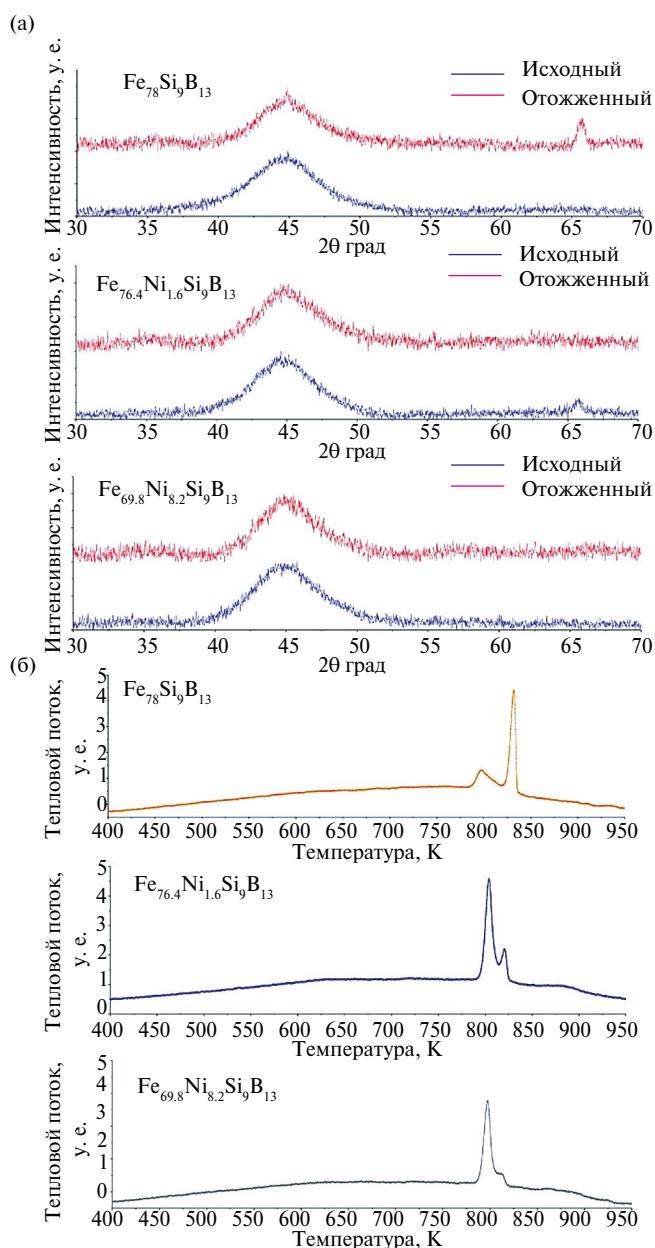


Рис. 1. Рентгенограммы исходных и отожженных при температуре 693 К сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{76.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{69.8}\text{Ni}_{8.2}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (а); термограммы аморфных сплавов $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{76.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Si}_9\text{B}_{13}$, $\text{Fe}_{69.8}\text{Ni}_{8.2}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ (б).

Исходные аморфные сплавы были подвергнуты изотермическому отжигу при температуре 693 К в течение 20 мин в атмосфере аргона с целью стабилизации аморфного состояния [11, 13]. В результате отжига не происходит существенного изменения структуры, об этом можно судить по наличию “аморфного” гало как у исходных образцов, так и у образцов, прошедших отжиг (рис. 1а). Появление небольшого более узкого пика для сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ после отжига можно связать с образованием кристаллической фазы в приповерхностных слоях ленты [16].

Температуры кристаллизации данных сплавов контролировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH DSC404 F1 Pegasus) (рис. 16). Последовательная кристаллизация аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B начинается при 785 К, что значительно выше температуры доводочного отжига. Система измерений физических свойств Quantum Design (PPMS-9Т) позволяет исследовать поведение намагниченности исходных образцов Fe–Ni–Si–B в интервале температур от 2 К до 300 К, в области высоких температур (300 К до 973 К) аналогичный анализ проведен с использованием вибрационного магнитометра. При определенном значении температуры (с интервалом ~10 К) проведено измерение намагниченности насыщения во внешнем магнитном поле 79.6 кА/м; нагрев и охлаждение образцов лент происходили в отсутствие внешнего магнитного поля.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Температурные зависимости удельной намагниченности, приведенной к массе вещества, σ_s аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B различного состава в диапазоне температур (2 К–973 К) представлены на рис. 2, имеют немонотонный вид и характеризуют температуры магнитных и структурных фазовых переходов.

При нагревании сплавов от температуры 2 К происходит последовательное уменьшение σ_s (рис. 2), что позволяет оценить температуру Кюри T_C исследованных сплавов в аморфном состоянии (табл. 1). Дальнейшее возрастание магнитного момента (от температуры ~790 К) (рис. 2) является следствием необратимой структурной релаксации аморфных сплавов – началом процесса кристаллизации (рис. 16), что приводит

к изменению топологического ближнего порядка [12]. Такая перестройка структуры носит многоэтапный характер, что отражено на термомagnetной кривой (рис. 2), и сопровождается образованием нескольких магнитных фаз в виде твердого раствора Ni в α -Fe, боридов железа [17].

Таблица 1. Намагниченность насыщения при температуре 0 К и температура Кюри сплавов Fe–Ni–Si–B

Сплав	σ_s , А·м ² /кг	$\mu_0 M_s$, Тл	T_C , К	ρ , кг/м ³
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	198 ± 3	1.77 ± 0.03	697 ± 4	7140
Fe _{76.4} Ni _{1.6} Si ₉ B ₁₃	188 ± 3	1.68 ± 0.03	716 ± 4	7156
Fe _{69.8} Ni _{8.2} Si ₉ B ₁₃	170 ± 3	1.54 ± 0.03	736 ± 4	7222

Отметим особенности поведения намагниченности аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B в зависимости от соотношения никеля и железа в них. Во-первых, чем меньше никеля в сплаве, тем выше его удельная намагниченность насыщения σ_s . Используя формулу для расчета плотности данных аморфных сплавов [18], были рассчитаны значения намагниченности насыщения M_s (табл. 1).

Во-вторых, при увеличении содержания никеля в сплаве увеличивается температура Кюри T_C аморфного состояния. В свою очередь, это указывает на то, что плотность обменной энергии в аморфных системах железо–никель растет с увеличением содержания никеля.

Поскольку за существование спонтанной намагниченности отвечают атомы переходных элементов, то для расчета среднего магнитного момента на атом в исследованных аморфных сплавах было использовано стандартное выражение $M_s(0) = \mu N_{tr.m.}$, где μ – средний магнитный

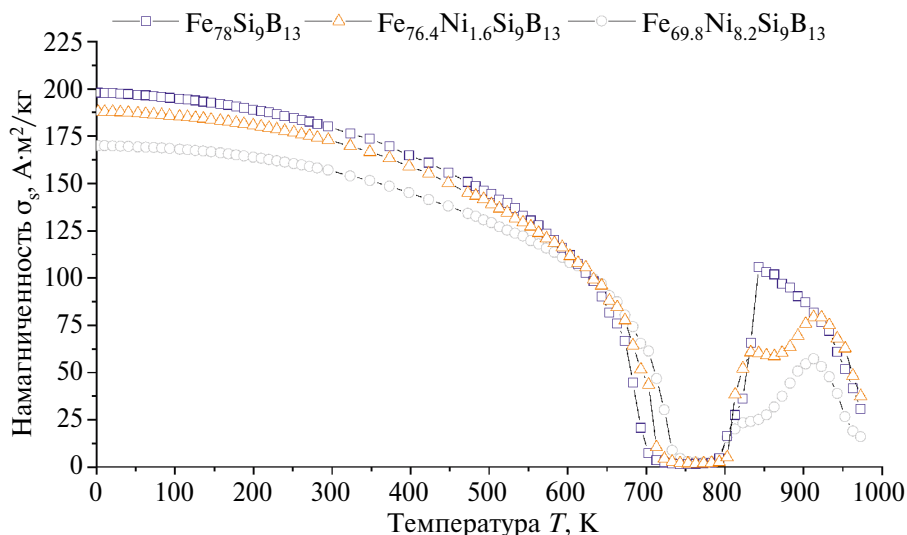


Рис. 2. Температурная зависимость удельной намагниченности сплавов Fe–Ni–Si–B.

момент, $N_{\text{тр.м.}}$ — концентрация атомов переходных металлов. Данное выражение можно преобразовать к виду:

$$\mu = \frac{\sigma_S(0) M_{\text{mol}}}{N_A n_{\text{тр.м.}}}, \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, $n_{\text{тр.м.}}$ — атомная доля переходных металлов, M_{mol} — молярная масса сплава, рассчитанная как среднее арифметическое молярных масс каждого элемента $M_{\text{mol}}(i)$, взвешенное в соответствующих атомных долях n_i : $M_{\text{mol}} = \sum M_{\text{mol}}(i) \cdot n_i$.

Средний магнитный момент на атом μ для аморфного сплава $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ равен $2.15 \mu_B$ (табл. 2), что близко к значению магнитного момента для ОЦК-Fe, $\mu_{\text{Fe}} = 2.22 \mu_B$ [7]. С увеличением содержания никеля средний атомный магнитный момент μ уменьшается. С одной стороны, это связано с тем, что магнитный момент атомов никеля намного ниже, чем у железа. С другой стороны, увеличение содержания никеля приводит к перераспределению плотности электронных состояний в сплаве, что для кристаллических сплавов отображается на диаграмме Слэтера—Полинга [7].

Таблица 2. Средний магнитный момент μ , приходящийся на атом переходного металла и константы Блоха B и C аморфных сплавов Fe—Ni—Si—B

Сплав	μ, μ_B	$B, 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$	$C, 10^{-8} \text{ K}^{-5/2}$
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	2.15 ± 0.03	1.25 ± 0.01	1.91 ± 0.03
$\text{Fe}_{76.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	2.07 ± 0.03	0.98 ± 0.02	2.07 ± 0.05
$\text{Fe}_{69.8}\text{Ni}_{8.2}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	1.89 ± 0.03	0.81 ± 0.01	2.45 ± 0.02

В области низких температур (рис. 2) намагниченность уменьшается за счет теплового возбуждение спиновых волн. В аморфном ферромагнетике данное уменьшение намагниченности в присутствии внешнего магнитного поля описывается законом Блоха $T^{3/2}$ [8, 19]:

$$M_S(T) = M_S(0) \left(1 - z \left(\frac{3}{2}, \frac{T_g}{T} \right) B T^{3/2} - z \left(\frac{5}{2}, \frac{T_g}{T} \right) C T^{5/2} \right) \quad (2)$$

где B и C — константы Блоха, $z \left(\frac{3}{2}, \frac{T_g}{T} \right)$ — специальная функция, которая имеет следующее выражение [8, 20]:

$$z \left(s, \frac{T_g}{T} \right) = \frac{1}{\zeta(s)} \sum_{p=1}^{\infty} p^{-s} \exp \left(-p \frac{T_g}{T} \right), \quad (3)$$

$\zeta(s)$ — дзета-функция Римана, $k_B T_g = g \mu_B \mu_0 H$ — ширина запрещенной зоны в спин-волновом спектре ($g \approx 2.1$ — множитель Ланде [21], k_B — константа Больцмана, μ_B — магнетон Бора). В данном исследовании $T_g = 0.14 \text{ K}$.

Полученные параметры представлены в табл. 2. Увеличение содержания никеля в сплавах приводит к изменению констант Блоха: константа B увеличивается, константа C — уменьшается.

Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для исходных и отожженных сплавов Fe—Ni—Si—B различного состава представлены на рис. 3.

Таблица 3. Коэрцитивная сила H_c аморфных сплавов Fe—Ni—Si—B

Сплав	Коэрцитивная сила H_c , А/м	
	Исходная	После отжига
$\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	26 ± 2	12 ± 2
$\text{Fe}_{76.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	20 ± 2	6 ± 2
$\text{Fe}_{69.8}\text{Ni}_{8.2}\text{Si}_9\text{B}_{13}$	33 ± 2	4 ± 2

Данные зависимости получены в магнитном поле, приложенном в плоскости ленты. Отжиг (см. рис. 3) не оказал выраженного влияния на форму петли гистерезиса для сплавов Fe—Ni—Si—B. При этом наблюдается значительное изменение коэрцитивной силы H_c (табл. 3) по сравнению с исходным состоянием. Такое поведение H_c связано с релаксацией остаточных закалочных напряжений, выходом свободного объема при отжиге [13, 14, 16].

ОБСУЖДЕНИЕ

Значение константы Блоха B связано с константами спин-волновой D и обменной жесткости A через следующие выражения [8, 22]:

$$D = \frac{k_B}{4\pi} \left(\frac{g \mu_B}{B M_S(0)} \zeta(3/2) \right)^{2/3}; \quad (4)$$

$$A = \frac{D M_S(0)}{2 g \mu_B}. \quad (5)$$

Также с помощью константы C были рассчитаны среднеквадратичные значения длины атомной обменной связи r_{ex} [8, 23]:

$$r_{\text{ex}}^2 = \frac{\int J_{\text{ex}}(r) G(r) r^2 dr^3}{\int J_{\text{ex}}(r) G(r) dr^3} = \frac{16 \zeta(3/2) C D}{3 k_B \zeta(3/2) B}, \quad (6)$$

$G(r)$ — функция радиального распределения.

Обменные магнитные константы A и D , а также длины атомной обменной связи r_{ex} для аморфных сплавов Fe—Ni—Si—B представлены в табл. 4.

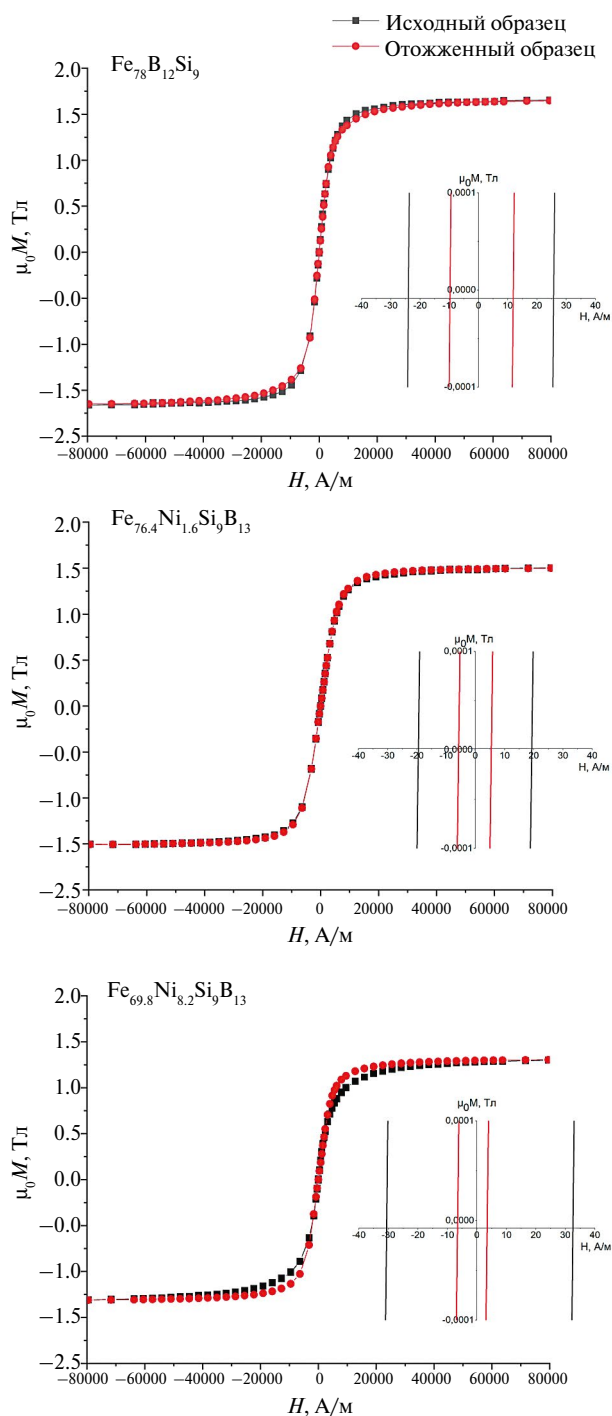


Рис. 3. Зависимость намагниченности сплавов Fe–Ni–Si–B от внешнего магнитного поля для исходных сплавов и для отожженных при температуре 693 К.

На рис. 4 представлена зависимость обменной константы A и длины обменной связи r_{ex} от концентрации никеля: видно, что увеличение содержания Ni приводит к возрастанию обменных параметров. Обменная константа A является коэффициентом пропорциональности для расчета плотности обменной энергии $\varepsilon_{\text{ex}} = A(\nabla \mathbf{m})^2$ и, в классическом представлении, напрямую связана со значением обменного интеграла $A \sim J_{\text{ex}}$ [24]. В свою очередь J_{ex} влияет на значение температуры Кюри [6, 25]. Таким образом, увеличение обменной константы A должно сопровождаться увеличением температуры Кюри T_C , что и было продемонстрировано ранее (рис. 2).

Известно [6, 8], что для ферромагнетиков константа спин-волновой жесткости D связана с расстоянием a между ближайшими соседями следующим выражением:

$$D = \frac{1}{3} S a^2 J_{\text{ex}}. \quad (7)$$

Также существует прямая связь между температурой Кюри T_C и средним значением интеграла обменного взаимодействия J_{ex} , которая для различных статистических моделей принимает разные формы. Тем не менее для описания магнитного упорядочения в аморфных сплавах можно воспользоваться выражением [26]:

$$\frac{k_B T_C}{J_{\text{ex}}} = \frac{2}{\ln(z/(z-2))}. \quad (8)$$

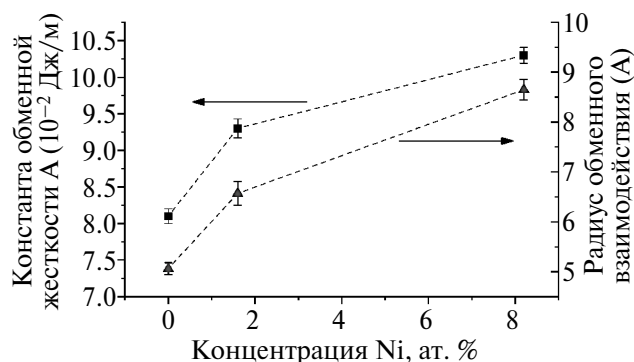


Рис. 4. Зависимость обменной константы A и длины атомной обменной связи r_{ex} от концентрации никеля в аморфных сплавах Fe–Ni–Si–B.

Таблица 4. Обменные параметры аморфных сплавов Fe–Ni–Si–B

Сплав	D , мЭВ·Å ²	A , 10 ^{–12} Дж/м	r_{ex} , Å	a , Å
Fe ₇₈ Si ₉ B ₁₃	139 ± 3	8.1 ± 0.1	5.06 ± 0.12	2.49 ± 0.03
Fe _{76.4} Ni _{1.6} Si ₉ B ₁₃	170 ± 3	9.3 ± 0.1	6.57 ± 0.24	2.70 ± 0.03
Fe _{69.8} Ni _{8.2} Si ₉ B ₁₃	204 ± 3	10.3 ± 0.1	8.65 ± 0.21	2.93 ± 0.03

Здесь z играет роль среднего числа ближайших соседей. Выражение (8) похоже на аналогичное уравнение в теории среднего поля для кристаллических магнетиков в первом приближении Бете [25].

Используя формулы (7) и (8), можно получить выражение для определения среднеквадратичного расстояния между ближайшими атомами переходных элементов в аморфном ферромагнитном сплаве:

$$a^2 = \frac{6D}{k_B T_C z \ln(z / (z - 2))}. \quad (9)$$

Аморфные сплавы Fe–Ni–Si–B можно рассматривать как объекты со случайной плотной упаковкой, для которой среднее координационное число $z^* = 12.3$ [27]. Таким образом, предполагая химическую однородность на масштабах образца, среднее число атомов переходных металлов относительно данного можно оценить как $z = z^* \cdot n_{\text{тр.м.}}$.

Среднеквадратичные значения a для сплавов Fe–Ni–Si–B, полученные на основании магнитных характеристик, представлены в табл. 4. При этом видно, что для сплава Fe₇₈Si₉B₁₃ параметр a близок к значению расстояния между ближайшими соседями для ОЦК-Fe, $a(\text{Fe}) = 2.4824 \text{ \AA}$. Более того, в работах [28–30] показано, что для аморфных сплавов характерное расстояние между ближайшими атомами железа может составлять от 2.42 до 2.55 Å. Таким образом, используемые в работе модели достаточно хорошо описывают аморфные сплавы на основе одного переходного металла – железа.

При увеличении содержания никеля наблюдается значительный рост расстояния между атомами переходных металлов (табл. 4). Данный результат согласуется с эмпирическим законом Вегарда для твердых растворов, однако увеличение параметра a для исследованных сплавов более значимо, чем для кристаллических твердых растворов.

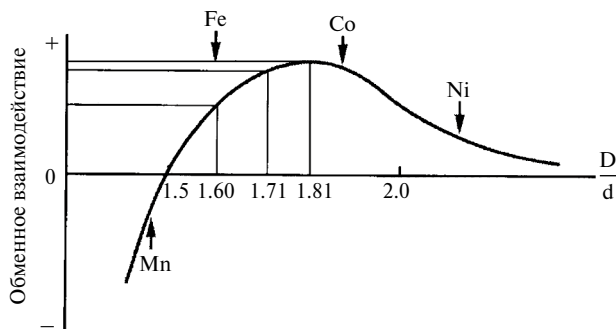


Рис. 5. Кривая Бете–Слейтера для энергии магнитного обменного взаимодействия в зависимости от расстояния между атомами (нормированная на пространственную протяженность магнитных 3d-орбиталей) [4].

Рассчитанные по формуле (9) эффективные значения межатомного расстояния позволяют указать одну из причин изменения обменных параметров в аморфных сплавах Fe–Ni–Si–B. Увеличение содержания никеля приводит к увеличению межатомного расстояния, что, в свою очередь, должно приводить к смещению значения обменной энергии J_{ex} на кривой Бете–Слейтера (рис. 5) от точки, соответствующей железу, к никелю. Таким образом, при увеличении содержания Ni в сплавах обменная энергия будет возрастать, стремясь к максимальному значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования температурной зависимости намагниченности аморфных сплавов Fe–Si–B и Fe–Ni–Si–B были получены значения температур Кюри и рассчитаны значения параметров обменного взаимодействия: константы спин-волновой и обменной жесткости, а также среднеквадратичный радиус атомной обменной связи. Было обнаружено, что с увеличением содержания никеля в аморфных сплавах на основе железа происходит увеличение плотности обменной энергии.

Произведен расчет расстояния между ближайшими атомами переходных металлов на основании магнитных характеристик, который также показал рост межатомного расстояния с увеличением содержания никеля. Последнее обстоятельство указано в качестве одной из причин изменения плотности обменной энергии в аморфных сплавах Fe–Ni–Si–B.

На примере сплавов Fe–Ni–Si–B проведено исследование, которое показывает, что параметры обменного взаимодействия могут быть изменены путем изменения состава аморфного сплава, включая соотношение элементов переходных металлов. Это открывает возможность целенаправленного проектирования аморфного металлического сплава с заданными магнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда ДВФУ, проект № 22–02–03–005.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang H., Shang T., Xian H., Sun B., Zhang Q., Yu Q., Bai H., Gu Lin., Wang W. Structures and Functional Properties of Amorphous Alloys // Small Struct. 2021. V. 2. № 2. P. 2000057.
2. Silveyra J.M., Ferrara E., Huber D.L., Monson T.C. Soft magnetic materials for a sustainable and electrified world // Science. 2018. V. 362. № 6413. eaao0195.

3. *Fiorillo F., Bertotti G., Appino C., Pasquale M.* Soft Magnetic Materials. Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016. P. 1–42.
4. *McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E.* Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets // *Prog. Mater. Sci.* 1999. V. 44. P. 291–433.
5. *Krings A., Boglietti A., Cavagnino A., Sprague S.* Soft Magnetic Material Status and Trends in Electric Machines // *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2017. V. 64. № 3. P. 2405–2414.
6. *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. 8th edit. New York: Wiley, 2004. 704 p.
7. *Coey J.M.D.* Magnetism and Magnetic Materials. New York: Cambridge University Press, 2010.
8. *Keffer F.* Spin Waves / ed. Wijn H.P.J. Berlin, Heidelberg: Springer, 1966. V. 4. 18. P. 1–273.
9. *Li H., Liu T., Pingbo C., He A., Li Q., Luan J.* Design of Fe-based nanocrystalline alloys with superior magnetization and manufacturability // *Mater. Today.* 2023. V. 42. P. 49–56.
10. *Yang Z.Z., Zhu L., Ye L.X., Gao X., Jiang S.S., Yang H., Wang Y.G.* Nanoscale structural heterogeneity perspective on the improved magnetic properties during relaxation in a Fe-based metallic glass // *J. Non. Cryst. Solids.* 2021. V. 571. P. 121078.
11. *Abrosimova G., Aronin A.* Amorphous and Nanocrystalline Metallic Alloys // *Progress in Metallic Alloys.* InTech. 2016. P. 45–83.
12. *Хандрих К., Кобе С.* Аморфные ферро- и ферритмагнетики. Пер. с нем. М.: Мир, 1982. 296 с.
13. *Кекало И.Б.* Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов. Т. 1. М.: НИТУ МИСиС, 2014. 436 с.
14. *Глезер А.М., Шурыгина Н.А.* Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 450 с.
15. *Скулкина Н.А., Некрасов Е.С., Денисов Н.Д., Кузнецов П.А., Мазеева А.К.* Неоднородность магнитных характеристик аморфного сплава на основе кобальта в закаленном состоянии // *ФММ.* 2021. Том 122. № 11. С. 1135–1141.
16. *Федорова Н.В., Ленков С.В., Коньгин Г.Н., Немцова О.М.* Влияние кристаллизующего отжига на динамические магнитоупругие свойства аморфного сплава Fe 81 Si 7 B 12 // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 6. С. 601–607.
17. *Котвицкий А.Н., Крайнова Г.С., Фролов А.М., Иванов В.А., Кучма А.С.* Влияние отжига на магнитные характеристики спиннингованных лент на основе железа // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2015. Т. 79. № 6. С. 795–799.
18. *Parsons R., Ono K., Li Z., Kishimoto H., Shoji T., Kato A., Hill M.R., Suzuki K.* Prediction of density in amorphous and nanocrystalline soft magnetic alloys: A data mining approach // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 859. 157845.
19. *Hasegawa R., Ray R.* Low-temperature magnetization study of crystalline and glassy Fe-B alloys // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 20. № 1. P. 211–214.
20. *Argyle B.E., Charap S.H., Pugh E.W.* Deviations from T_{3/2} Law for Magnetization of Ferrometals: Ni, Fe, and Fe+3% Si // *Phys. Rev.* 1963. V. 132. № 5. P. 2051–2062.
21. *Webb D.J., Bhagat S.M.* Magnetic resonance in amorphous Fe_xNi_{80-x}P₁₄B₆ // *J. Magn. Magn. Mater.* 1984. V. 42. № 2. P. 109–120.
22. *Ilin N.V., Komogortsev S.V., Kraynova G.S., Davydenko A.V., Tkachenko I.A., Kozlov A.G., Tkachev V.V., Plotnikov V.S.* Magnetic correlations peculiarities in amorphous Fe–Cu–Nb–Si–B alloy ribbons // *J. Magn. Magn. Mater.* 2022. V. 541. P. 168525.
23. *Kaul S.N., Babu P.D.* Detailed magnetization study of quenched random ferromagnets. I. Low-lying magnetic excitations // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. № 13. P. 9308–9322.
24. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. Пер. с японского. М.: Мир, 1987. 1987 с.
25. *Тикадзуми С.* Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. Пер. с японского. М.: Мир, 1983. 304 с.
26. *Kaneyoshi T., Fittipaldi I.P.* A Theory of an Amorphous Ferromagnet // *Phys. status solidi.* 1981. V. 105. № 2. P. 629–632.
27. *Займан Д.* Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 592 с.
28. *Li X., Zuo L., Zhang X., Zhang T.* Atomic Structure and Magnetic Properties of the Fe 78 B 13 Si 9 Amorphous Alloy Surface // *J. Phys. Chem. C.* 2018. V. 122. № 50. P. 28613–28618.
29. *Jiang Y., Jia S., Chen S., Li X., Wang L., Han X.* Theoretical Prediction and Experimental Validation of the Glass-Forming Ability and Magnetic Properties of Fe–Si–B Metallic Glasses from Atomic Structures // *Materials (Basel).* 2022. V. 15. № 9. P. 3149.
30. *Kaban I., Jovari P., Waske A., Stoica M., Bednarcik J., Beuneu B., Mattern N., Eckert J.* Atomic structure and magnetic properties of Fe–Nb–B metallic glasses // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. S189–S193.

Temperature Dependence of Magnetization and Exchange Interaction in Amorphous Fe–Ni–Si–B Alloys

I. M. Sapovsky^{1,*}, N. V. Ilyin¹, G. S. Krainova¹, T. R. Rakhmatullaev¹, I. A. Tkachenko²,
V. V. Tkachev¹, V. S. Plotnikov¹, K. E. Pinchuk¹, A. M. Frolov¹

¹ Far Eastern Federal University, Vladivostok, Ajax village, Russky Island, 690922 Russia

² Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, 690922 Russia

* e-mail: sapovskii.im@dyfu.ru

Abstract — The temperature dependence of the magnetization of rapidly quenched amorphous Fe–Ni–Si–B alloys was studied by the magnetometry method. The Curie temperatures were determined, and the exchange interaction parameters was calculated: the constants of spin-wave stiffness and exchange stiffness, the root mean-square range of the exchange interaction. The nearest neighboring distance between transition metal atoms was estimated based on the magnetic characteristics.

Keywords: amorphous alloys, temperature dependence of magnetization, exchange interaction

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА И ПАРАМЕТР ПОРЯДКА В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ СВЕРХПРОВОДНИК / НЕОДНОРОДНЫЙ ФЕРРОМАГНЕТИК

© 2024 г. В. А. Туманов^{а, *}, Ю. Н. Прошин^а

^а Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: tumanvadim@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.08.2023 г.

После доработки 24.08.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Предложен метод решения самосогласованной краевой задачи для линейаризованного уравнения Узаделя. Метод позволяет найти нормированное по образцу распределение сверхпроводящего параметра порядка и критическую температуру в зависимости от параметров задачи и решать сравнительно сложные пространственно-неоднородные задачи, например, сверхпроводящие гетероструктуры, содержащие неоднородные магнитные слои. В рамках такого подхода рассмотрены слоистые структуры, содержащие сверхпроводящие и расщепленные на домены ферромагнитные слои. Проведено сравнение теории с экспериментом для системы Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å/Cr/ Fe 8 Å.

Ключевые слова: сверхпроводимость, ферромагнетизм, домен, эффект близости

DOI: 10.31857/S0015323024030031, **EDN:** WUJTPC

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые структуры сверхпроводника (S) с ферромагнитным металлом (F) предоставляют возможность сосуществования ферромагнетизма и сверхпроводимости в рамках одного образца [1–8]. В таких системах наблюдается немонотонное поведение критической температуры и критического тока Джозефсона (в S/F/S-системе) в зависимости от толщины ферромагнитного слоя [9–13]. Если направление намагниченности изменяется в пределах слоистой системы, возникают триплетные сверхпроводящие пары с ненулевым спином [3, 5, 14, 15]. Такие куперовские пары проникают гораздо глубже в ферромагнитный металл, так как обменное поле ферромагнетика не разрушает их. Кроме этого, магнитные неоднородности влияют на критическую температуру [16], как правило, повышая ее [17, 18] по сравнению с однородным ферромагнетиком. Одним из типов таких неоднородностей являются доменные стенки. Влияние их на критическую температуру можно оценить следующей формулой [2]: $(T_{cw} - T_c)/T_c \sim (\xi_s/l_{dw})^2$, где T_c — критическая температура для бислоя с однородной намагниченностью, T_{cw} — критическая температура области, локализованной вблизи доменной стенки, l_{dw} — толщина доменной стенки, ξ_s — длина когерентности в сверхпроводнике. В природных системах характерный размер неоднородностей

среднего обменного поля l_{dw} велик по сравнению с характерной длиной сверхпроводящих корреляций ξ_s . Однако в искусственных системах условие $\xi_s \ll l_{dw}$ может не выполняться, и влияние таких магнитных неоднородностей на критическую температуру становится существенным.

Для вычисления критической температуры неоднородной системы, содержащей слои сверхпроводника, используется множество методов [2, 3, 19]. Наиболее удобными и часто используемыми являются методы, основанные на решении квазиклассических уравнений сверхпроводимости. Например, для решения уравнений Узаделя можно выделить приближенные методы, такие как одностоечное приближение [4, 20] и приближение постоянного в пределах слоя параметра порядка [21–23], и точные: многомодовый метод [24, 25] и метод фундаментального решения [25]. Последние являются математически строгими и применяются во множестве работ [3, 13–16], однако они предполагают наличие аналитического решения уравнений Узаделя в ферромагнитном слое. Для некоторых магнитных неоднородностей, которые нельзя устранить инвариантными преобразованиями задачи, такие решения были получены. Это позволило вычислить ток Джозефсона через такие ферромагнитные слои (см., напр., [14, 26–28]), но вычисление критической температуры в системах этого типа требует достаточно сильных приближе-

ний [18, 29]. В настоящей работе для нахождения сверхпроводящего параметра порядка Δ и критической температуры T_c мы предлагаем численный метод, который можно применить как для систем с однородной намагниченностью, так и для неоднородных в магнитном отношении ферромагнитных слоев, а также для случая неоднородных магнитных полей. Для апробации метода мы рассмотрим гетероструктуры S/F, S_1 /F/ S_2 и F_1 /S/ F_2 , в которых ферромагнитные слои могут содержать периодическую доменную структуру.

МОДЕЛЬ

Мы рассматриваем многослойные системы, состоящие из слоев сверхпроводника и ферромагнетика, не включенные в электрическую цепь. Сосредоточимся на эффекте близости в рамках грязного предела: $l_s, \xi_f \ll \xi_s; l_f, a_f \ll \xi_f$, где $\xi_{f(s)}$ — длина когерентности, $l_{f(s)}$ — длина свободного пробега, a_f — длина спиновой жесткости. Такие условия справедливы для большинства экспериментальных систем. Кроме того, даже на грани применимости такой вариант теории эффекта близости успешно описывает некоторые экспериментальные результаты (см., например, [30]). Поведение куперовских пар в рамках грязного предела описывается матричной функцией Узалея $\hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega)$, которая удовлетворяет уравнению Узалея. Вблизи критической температуры уравнение Узалея для ферромагнитного слоя в случае неоднородной намагниченности можно записать в виде [24]:

$$\frac{D_f}{2} \hat{\nabla}^2 \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega) - |\omega| \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega) - \frac{i}{2} \text{sgn} \omega \{(\mathbf{I}, \hat{\sigma}), \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega)\} = 0, \quad (1a)$$

где $D_{s(f)}$ — коэффициент диффузии в сверхпроводящем (ферромагнитном) слое, $\mathbf{I}$ — эффективное обменное поле, $\omega = \pi T(2n+1)$ — мацубаровская частота, $\hat{\sigma}$ — вектор, составленный из матриц Паули. Здесь и далее для простоты принято, что $k_B = \mu_B = \hbar = 1$, где k_B — постоянная Больцмана, μ_B — магнетон Бора. В сверхпроводящем слое уравнение Узалея имеет вид [3, 31]:

$$\frac{D_s}{2} \hat{\nabla}^2 \hat{F}_s(\mathbf{r}, \omega) - |\omega| \hat{F}_s(\mathbf{r}, \omega) = -\hat{\Delta}(\mathbf{r}), \quad (1b)$$

где Δ — сверхпроводящий параметр порядка. Обобщенные граничные условия Куприянова — Лукичева на внутренних границах имеют вид [32]:

$$\frac{4D_s}{\sigma_s v_s} \frac{\partial \hat{F}_s(\mathbf{r}, \omega)}{\partial x} = \frac{4D_f}{\sigma_f v_f} \frac{\partial \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega)}{\partial x}, \quad (2)$$

$$\frac{4D_f}{\sigma_f v_f} \frac{\partial \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega)}{\partial x} = \hat{F}_f(\mathbf{r}, \omega) - \hat{F}_s(\mathbf{r}, \omega).$$

где $\sigma_{s(f)}$ — параметры прозрачности со стороны S(F) металла [4]. Они могут быть выражены друг через друга через параметр $n_{sf} = N_f v_f / N_s v_s$, где $N_{s(f)}$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, $v_{s(f)}$ — фермиевская скорость. Ось x перпендикулярна S/F-границе и направлена из S-слоя в F (рис. 1). На внешних границах поток функции Узалея равен нулю:

$$\frac{\partial \hat{F}_{s(f)}(\mathbf{r}, \omega)}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Сформулированная краевая задача должна быть дополнена уравнением самосогласования [3]:

$$\Delta(\mathbf{r}) \ln \frac{T}{T_{cs}} = \pi T \sum_{\omega > 0} \text{Sp} \left(\hat{F}_s(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\Delta(\mathbf{r})}{\omega} \right), \quad (4)$$

где T_{cs} — критическая температура уединенного сверхпроводника, ω_D — частота Дебая.

ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

Рассматриваемая задача о нахождении критической температуры существенно отличается от задач о протекании тока Джозефсона через однослойную ферромагнитную прослойку или многослойную систему: в последних чаще всего предполагается наличие сверхпроводящих берегов, параметр порядка в которых имеет фиксированное значение [2]. При вычислении критической температуры рассматривается краевая задача без закрепленных значений. Совместно с уравнением самосогласования задача допускает тривиальное решение. Критическая температура в данном случае выступает в роли параметра, при котором возможно ненулевое решение линеаризованной самосогласованной краевой задачи. В силу ли-

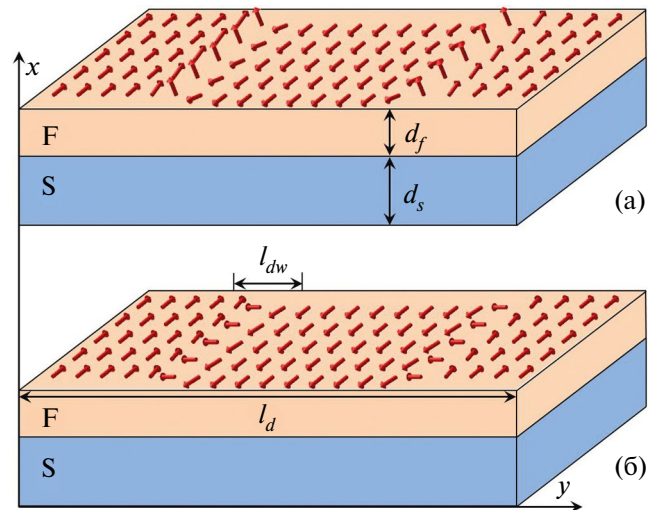


Рис. 1. Схематическое изображение контакта сверхпроводника с ферромагнетиком, разделенным на полосовые домены стенками Блоха (а) или Нееля (б).

нейности задачи решений для параметра порядка в этом случае бесконечно много, и они отличаются глобальным множителем. По этой причине далее мы будем говорить не о самом параметре порядка, а о его пространственном распределении с фиксированным средним значением.

Для решения данной задачи мы применим итерационную процедуру. Кратко опишем алгоритм. В начале задается затравочная температура, и в качестве затравочного значения параметра порядка мы можем выбрать постоянную величину (например, равную 1) в пределах одного сверхпроводящего слоя. Вычисляем среднее значение затравочного параметра порядка $\langle |\Delta_0| \rangle$. Среднее здесь и далее вычисляется по всем слоям. Затем методом конечных разностей решаем краевую задачу. Далее рассчитываем параметр порядка с помощью уравнения самосогласования в виде:

$$\Delta(\mathbf{r}) = \lambda_{\text{ex}(k)} \pi T_c \sum_{\omega > 0}^{\omega_{D(k)}} \text{Sp} \hat{F}_{s(k)}(\mathbf{r}, \omega), \quad (5)$$

где λ_{ex} пересчитываем через критическую температуру объемного сверхпроводника по формуле:

$$\lambda_{\text{ex}(k)} = \left(2\pi T_{c(s(k))} \sum_{\omega > 0}^{\omega_{D(k)}} \frac{1}{\omega} \right)^{-1}, \quad (6)$$

здесь индекс k нумерует сверхпроводящие слои. Важно отметить, что, несмотря на более быструю сходимость суммы по мацубаровским частотам в уравнении самосогласования в форме (4), мы вынуждены использовать эквивалентные уравнения (5)–(6), чтобы обеспечить стабильную сходимость алгоритма. Вычисляем среднее значение модуля параметра порядка и вводим параметр $a = \langle |\Delta| \rangle / \langle |\Delta_0| \rangle$. Следующим шагом является пересчет критической температуры. Простейшим вариантом в данном случае будет выбор температуры следующей итерации в виде $T_{c(n+1)} = aT_{c(n)}$. Однако для ускорения сходимости можно возвести параметр a в положительную степень, зависящую от отношения T_c/T_{cs} . В представленных далее численных расчетах использована эмпирически подобранная связь новой и старой критической температуры:

$$T_{c(n+1)} = T_{c(n)} a^{p(T_{cs}/T_{c(n)})}. \quad (7)$$

Параметр p в текущей реализации алгоритма стартует с 3 и снижается до 1, когда $(a - 1)$ меняет знак. Скорее всего, данный этап можно будет усовершенствовать. Далее параметр порядка нормируется на a , и мы снова переходим к этапу вычисления функции Узалея с новым параметром порядка при новой температуре. Когда параметр порядка на соседних итерациях совпадает с за-

данной точностью, самосогласованная краевая задача считается решенной. Важно отметить, что для S/F-контактов с однородным ферромагнетиком наши результаты, полученные таким способом, совпадают с результатами, приведенными в работе [25].

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА

Данный метод может быть применен к широкому кругу гетероструктур, содержащих сверхпроводящие слои. Основную вычислительную сложность представляет расчет функции Узалея для каждой мацубаровской частоты методом конечных разностей в пределах одной итерации. Конечно, это приводит к тому, что алгоритм для трехмерной сетки работает существенно медленнее, по сравнению с двумерным случаем. Асимптотическая сложность метода конечных разностей равна сложности решения системы линейных алгебраических уравнений и, для практически важных случаев, составляет $O(n^3)$, где n — число узлов сетки. Отметим, что для рассматриваемой квазиклассической модели сетка не привязана к кристаллической решетке и допускает оптимизацию. Кроме того, очевидно, наблюдается гиперболический рост времени выполнения алгоритма при приближении к нулевой температуре. Это ограничение на практике можно обойти. Для этого достаточно проанализировать изменения значения параметра a при температуре ниже $0.05T_{cs}$. Для нулевой критической температуры характерно почти стабильное значение параметра ощутимо выше 1 на нескольких последовательных итерациях.

Рассмотрение гетероструктур с более чем одним слоем сверхпроводника имеет свои особенности. Равновесная разность фаз параметра порядка в различных слоях сверхпроводника может быть получена непосредственно в процессе работы описанного алгоритма. Однако если слои сверхпроводника разделены, например, толстым однородным ферромагнитным слоем $d_f \gg a_f$, количество итераций для достижения самосогласования существенно возрастает. В этом случае слои теряют связь между собой и рассмотрение их в качестве единого сверхпроводящего образца теряет физический смысл. В пограничной ситуации, когда d_f порядка нескольких a_f , подбор затравочного значения параметров порядка позволяет ускорить расчеты. На практике мы использовали следующий несложный прием. После первых итераций алгоритма становится ясна равновесная разность фаз параметров порядка. Основываясь на этой информации, подбираем методом половинного деления стартовые (постоянные в преде-

лах слоя) значения параметров порядка в S-слоях, совершая каждый раз пробную итерацию. Стартуя с таких значений, алгоритм вычисляет $\Delta(\mathbf{r})$ и критическую температуру.

S/F-КОНТАКТЫ

Для апробации метода мы рассмотрим контакт сверхпроводника с ферромагнетиком, разделенным на периодические полосовые домены. Если не учитывать рассеянные поля, создаваемые доменной структурой, такая задача может быть решена на двумерной сетке. Намагниченность в пределах стенки описывается зависимостью полярного угла сферической системы координат θ от координаты вдоль S/F-границы y [33]:

$$\theta = 2 \arctan \exp \left(\frac{y - y_0}{l_{dw}} \right), \quad (8)$$

где y_0 — положение доменной стенки, l_{dw} принято называть ее толщиной. Если азимутальный угол $\varphi = \pi/2$, то это доменная стенка Нееля, при $\varphi = 0$ — доменная стенка Блоха (рис. 1). Наши расчеты показывают, что без учета магнитных полей влияние доменных стенок Нееля и Блоха на критическую температуру одинаково при равной толщине стенок l_{dw} .

Профили параметра порядка для различных периодов доменной структуры l_d для контакта S/F представлены на рис. 2. Параметры сверхпроводящего слоя здесь и далее близки к экспериментальным для слоев ванадия в слоистых системах Fe/V, изученных в работе [30]: T_{cs} для ванадия

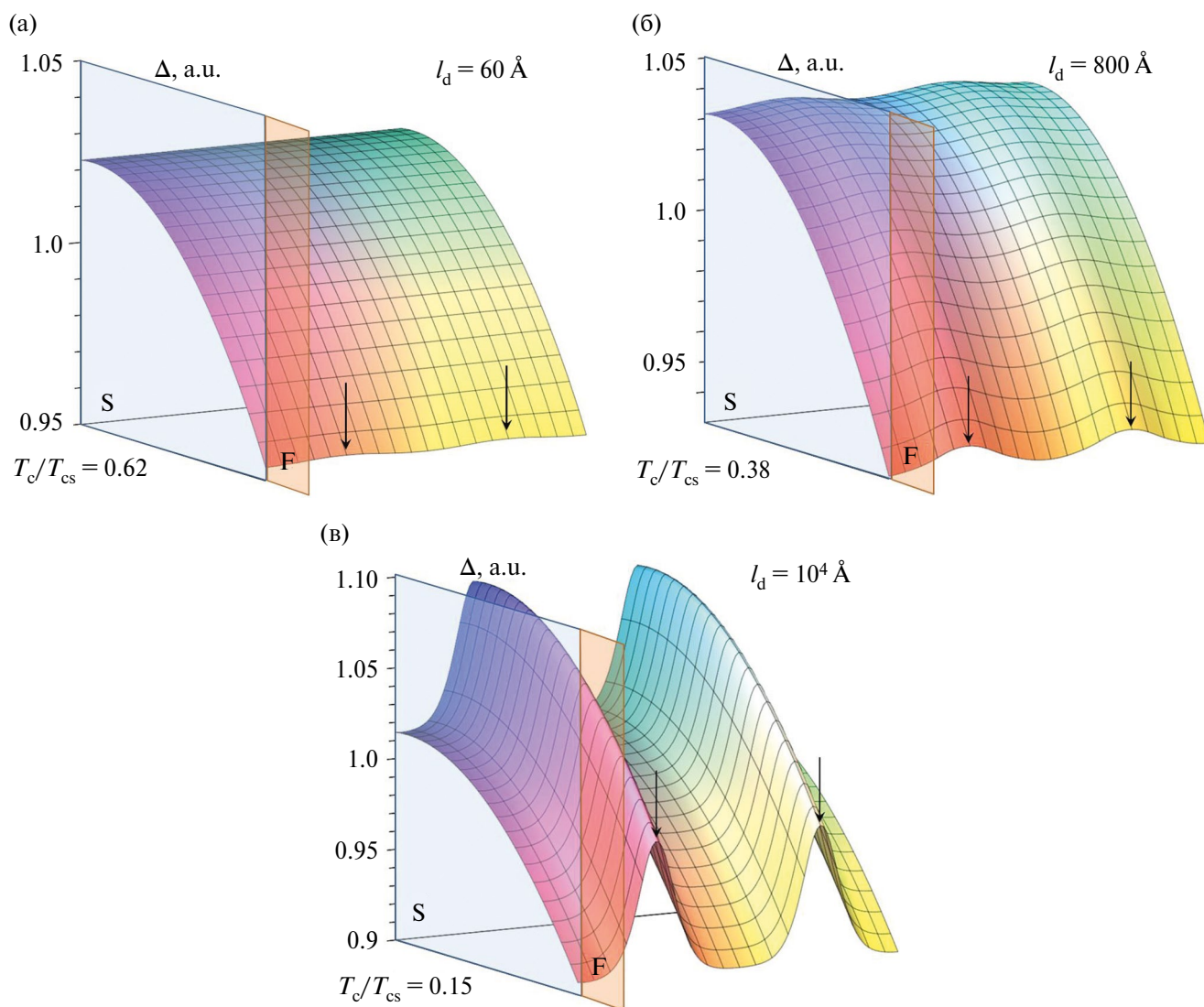


Рис. 2. Параметр порядка в сверхпроводящем слое, нормированный на свое среднее значение. На заднем плане расположена свободная граница, на переднем — ферромагнитный слой. Стрелками отмечено положение доменных стенок. Ширина рисунка в плоскости границы равна l_d . Параметры системы: $l_s = 120 \text{ Å}$, $a_r = 20 \text{ Å}$, $\xi_s = 125 \text{ Å}$, $l_r/a_r = 0.5$, $T = 1000 \text{ K}$, $\sigma_s = 10$, $n_{sf} = 5$, $d_s = 122 \text{ Å}$, $d_f = 16 \text{ Å}$, $l_{dw}/l_d = 0.025$. Критическая температура в случае монодоменного F слоя $T_c/T_{cs} = 0.09$.

составляет 5.4 К, $\omega_D = 390$ К. Влияние доменной структуры качественно изменяется в зависимости от ее масштаба. При $l_d \gg \xi_s$ наблюдается выраженное повышение модуля параметра порядка в области локализации доменной стенки. Если толщина сверхпроводника порядка ξ_s , такое поведение параметра порядка проявляется на всей глубине S-слоя. Если l_d порядка ξ_s , по нашим расчетам наблюдается увеличение параметра порядка вблизи доменных стенок, но эффект быстро спадает в глубине сверхпроводника. При этом влияние на критическую температуру становится существенным. При $l_d \ll \xi_s$ в случае периодической доменной структуры параметр порядка становится практически однородным в плоскости границы, но влияние на критическую температуру при наиболее сильное. Такое поведение параметра порядка ожидаемо из качественных соображений [2, 34]: в толще сверхпроводника он может существенно меняться на расстояниях, превышающих сверхпроводящую длину когерентности.

На основной панели рис. 3 представлена зависимость критической температуры S/F-системы от периода доменной структуры при различных толщинах ферромагнитного слоя. При толщине ферромагнетика, соответствующей первому минимуму $T_c(d_f)$ для однодоменного ферромагнитного слоя (см. вставку на рис. 3) влияние магнитных неоднородностей на критическую температуру становится существенно сильнее. По всей видимости, в этом случае это связано с нарушением условия интерференции с отраженной от

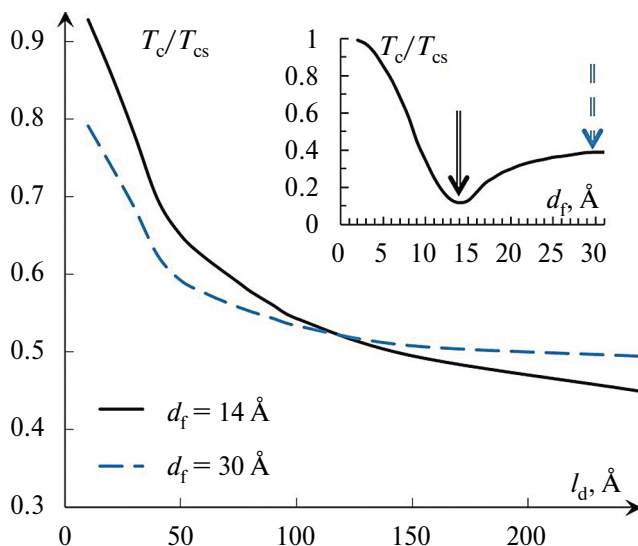


Рис. 3. Зависимость критической температуры S/F-системы от периода доменной структуры l_d при различных толщинах ферромагнетика. На вставке – зависимость $T_c(d_f)$ для S/F-контакта как функция толщины ферромагнетика d_f . Параметры системы: $l_s = 120$ Å, $a_f = 20$ Å, $\xi_s = 125$ Å, $l_f/a_f = 0.4$, $I = 1000$ К, $\sigma_s = 6$, $n_{sf} = 3.7$, $d_s = 145$ Å, $l_{dw}/l_d = 0.02$.

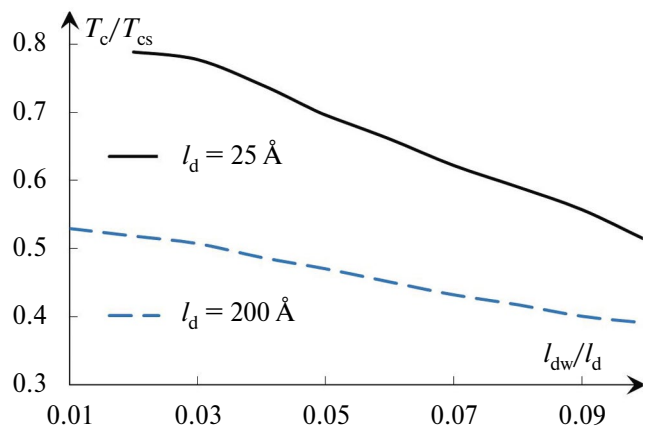


Рис. 4. Зависимость критической температуры S/F-системы от толщины доменной стенки l_{dw} при фиксированном периоде доменной структуры. Параметры системы: $l_s = 120$ Å, $a_f = 50$ Å, $\xi_s = 125$ Å, $l_f/a_f = 0.4$, $I = 120$ К, $\sigma_s = 6$, $n_{sf} = 3.7$, $d_s = 145$ Å, $d_f = 35$ Å.

свободной границы компонентой функции Узаделя. Для более толстого ферромагнетика такая интерференция в любом случае не наблюдается из-за экспоненциального затухания отраженной волны. Такая интерпретация является сильно упрощенной, так как на доменных стенках интенсивно формируются триплетные компоненты функции Узаделя F_{12} и F_{21} . На рис. 4 представлена зависимость критической температуры от толщины доменной стенки l_{dw} при фиксированном периоде доменной структуры. Согласно нашим расчетам, доменная структура с более резкими границами оказывает на критическую температуру системы большее влияние.

S/F/S- И F/S/F-СИСТЕМЫ

При добавлении второго сверхпроводящего слоя пространственное распределение параметра порядка усложняется. При определенных толщинах слоя ферромагнетика в $S_1/F/S_2$ -системе равновесная разность фаз параметра порядка может измениться с 0 на π [9, 35, 36]. Такие системы принято называть 0 и π контактами соответственно [2, 37]. На рис. 5 представлено распределение параметра порядка в π контакте, толщина F в котором близка к переходной (от 0 контакта к π контакту). В представленной на рис. 5 системе ферромагнитный слой содержит периодическую структуру относительно крупных доменов $l_d \gg \xi_s$. В более тонком сверхпроводящем слое наблюдается большое относительное изменение параметра порядка. В представленной системе внутри слоя S_2 параметр порядка отрицателен практически во всем объеме, но в некоторых точках, вблизи середины доменной стенки, обращается в 0. Такое поведение характерно для более тонкого

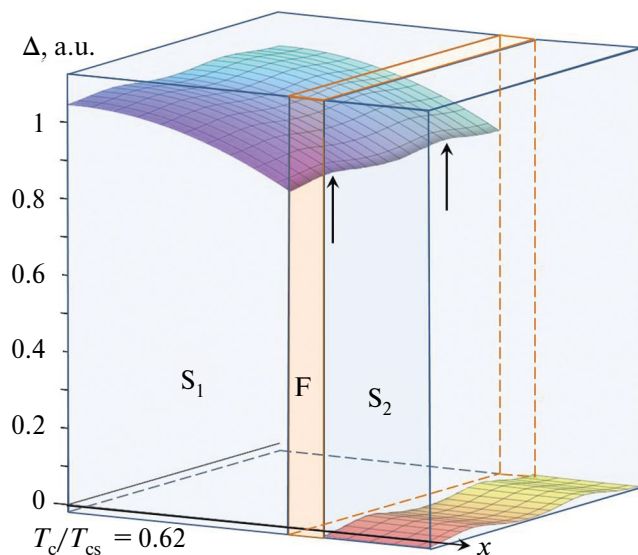


Рис. 5. Распределение сверхпроводящего параметра порядка в системе S_1 200 Å/F 21.5 Å/ S_2 100 Å. Ферромагнитный слой разделен на полосовые домены с периодом доменной структуры $l_d = 2000$ Å. Стрелки показывают положение доменных стенок. Размеры слоев показаны в масштабе только по оси x . Параметры системы: $l_s = 120$ Å, $a_f = 20$ Å, $\zeta_s = 125$ Å, $l_f/a_f = 0.4$, $I = 1000$ К, $\sigma_s = 10$, $n_{sf} = 3.7$, $l_{dw}/l_d = 0.02$.

слоя, сверхпроводимость в котором при температуре близкой к T_c всей системы поддерживается за счет эффекта близости с более массивным слоем. В случае, если сверхпроводники в S_1 /F/ S_2 имеют разные значения T_{cs} в роли слоя с индуцированной сверхпроводимостью может оказаться даже достаточно массивный сверхпроводник с более низким значением T_{cs} .

Рассмотрим теперь трехслойную систему F_1 /S/ F_2 . На рис. 6 представлена зависимость критической температуры системы Fe/V 339 Å/Fe как функция толщины ферромагнетиков (вставка) и системы Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å как функция характерного периода возможной доменной структуры в правом ферромагнетике. Такая система упрощенно моделирует систему Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å/Cr/Fe 8 Å, в которой при некоторых толщинах прослойки хрома вероятно образуется доменная структура. Возможность формирования структуры мелких доменов обусловлена особенностями роста слоев (см. подробнее [38]). Параметры сверхпроводящего слоя взяты из работы [30]. Параметры ферромагнитного слоя и SF границы выбраны на основе экспериментов, описанных в работах [30, 38, 39]. На вставке рис. 6 приведено сравнение теоретической кривой, полученной с выбранными параметрами, с экспериментальными данными для смежной серии образцов, изученных в работе [30]. Согласно нашим расчетам, влияние мелко-

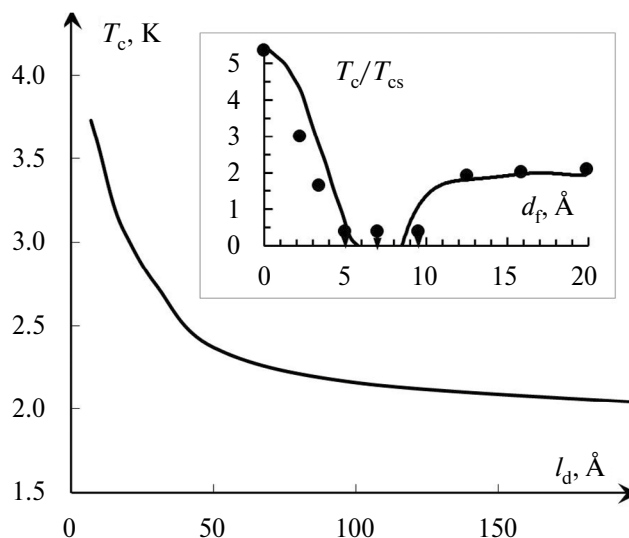


Рис. 6. Зависимость критической температуры Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å системы от периода доменной структуры l_d . На вставке – зависимость $T_c(d_f)$ для контакта Fe/V 339 Å/Fe сверхпроводника с однородными магнитными слоями. Экспериментальные точки из работы [30]. Параметры системы: $l_s = 120$ Å, $a_f = 5$ Å, $\zeta_s = 125$ Å, $l_f/a_f = 1.7$, $I = 1000$ К, $\sigma_s = 10$, $n_{sf} = 6.2$, $l_{dw}/l_d = 0.02$.

скую температуру системы очень существенно, но в упрощенной численной модели критическая температура для такой структуры примерно полградуса не дотягивает до максимальных значений T_c порядка 4–4.1 К, наблюдавшихся в эксперименте [38]. Отсутствие количественного согласия может быть связано с существенными различиями в нашей модельной доменной структуре и предполагаемой доменной структуре для экспериментальной системы. Доменные стенки в реальности могут иметь сложную форму и не обладают периодичностью в плоскости границы V/Fe. Такие домены при сходном масштабе обладают большей “концентрацией” магнитных неоднородностей. В дополнение к этому, играет роль отличие параметров, полученных при работе с системой Fe/V 339 Å/Fe из [30], которая все же отличается от Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å/Cr/Fe 8 Å, экспериментально исследованной в работе [38].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен численный метод решения самосогласованной краевой задачи для линейаризованного уравнения Узаделя, позволяющий найти критическую температуру и профиль сверхпроводящего параметра порядка. Для контакта сверхпроводника с однородным ферромагнетиком наши расчеты совпадают с результатами, полученными в работе [25] многомодовым методом и методом фундаментального решения.

Метод применим к системам, содержащим сложные магнитные текстуры, и не содержит приближений и принципиальных ограничений за исключением условий применимости квазиклассических уравнений сверхпроводимости. К достоинствам метода также можно отнести его простоту и модульность. Например, вместо метода конечных разностей можно использовать иные численные методы решения краевой задачи или сочетать аналитические и численные подходы в различных слоях.

С помощью нашего метода мы рассчитали профиль параметра порядка в различных типах гетероструктур, состоящих из слоев сверхпроводника и ферромагнетика, расщепленного на домены. При большом масштабе неоднородностей их влияние затухает на масштабе нескольких значений длины когерентности ξ_s .

В случае, когда масштаб неоднородности становится меньше длины когерентности ξ_s , изменения параметра порядка в плоскости границы почти полностью сглаживаются, однако наблюдается сильное влияние на критическую температуру. Кроме того, доменные стенки оказывают влияние на равновесную разность фаз сверхпроводящего параметра порядка в S/F/S-системах.

Предложенный метод позволяет точнее рассчитать критическую температуру для моделей спиновых клапанов [40–43], в которых задействованы неоднородные ферромагнетики, например, скирмионы и скирмионные решетки [34, 44–46]. Для некоторых реализаций спинового клапана можно учесть влияние практической геометрии гетероструктуры [20, 23]. В дальнейшем в рамках данного метода планируется учесть влияние внешних и внутренних магнитных полей [47–50] совместно с эффектом близости для гетероструктур с неоднородными магнитными слоями.

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Приоритет-2030).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бuzдин А.И., Вуйичич Б., Куприянов М.Ю. Структуры ферромагнетик-сверхпроводник // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. С. 231–240.
2. Buzdin A.I. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures // Rev. Mod. Phys. 2005. V. 77. P. 935–976.
3. Efetov K.B., Garifullin I.A., Volkov A.F., Westerholt K. Proximity effects in ferromagnet/superconductor heterostructures // Springer Tracts Mod. Phys. 2008. V. 227. P. 251–290.
4. Изюмов Ю.А., Прошин Ю.Н., Хусаинов М.Г. Конкуренция сверхпроводимости и магнетизма в гетероструктурах ферромагнетик/сверхпроводник // УФН. 2002. Т. 172. С. 113–154.
5. Rabinovich D.S., Bobkova I.V., Bobkov A.M., Silaev M.A. Chirality selective spin interactions mediated by the moving superconducting condensate // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 184511.
6. Baumard J., Cayssol J., Bergeret F.S., Buzdin A. Generation of a superconducting vortex via Néel skyrmions // Phys. Rev. B. 2019. V. 99. P. 014511.
7. Успенская Л.С., Львов Д.С., Пензяков Г.А., Скрабина О.В. Эффект невзаимности в структурах железитриевый гранат–сверхпроводник // ФММ. 2020. Т. 121. С. 469–475.
8. Яговец В.О., Пугач Н.Г., Екомасов Е.Г., Львов Б.Г. Намагниченность в бислоях сверхпроводник–ферромагнитный металл, вызванная обратным эффектом близости // ФММ. 2021. Т. 122. С. 908–916.
9. Khusainov M.G., Proshin Y.N. Possibility of periodically reentrant superconductivity in ferromagnet/superconductor layered structures // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. R14283.
10. Ryazanov V.V., Oboznov V.A., Rusanov A.Y., Veretenikov A.V., Golubov A.A., Aarts J. Coupling of Two Superconductors through a Ferromagnet: Evidence for a π Junction // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 2427–2430.
11. Khabipov M.I., Balashov D.V., Maibaum F., Zorin A.B., Oboznov V.A., Bolginov V.V., Rossolenko A.N., Ryazanov V.V. A single flux quantum circuit with a ferromagnet-based Josephson π -junction // Supercond. Sci. Techn. 2010. V. 23. P. 045032.
12. Кошина Е.А., Криворучко В.Н. Эффекты близости в структурах многозонный сверхпроводник–ферромагнитный металл // ФНТ. 2017. Т. 43. С. 754–763.
13. Гайфуллин Р.Р., Кушир В.Н., Деминов Р.Г., Тагиров Л.Р., Куприянов М.Ю., Голубов А.А. Эффект близости в сверхпроводящем триплетном спиновом клапане S1/F1/S2/F2 // ФТТ. 2019. Т. 61. С. 1585–1588.
14. Karabassov T., Stolyarov V.S., Golubov A.A., Silkin V.M., Bayazitov V.M., Lvov B.G., Vasenko A.S. Competitive 0 and π states in S/F/S trilayers: Multimode approach // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 104502.
15. Fominov Ya.V., Golubov A.A., Karminskaya T.Y., Kupriyanov M.Y., Deminov R.G., Tagirov L.R. Superconducting triplet spin valve // Письма в ЖЭТФ. 2010. V. 91. P. 329–333.
16. Pugach N.G., Safonchik M., Thierry Champel M., Zhitomirsky E., Lähderanta E., Eschrig M., Lacroix C. Superconducting spin valves controlled by spiral re-orientation in B20-family magnets // Appl. Phys. Letters. 2017. V. 111. P. 162601.
17. Yang Z., Lange M., Volodin A., Szymczak R., Moshchalkov V.V. Domain-wall superconductivity in super-

- conductor–ferromagnet hybrids // *Nature Materials*. 2004. V. 3. P. 793–798.
18. Tumanov V.A., Proshin Y.N. The Effect of Planar Magnetic Inhomogeneities on the Critical Temperature of Ferromagnet–Superconductor Systems // *JLTP*. 2016. V. 185. P. 460–466.
 19. Nagai Y. N-independent Localized Krylov–Bogoliubov-de Gennes Method: Ultra-fast Numerical Approach to Large-scale Inhomogeneous Superconductors // *J. Phys. Soc. Japan*. 2020. V. 89. P. 074703.
 20. Krunavakarn B. Spin switch effect in multiply connected superconductor-ferromagnet hybrid geometry // *Phys. Letters A*. 2019. V. 383. P. 1341–1344.
 21. Авдеев М.В., Прошин Ю.Н. Переключатели тока на основе асимметричных наноструктур ферромагнетик-сверхпроводники с учетом триплетного канала во внешнем магнитном поле // *ЖЭТФ*. 2013. Т. 144. С. 1251–1259.
 22. Авдеев М.В., Прошин Ю.Н. Уединенная сверхпроводимость в гетероструктуре ферромагнетик–сверхпроводник // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 102. С. 106–110.
 23. Борисова О.Н., Туманов В.А., Прошин Ю.Н. Управляемый джозефсоновский 0- π контакт на базе четырехслойной системы ферромагнетик-сверхпроводник (FSFS) // *ФММ*. 2020. Т. 121. С. 482–486.
 24. Голубов А.А., Куприянов М.Ю., Лукичев В.Ф., Орликовский А.А. Критическая температура SN-сэндвича // *Микроэлектроника*. 1983. Т. 12. С. 355–362.
 25. Fominov Y.V., Chitchev N.M., Golubov A.A. Non-monotonic critical temperature in superconductor/ferromagnet bilayers // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 014507.
 26. Fominov Y.V., Volkov A.F., Efetov K.B. Josephson effect due to the long-range odd-frequency triplet superconductivity in S F S junctions with Néel domain walls // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 104509.
 27. Aikebaier F., Virtanen P., Heikkilä T. Superconductivity near a magnetic domain wall // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. P. 104504.
 28. Bakurskiy S.V., Golubov A.A., Klenov N.V., Kupriyanov M.Y., Soloviev I.I. Josephson effect in SIFS tunnel junctions with domain walls in the weak link region: In memory of V.F. Gantmakher // *JETP Letters*. 2015. V. 101. P. 765–771.
 29. Houzet M., Buzdin A.I. Theory of domain-wall superconductivity in superconductor/ferromagnet bilayers // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. P. 214507.
 30. Garifullin I.A., Tikhonov D.A., Garifyanov N.N., Lazar L., Goryunov Y.V., Khlebnikov S.Y., Tagirov L.R., Westerholt K., Zabel H. Re-entrant superconductivity in the superconductor/ferromagnet V/Fe layered system // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 020505.
 31. Usadel K.D. Generalized diffusion equation for superconducting alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1970. V. 25. P. 507–509.
 32. Куприянов М., Лукичев В. Влияние прозрачности границ на критический ток грязных SS'S структур // *ЖЭТФ*. 1988. Т. 94. С. 139–149.
 33. Хуберт А. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
 34. Туманов В.А., Зайцева В.Е., Прошин Ю.Н. Критическая температура наноструктуры сверхпроводник/ферромагнетик вблизи магнитного скирмиона // *Письма в ЖЭТФ*. 2022. V. 116. P. 443–449.
 35. Sun G., Chenxu W. Josephson current in superconductor/ferromagnet/superconductor junctions // *Phys. Letters A*. 2004. V. 325. P. 166.
 36. Gingrich E.C., Niedzielski B.M., Glick J.A., Wang Y., Miller D.L., Loloee R., Pratt J., Birge N.O. Controllable 0– π Josephson junctions containing a ferromagnetic spin valve // *Nature Physics*. 2016. V. 12. P. 564.
 37. Frolov S.M., Van Harlingen D.J., Oboznov V.A., Bolginov V.V., Ryazanov V.V. Measurement of the current-phase relation of superconductor /ferromagnet/ superconductor π Josephson junctions // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 144505.
 38. Туманов В.А., Горюнов Ю.В., Прошин Ю.Н. Осцилляции критической температуры в гетероструктуре (Fe/Cr/Fe)/V/Fe // *Письма в ЖЭТФ*. 2018. Т. 107. С. 449–454.
 39. Goryunov Y.V. Epitaxial strain and formation of the interface alloys in layered system Fe/Cr // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2007. V. 20. P. 121–125.
 40. Oh S., Youm D., Beasley M. A superconductive magnetoresistive memory element using controlled exchange interaction // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 2376–2378.
 41. Tagirov L.R. Low-Field Superconducting Spin Switch Based on a Superconductor/Ferromagnet Multilayer // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 2058–2061.
 42. Buzdin A.I., Vedyayev A.V., Ryzhanova N.V. Spin-orientation–dependent superconductivity in F/S/F structures // *Europhys. Lett.* 1999. V. 48. P. 686–691.
 43. Proshin Yu.N., Zimin A., Fazleev N.G., Khusainov M.G. Hierarchy of critical temperatures in four-layered ferromagnet/superconductor nanostructures and control devices // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 184514.
 44. Romming N., Hanneken C., Menzel M., Bickel J.E., Wolter B., Bergmann K., Kubetzka A., Wiesendanger R. Writing and deleting single magnetic skyrmions // *Science*. 2013. V. 341. P. 636–639.
 45. Leonov A.O., Monchesky T.L., Romming N., Kubetzka A., Bogdanov A.N., Wiesendanger R. The properties of isolated chiral skyrmions in thin magnetic films // *New Journal Phys.* 2016. V. 18. P. 065003.
 46. Rybakov F.N., Borisov A.B., Blügel S., Kiselev N.S. New spiral state and skyrmion lattice in 3D model of chiral magnets // *New J. Phys.* 2016. V. 18. P. 045002.

47. Миронов С.В., Самохвалов А.В., Буздин А.И., Мельников А.С. Электромагнитный эффект близости и ЛОФФ неустойчивость в гибридных структурах сверхпроводник–ферромагнетик (Миниобзор) // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. 113. С. 102–111.
48. Vadimov V.L., Sapozhnikov M.V., Mel'nikov A.S. Magnetic skyrmions in ferromagnet-superconductor (F/S) heterostructures // *App. Phys. Lett.* 2018. V. 16. P. 113.
49. Apostoloff S.S., Andriyakhina E.S., Vorobyev P.A., Tretiakov O.A., Burmistrov I.S. Chirality inversion and radius blowup of a Néel-type skyrmion by a Pearl vortex // *Phys. Rev. B.* 2023. V. 107. P. L220409.
50. Андрияхина Е.С., Апостолофф С.С., Бурмистров И.С. Отталкивание неелевского скирмиона от пирловского вихря в тонких гетероструктурах ферромагнетик-сверхпроводник // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 116. С. 801–807.

Critical Temperature and Order Parameter in Superconductor/Inhomogeneous Ferromagnet Heterostructures

V. A. Tumanov^{1, *}, Yu. N. Proshin¹

¹ *Kazan Federal Universit, Kazan, 420008 Russia*

*e-mail: tumanvadim@yandex.ru

Abstract — A method for solving a self-consistent boundary value problem for the linearized Usadel equation is proposed. The method makes it possible to find the sample-normalized distribution of the superconducting order parameter and the critical temperature as functions of the problem parameters and to solve relatively complex spatially inhomogeneous problems, e.g., superconducting heterostructures containing inhomogeneous magnetic layers. Within this approach, layered structures containing superconducting and domain-split ferromagnetic layers are considered. The theory is compared with experiment for the Fe 20 Å/V 340 Å/Fe 8 Å/Cr/Fe 8 Å system.

Keywords: superconductivity, ferromagnetism, domain, proximity effect

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.624

ПРОЦЕССЫ НАМАГНИЧИВАНИЯ В ОБМЕННОСВЯЗАННЫХ СПЛАВАХ $\text{Nd}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{14}\text{B}$ В РАЗЛИЧНЫХ РАЗМАГНИЧЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ

© 2024 г. И. В. Алексеев^{а, *}, С. В. Андреев^а, А. С. Волегов^а, Н. В. Селезнева^а

^а Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: alekseeviv.work@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 02.12.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Исследованы процессы намагничивания в обменносвязанных быстрозакаленных нанокристаллических сплавах $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, где $x = 0, 0.07, 0.2, 0.5$. Получены начальные кривые намагничивания и графики взаимодействия $\delta M(H)$ для различных размагниченных состояний. На основе сравнения результатов измерений показано влияние механизма задержки смещения доменной границы на процесс намагничивания. С помощью кривых $\delta M(H)$ исследовано изменение межзеренного обменного взаимодействия в зависимости от концентрации кобальта в быстрозакаленных нанокристаллических сплавах $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$.

Ключевые слова: межзеренное обменное взаимодействие, графики взаимодействия, Nd–Fe–B, процессы намагничивания

DOI: 10.31857/S0015323024030042, EDN: WUBQHC

ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ было проведено множество фундаментальных и прикладных исследований по изучению его магнитных характеристик [1]. С одной стороны, одной из причин неугасающего интереса является рекордное экспериментально достигнутое максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\text{max}} \sim 60 \text{ МГсЭ}$ при комнатной температуре среди коммерческих постоянных магнитов [2]. С другой стороны, сейчас нанокристаллические материалы системы Nd–Fe–B вновь вызвали волну интереса ввиду использования их в качестве сырья при аддитивном производстве постоянных магнитов и модельного материала для исследования межзеренного обменного взаимодействия (МОВ) [3–5].

В качестве основного механизма перемагничивания материалов на основе соединения $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ принят механизм задержки образования домена обратной намагниченности. Однако, как показывают недавние исследования, в горячедеформированных (hot deformed), спеченных и быстрозакаленных постоянных магнитах межзеренная прослойка ферромагнитна [6], в результате чего перемагничивание может осуществляться путем задержки смещения доменной границы на межзеренной прослойке. С одной стороны, экспе-

риментально показано, что в быстрозакаленных сплавах Nd–Fe–B процессы перемагничивания сопровождаются задержкой смещения доменных границ [7–10]. С другой стороны, процессы перемагничивания могут быть описаны механизмом задержки образования домена обратной намагниченности [11–13]. Помимо этого, в некоторых работах представлен смешанный механизм, включающий и задержку смещения доменных границ, и задержку образования домена обратной намагниченности [14, 15].

Анализ необратимых процессов перемагничивания лежит в основе графиков взаимодействия $\delta M(H)$ [16], которые являются одной из наиболее используемых методик для оценки межзеренного взаимодействия в нанокристаллических материалах с изотропным распределением осей легкого намагничивания (ОЛН) зерен. Для магнитных измерений намагниченность зерен исследуемого материала должна быть распределена изотропно, иными словами, материал должен быть размагничен. Такое состояние может быть достигнуто разными способами: термическим размагничиванием, размагничиванием путем приложения магнитного поля или поворотом образца относительно оси, вдоль которой происходит измерение. При наличии взаимодействия между зёрнами данные способы не являются эквивалентными, что долж-

но отразиться на графиках взаимодействия и помочь с анализом процессов намагничивания.

Цель данной работы — исследование процессов намагничивания в быстрозакаленных сплавах $\text{Nd}_2(\text{FeCo})_{14}\text{B}$ из анализа начальных кривых намагничивания и графиков взаимодействия $\delta M(H)$, полученных для различных размагниченных состояний.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования выбрана серия сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, где $x = (0; 0.2; 0.5)$, а также коммерчески выпускаемый сплав марки MQP-B. Исходные слитки $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B} + 5 \text{ вес.}\% \text{ Nd}$ получены методом индукционной плавки в среде аргона. Дополнительное количество Nd необходимо для избежания потерь Nd во время плавки ввиду его высокой летучести. Быстрая закалка выполнена в среде аргона при линейной скорости движения закалочной поверхности медного колеса 25 м/с для достижения аморфного состояния. Для достижения нанокристаллического состояния выполнен кристаллизационный отжиг быстрозакаленных лент в вакуумированных кварцевых ампулах в течение (20–30) мин при температурах (500–700)°C. Нанокристаллическое состояние характеризуется совокупностью высокой коэрцитивной силы, высокой прямоугольности предельной петли гистерезиса и низкой магнитной восприимчивости при намагничивании из терморазмагниченного состояния. Сплав марки MQP-B ($\text{Nd}_{11.55}\text{Pr}_{0.09}\text{Dy}_{0.24}\text{B}_{5.91}\text{Al}_{0.24}\text{Fe}_{76.46}\text{Co}_{5.52}$ [17] ($\approx (\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Dy}, \text{Al})_{12.12}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_{81.98}\text{B}_{5.91}$) выбран в качестве сплава с промежуточным содержанием кобальта. Образцы для исследования представляют собой фрагменты быстрозакаленных лент.

Магнитные измерения выполнены при комнатной температуре с помощью вибрационного магнитометра в полях до 26 кЭ и магнитоизмерительного комплекса на основе сверхпроводящего интерференционного датчика MPMS XL 7 в полях до 70 кЭ. Намагниченность насыщения исследуемых сплавов определена из закона приближения к насыщению.

Кристаллическая структура и фазовый состав быстрозакаленных сплавов исследованы методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

В настоящем исследовании рассматриваются следующие начальные магнитные состояния:

1) терморазмагниченное состояние, полученное во время синтеза быстрозакаленных сплавов путем остывания и прохождения через температуру Кюри;

2) АС-размагниченное состояние, полученное приложением знакопеременного магнитного поля с убывающей амплитудой к образцу в состоянии остаточной намагниченности. Размагничивание осуществляли в электромагните вибромагнитометра. На первом шаге к образцу в состоянии остаточной намагниченности и ориентированному вдоль направления остаточной намагниченности прикладывали постоянное магнитное поле равное 26 кЭ. Затем поле уменьшали до нуля, прикладывали поле –25 кЭ, снова уменьшали до нуля и так далее. Шаг изменения поля подбирали экспериментально. В данной работе выбраны следующие параметры размагничивания: от 26 до 10 кЭ шаг 1 кЭ, от 10 до 2 кЭ шаг 0.2 кЭ, от 2 до 1 кЭ шаг 0.1 кЭ, от 1 до 0.1 кЭ шаг 0.05 кЭ, от 0.1 до 0 кЭ шаг 0.01 кЭ;

3) DC-размагниченное состояние, полученное однократным приложением отрицательного магнитного поля к образцу в состоянии остаточной намагниченности. Это поле соответствует релаксационной коэрцитивной силе H_r . Значения H_r , полученные для исследуемых сплавов, представлены в табл. 1;

4) образец в состоянии остаточной намагниченности, ориентированный таким образом, что намагничивание происходит в направлении, перпендикулярном остаточной намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фазовый анализ и магнитные свойства сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$

Рентгенограммы серии сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ после оптимального отжига представлены на рис. 1 (параметры отжига представлены в табл. 1). Анализ экспериментальных дифрактограмм показал наличие железа в количестве около 2% для сплава $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 3% для образца $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{14}\text{B}$. Средние размеры зерен, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила исследуемых сплавов представлены в табл. 1.

2. Начальное размагниченное состояние

Исходные размагниченные состояния имеют нулевую намагниченность, но характеризуются различными проекциями намагниченности зерен в ансамбле.

Терморазмагниченное состояние (TD-случай)

При охлаждении ферромагнетика ниже температуры Кюри магнитный момент каждой частицы будет занимать наиболее энергетически выгодное состояние. В отсутствие внешнего поля

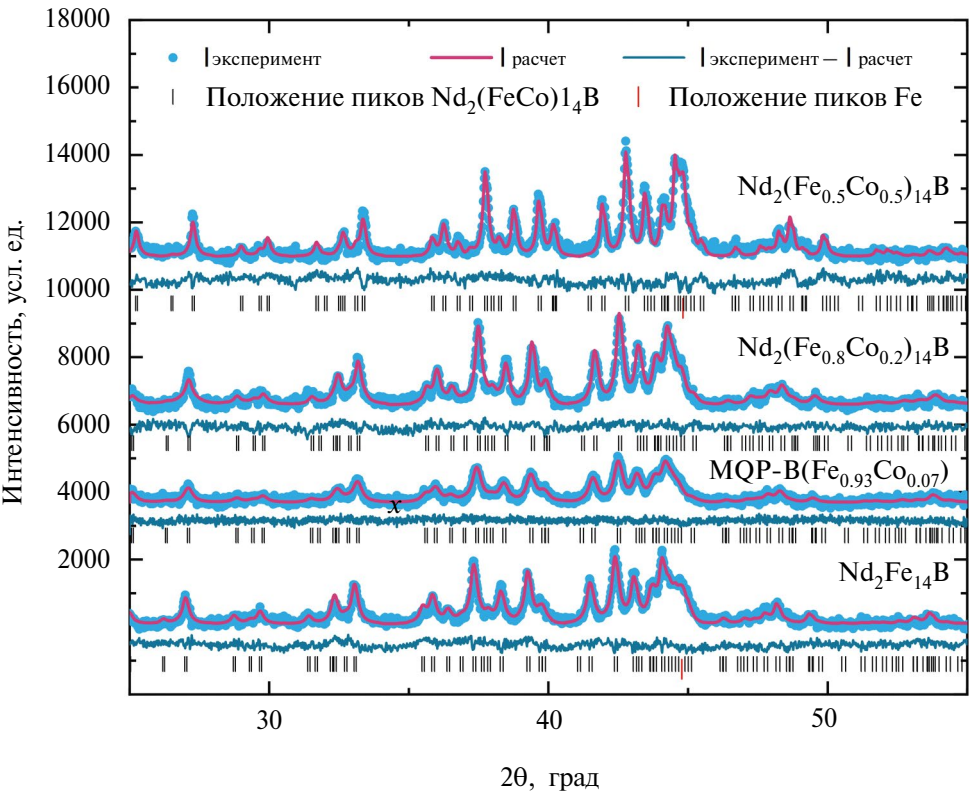


Рис. 1. Рентгенограммы быстроокаленных лент $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$.

Таблица 1. Магнитные свойства сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$

Номинальный состав	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	MQP-B ($\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07}$)	$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{14}\text{B}$	$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{14}\text{B}$
Параметры отжига	575 °C, 30 мин	—	650 °C, 30 мин	725 °C, 20 мин
σ_s , Гс·см ³ /Г	149	169	160	146
σ_r , Гс·см ³ /Г	84	95	91	79
H_c , кЭ	8.9	9.6	8.3	6.5
H_r , кЭ	9.3	10.1	8.7	6.8
L , нм	42	34	45	68

и взаимодействий между зернами таковым является направление вдоль ОЛН частицы. Так как распределение ОЛН изотропно, то в терморазмагниченном состоянии для каждого магнитного момента, лежащего вдоль ОЛН (красные стрелки на рис. 2а), найдется магнитный момент, лежащий вдоль ОЛН, но в противоположном направлении (синие стрелки на рис. 2а).

АС-размагниченное состояние (АС-случай)

В работе [18] показано, что АС-размагниченное состояние должно быть эквивалентно терморазмагниченному состоянию: переменное поле с уменьшающейся амплитудой $H_{\text{sat}} - i\Delta H$, где H_{sat} — поле, в котором образец достигает насыщения, i — номер цикла перемангничивания, последовательно перемангничивает зерна, у которых коэрцитивная

сила меньше приложенного поля, $H_c < H_{\text{sat}} - i\Delta H$. В результате при достаточно малом шаге ΔH и достаточном количестве циклов i должно получиться состояние с равновероятным распределением проекций намагниченности в образце, аналогичное терморазмагниченному состоянию.

DC-размагниченное состояние (DC-случай)

При DC-размагничивании происходит перемангничивание наиболее низкокоэрцитивных зерен (синие стрелки на рис. 2б) до момента, пока средняя проекция векторов намагниченности перемангниченных частиц не компенсирует намагниченность высококоэрцитивной части (красные стрелки на рис. 2б). Следует отметить, что суммарный нулевой магнитный момент не гарантирует равномерного распределения проекций намагниченности.

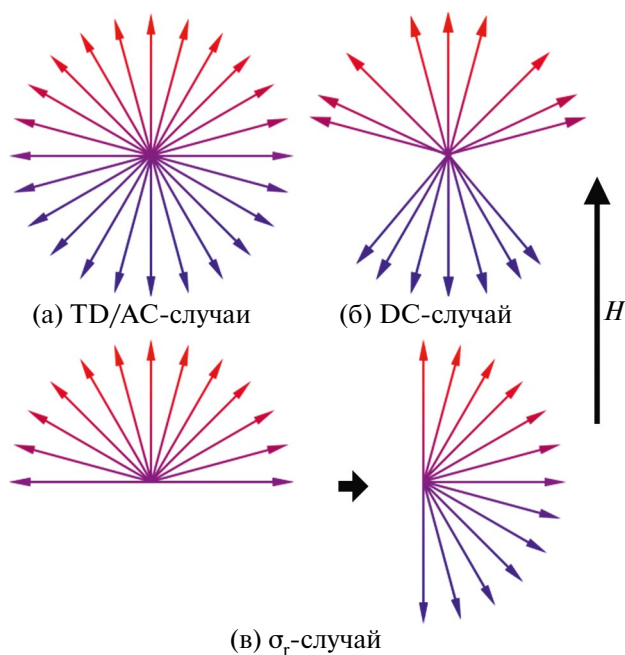


Рис. 2. Иллюстрация проекций векторов намагниченности в различных размагниченных состояниях при отсутствии взаимодействий. Черной стрелкой обозначено направление, вдоль которого происходит измерение.

Образец в состоянии остаточной намагниченности, ориентированный таким образом, что намагничивание происходит в направлении, перпендикулярном остаточной намагниченности (σ_r -случай).

В данном случае образец также имеет нулевую проекцию на ось, вдоль которой измеряется магнитный момент. При отсутствии взаимодействий до поворота распределение проекций намагниченности на плоскость представляет из себя полуокруг (рис. 2в). После поворота на 90 градусов распределение делится пополам и вклад остаточной намагниченности в полуплоскости одинаков. Это похоже на распределение для TD- и AC-случаев, поэтому можно ожидать, что процесс намагничивания для этих трех случаев будет одинаковым.

3. Начальные кривые намагничивания

Начальные кривые намагничивания для серии сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ представлены на рис. 3. Для всех сплавов характерна тенденция к относительно легкому намагничиванию DC-размагниченного образца, более трудному

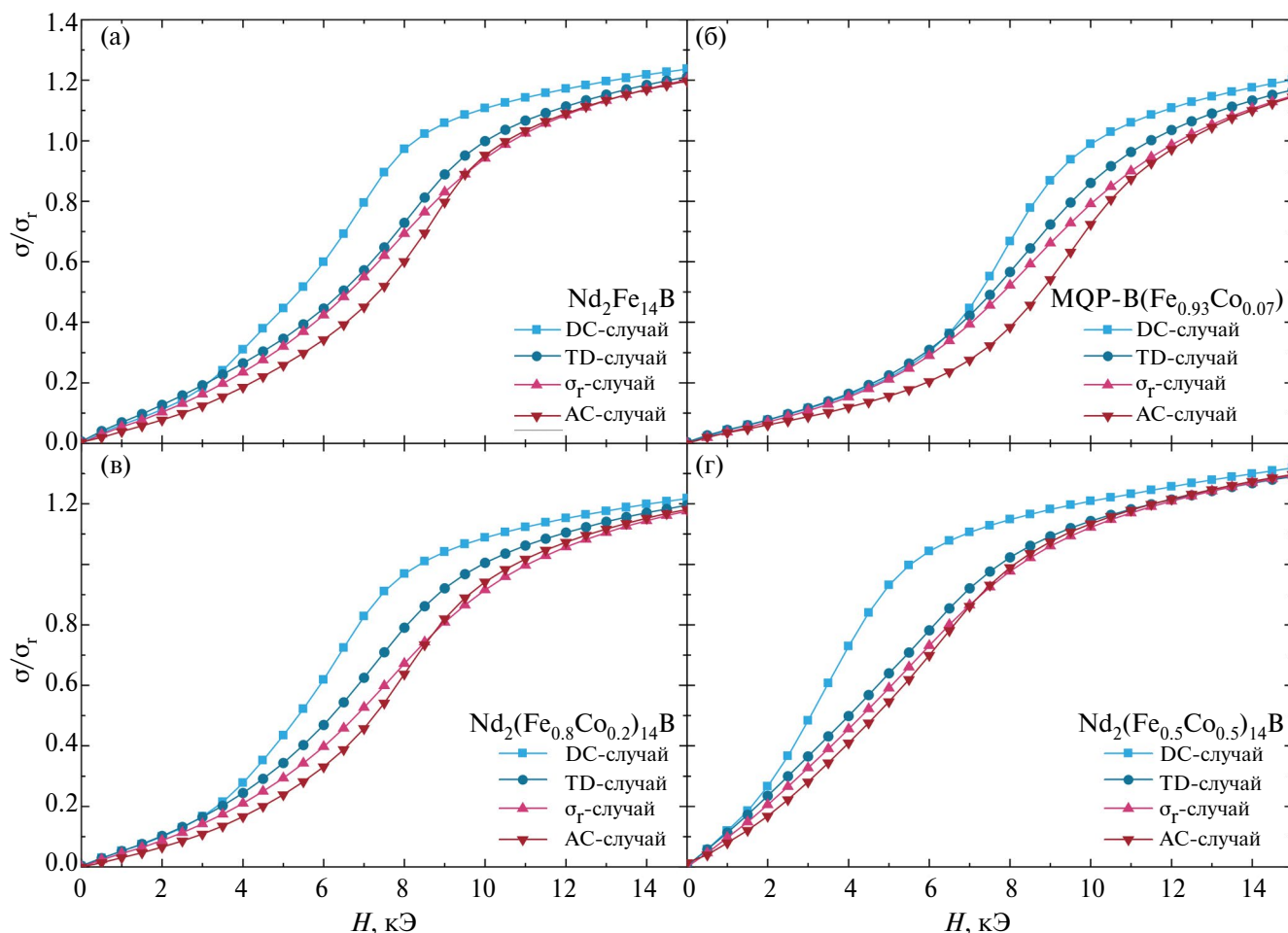


Рис. 3. Начальные кривые намагничивания образцов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, полученные из различных начальных состояний.

намагничиванию терморазмагниченного образца и далее σ_r и АС-случаи соответственно. Следует отметить, что вопреки теоретическим результатам [18] ТД- и АС-случаи сильно отличаются друг от друга. Подобное поведение связано с некоторым характерным для каждого начального состояния распределением доменных границ.

В нанокристаллических сплавах с изотропным распределением ОЛН однодоменных невзаимодействующих частиц процессы намагничивания и размагничивания должны осуществляться путем когерентного или некогерентного вращения векторов намагниченности отдельных зерен, так как доменной границе энергетически невыгодно образовываться и находиться внутри кристаллита [19]. Однако доменная граница существует и оказывается вытеснена на межзеренную границу [10, 20]. Наличие обменного взаимодействия приводит к образованию обменных доменов — областей с общей проекцией векторов намагниченности, превышающих размер зерна, с доменной границей, локализованной на границе зерен [20, 21]. Таким образом в процесс перемагничивания включается механизм задержки смещения доменных границ, а в качестве центра задержки выступают межзеренные границы. Поле, необходимое для смещения доменной границы, зависит от коэрцитивной силы близлежащего зерна. Эта коэрцитивная сила, в свою очередь, связана с величиной энергетического барьера, препятствующего прохождению доменной границы через зерно. В отсутствие внешнего магнитного поля величина энергетического барьера будет обусловлена суммой энергии обменного взаимодействия, магнитостатической энергии, энергии анизотропии, энергии тепловых флуктуаций, энергии доменной границы. Способ, которым получено исходное магнитное состояние, влияет на распределение векторов намагниченности и как следствие меняет соотношение энергий. Это влияет на величину энергетического барьера и коэрцитивную силу отдельных зерен, что, в свою очередь, отражается на процессе намагничивания. Стоит отметить, что размер зерен в исследуемых сплавах превышает размер абсолютной однодоменности (для $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ~ 20 нм [19]), поэтому некогерентное вращение вектора намагниченности также будет влиять на величину энергетического барьера и приводить к уменьшению коэрцитивной силы отдельных зерен.

Проходя через точку Кюри во время охлаждения, система принимает равновесное состояние с локальным минимумом энергии и соответствующим распределением доменных границ. Во время АС-размагничивания доменные границы локализуются уже в местах, индуцированных

магничивания [22]. Поле способствует тому, что доменная граница попадает в более глубокую энергетическую яму. Это приводит к тому, что требуется большее магнитное поле при намагничивании, чтобы преодолеть энергетический барьер и сместить доменную границу. Поэтому намагничивание АС-размагниченного образца более трудное относительно терморазмагниченного образца. В процесс ДС-размагничивания включаются лишь низкокоэрцитивные зерна. Поэтому энергетический барьер, который необходимо преодолеть доменной границе, чтобы “перескочить” через зерно, меньше, чем для терморазмагниченного состояния. Более того, оставшиеся высококоэрцитивные зерна за счет МОВ создают эффективное обменное поле, действующее на низкокоэрцитивные зерна, что приводит к еще большему уменьшению поля, необходимого для смещения доменной границы при намагничивании. Поэтому очевидно, что намагничивание из ДС-размагниченного состояния будет происходить легче всего. Случай σ_r наиболее интересный. Упрощенная модель процесса намагничивания приведена на рис. 4. Состояние остаточной намагниченности характеризуется отсутствием доменных границ внутри материала, поэтому после поворота образца намагничивание начнется только с процессов вращения векторов намагниченности (рис. 4а). Стоит оговориться, что хоть суммарный вектор намагниченности представлен одной стрелкой, строго говоря вращение может осуществляться некогерентным поворотом вектора намагниченности зерен. При достаточно малом магнитном поле векторы на-

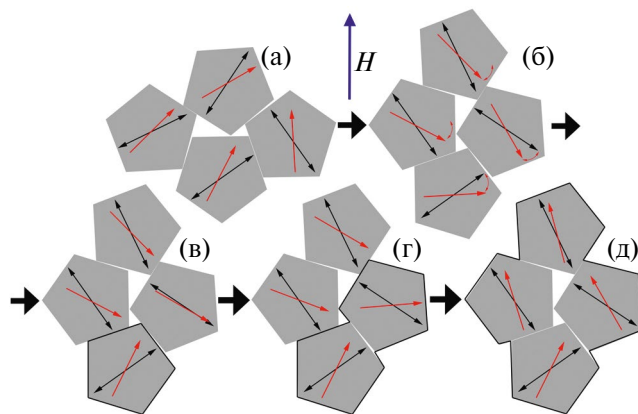


Рис. 4. Упрощенная схема этапов намагничивания образца в σ_r -случае: а) состояние остаточной намагниченности; б) состояние остаточной намагниченности после поворота на 90 градусов; в) необратимое перемагничивание первого зерна; г) необратимое перемагничивание соседнего зерна и распространение доменной границы; д) полное перемагничивание области. Красная стрелка — вектор намагниченности, черная стрелка — ось легкого намагничивания, черная линия — доменная граница.

магнитности будут обратимо отклоняться от первоначальных положений по направлению поля (рис. 4б). После достижения определенного критического поля, например, нижнее зерно необратимо перемагнитится, а вокруг зерна сформируется доменная граница. Так как доменной границе энергетически невыгодно образовываться внутри однодоменного зерна, ее распространение будет обусловлено только необратимым перемагничиванием соседних зерен. Дальнейшее увеличение поля может быть недостаточно, чтобы перемагнитить соседние зерна, поэтому до некоторого нового критического поля процесс перемагничивания будет так же сопровождать обратимым вращением векторов намагниченности. При достижении некоторого нового критического поля соседнее зерно необратимо перемагнитится, а доменная граница “проскочит” через него (рис. 4г). Дальнейшее увеличение поля может привести к кооперативному перемагничиванию обменносвязанных зерен (рис. 4д). Так как вклад положительной и отрицательной проекции намагниченности на ось, вдоль которой происходит измерение, для TD- и σ_r -случаев при отсутствии взаимодействий между зернами одинаковы, можно предположить, что процессы намагничивания должны быть похожи. Однако в терморазмагниченном состоянии изначально есть доменные границы. Вероятно, задержка образования зерен с обратной намагниченностью с последующей задержкой смещения образованных доменных границ и является причиной более трудного намагничивания в σ_r -случае.

4. Графики взаимодействия сплавов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$

Кривые $\delta M(H)$ описывают соотношение зависимостей остаточной намагниченности термически размагниченного образца после приложения последовательно увеличивающегося намагничивающего поля, $M_r(H)$, и остаточной намагниченности при последовательном размагничивании намагниченного до насыщения образца в тех же полях, $M_d(H)$, (рис. 5) через выражение:

$$\delta M = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)], \quad (1)$$

где $m_d(H)$, $m_r(H)$ — приведенные к остаточной намагниченности после намагничивания образца до насыщения остаточные намагниченности после приложения поля H .

Для ансамбля невзаимодействующих одноосных однодоменных частиц с изотропным распределением ОЛН, перемагничивание которого осуществляется за счет когерентного вращения векторов намагниченности (ансамбль Стонера—

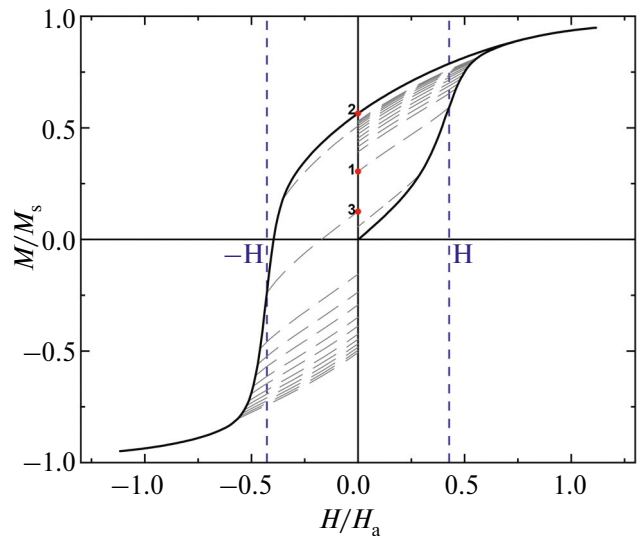


Рис. 5. Иллюстрация методики Хенкеля. 1 — остаточная намагниченность $M_r(H_1)$ после приложения намагничивающего поля H_1 ; 2 — остаточная намагниченность насыщения $M_r(\infty)$; 3 — остаточная намагниченность $M_d(H_1)$ после приложения размагничивающего поля, равного H_1 .

Волфарта), $\delta M(H) = 0$. Положительное отклонение обычно связывают с преобладанием обменного взаимодействия ферромагнитного типа между зернами (обменносвязанный ансамбль), отрицательное отклонение — с преобладанием магнитостатического взаимодействия, а величину отклонения с силой взаимодействия [20, 23–25]. Следует отметить, что на величину δM также оказывает влияние явление магнитной вязкости материала, которое увеличивает отрицательное значение $\delta M(H)$ при увеличении задержки между моментом установления магнитного поля и моментом измерения намагниченности [26]. В данной работе это время было выбрано равным 1 секунде. Для определения связи между МОВ и механизмом процессов намагничивания, выполнены измерения зависимостей $\delta M(H)$ из различных начальных магнитных состояний. Значения $m_d(H)$ были фиксированы и взяты из измерений терморазмагниченного образца, а кривые $m_r(H)$ измерены для каждого размагниченного состояния отдельно.

Зависимости $\delta M(H)$ для терморазмагниченного состояния при разном содержании кобальта в сплаве представлены на рис. 6. Наибольшее значение δM постепенно растет с увеличением содержания кобальта в сплаве, однако при $x = 0.5$ значительно снижается. Это может быть связано либо с изменениями электронной структуры, либо микромагнитной. Известно, что замещение железа кобальтом в соединении $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$ ведет к уменьшению атомного обменного взаимодействия между 3d-металлом и редкоземельным

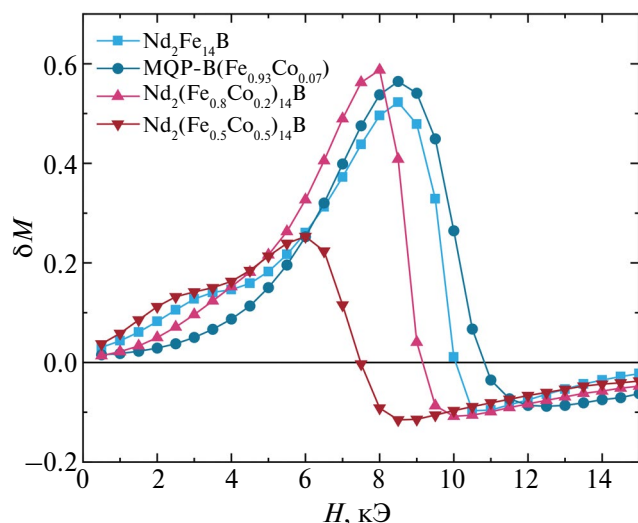


Рис. 6. Зависимости $\delta M(H)$ образцов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$.

элементом [27, 28]. Также при увеличении концентрации кобальта происходит уменьшение параметра кристаллической решетки c . Подобное сжатие приводит к ослаблению межатомного обменного взаимодействия между атомами железа [29]. С другой стороны, обменное взаимодействие Co-Co сильнее, чем Fe-Fe , что обуславливает повышенную температуру Кюри. Более того, в работе [30] показано, что величина обменного взаимодействия Fe-Co имеет не промежуточное значение между Fe-Fe и Co-Co взаимодействиями, а такое же большое, как Co-Co взаимодействие. Исходя из этого, сложно однозначно связать уменьшение значения δM с изменением электронной структуры. Более вероятно, что причина кроется в изменении фазового состава и микроструктурного состояния вблизи границ зерен, что приводит к значительному изменению магнитных свойств, как прямо показано в исследованиях зернограницной диффузии в постоянных магнитах системы Nd-Fe-B [31–34]. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, в сплаве с максимальным содержанием кобальта обнаружено присутствие свободного железа. Формирование фазы железа на границе зерен или в виде отдельных включений вызывает искажение кристаллической решетки основной фазы вблизи границы зерен, что приводит к ослаблению обменного взаимодействия между зернами и уменьшению максимального значения δM . С другой стороны, увеличенный размер зерен этого сплава приводит к уменьшению отношения площади границ к его объему, что приводит к преобладанию магнито-кристаллической анизотропии над МОВ. Также увеличенный размер зерен может приводить к увеличению влияния некогерентного вращения намагниченности в зернах, что, вероятно, вносит вклад в уменьшение максимального значения δM .

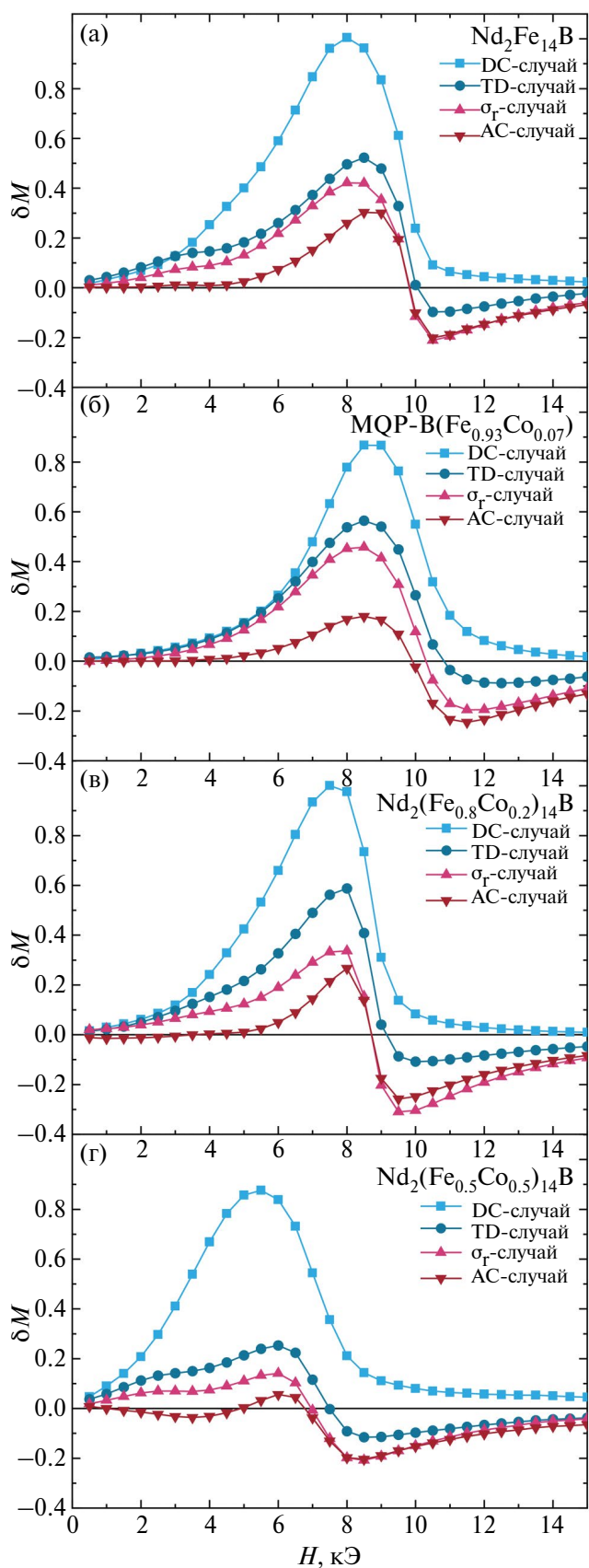


Рис. 7. Зависимости $\delta M(H)$ образцов $\text{Nd}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{14}\text{B}$, полученные из различных начальных состояний.

Дополнительно отметим наличие перегиба в малых магнитных полях у образцов с нулевой и максимальной концентрацией кобальта, связанный с присутствием свободного железа. Магнитомягкая фаза в виде железа легко намагничивается в малых магнитных полях, однако обменное взаимодействие железа с магнитотвердой основной фазой препятствует размагничиванию в малых магнитных полях, что приводит к раннему увеличению значения $\delta M(H)$.

Зависимости $\delta M(H)$, полученные из разных начальных магнитных состояний, представлены на рис. 7. Для всех сплавов характерны следующие тенденции: положение положительного пика δM для различных начальных состояний находится примерно в одном поле, близком к коэрцитивной силе, наибольшее значение δM убывает в последовательности $\delta M_{DC} > \delta M_{TD} > \delta M_{\sigma_r} > \delta M_{AC}$. Подобная тенденция уменьшения значения δM совпадает с экспериментальными результатами, приведенными в работе [18], однако снова отметим, что АС- и ТД-случаи не являются равноценными, как это было предсказано теоретически в этой же работе.

Метод построения кривых $\delta M(H)$ основан на анализе процессов необратимого перемагничивания, которые тесно связаны с необратимым вращением векторов намагниченности зерен и, соответственно, смещением доменных границ в материале. Как было отмечено ранее, движение доменных границ сильно зависит от величины энергетического барьера, формируемого в исходном состоянии. Поэтому помимо рассмотрения начальных кривых намагничивания, проведем анализ необратимых процессов намагничивания, используя полевую зависимость распределения полей перемагничивания (switching field distribution) $SFD(H) = dM_r(H)/dH$. Данная зависимость показывает, какая доля частиц необратимо перемагнитилась при достижении поля H [35, 36].

Чтобы оценить это значение, строится график $SFD(H)$, и площадь фигуры под графиком нормируется на единицу. Площадь вычисляется путем интегрирования кривой от 0 до 15 кЭ. Затем интегрирование части кривой до некоторого поля позволяет определить долю частиц, перемагниченных при достижении этого поля. В нашем случае интегрирование от нуля до H_{peak} , где $\delta M_{max} = \delta M(H_{peak})$, соответствует доле перемагниченных частиц при достижении поля, в котором наблюдается максимальное отклонение $\delta M(H)$.

Зависимости максимального значения δM от доли перемагниченных частиц исследуемых сплавов представлены на рис. 8. Зависимости для всех образцов линейны и отчетливо показывают, что чем больше частиц перемагничено, тем больше максимальное значение δM в соот-

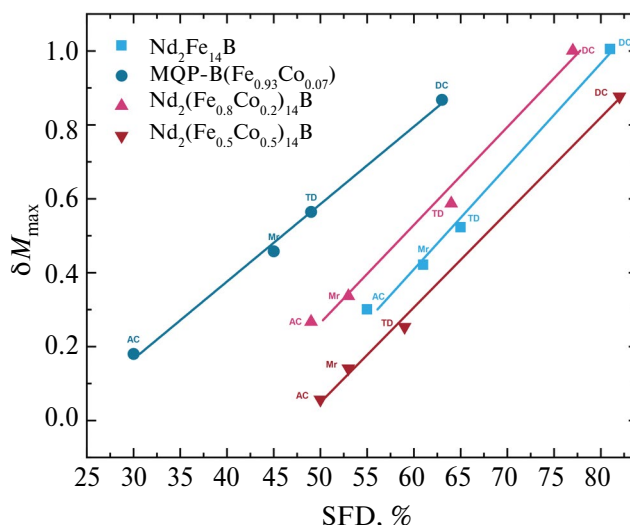


Рис. 8. Зависимости величины δM_{max} от доли перемагниченных частиц в поле H_{peak} .

ветствующем поле. С другой стороны, чем меньше энергетический барьер, который необходимо преодолеть для смещения ДГ, тем больше доля перемагниченных частиц. На основе этих результатов можно сделать вывод, что максимальное значение δM косвенно зависит от величины эффекта задержки смещения доменных границ обменносвязанных доменов, поэтому стоит крайне аккуратно связывать максимальное значение δM с величиной МОВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы и исследованы сплавы $Nd_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$, где $x = 0; 0.2; 0.5$, а также исследован коммерчески доступный сплав марки MQP-B ($Fe_{0.93}Co_{0.07}$).

Проанализировано влияние начального размагниченного состояния (ТД, ДС, АС, σ_r) на процессы намагничивания. ДС-случай характеризуется самым легким намагничиванием. ТД- и σ_r -случаи очень похожи, но для последнего намагничивание происходит немного труднее. Для АС-случая характерно самое трудное намагничивание. Это связано с задержкой смещения доменных границ, закрепленных на границах зерен и формирующих обменносвязанные домены. ТД-случай характеризуется некоторой конфигурацией распределения доменных границ, закрепленных в локальных энергетических минимумах. Во время ДС-размагничивания происходит перемагничивание наиболее низкокоэрцитивных зерен, для них характерен небольшой энергетический барьер, который необходимо преодолеть для смещения доменной границы. Во время АС-размагничивания доменные границы смещаются полем в более глубокие энергетические

ямы, что требует большее поле, необходимое для срыва доменной границы. Случай σ_r близок к ТД-случаю, однако более трудное намагничивание, вероятно, связано с задержкой образования домена обратной намагниченности.

Проведены исследования межзеренного обменного взаимодействия, используя зависимости $\delta M(H)$. Показано, что максимальное значение δM немонотонным образом зависит от концентрации кобальта в сплаве: сначала растёт, достигая максимума при $x = 0.2$, затем уменьшается. Уменьшение $\delta M_{\max}$ для образца с максимальной концентрацией кобальта, по всей видимости, связано с многофазностью образца и увеличенным размером зерен по сравнению с другими сплавами в серии.

Установлено, что вид δM графиков зависит от начального магнитного состояния. Максимальное значение δM убывает в последовательности $\delta M_{DC} > \delta M_{\text{term}} > \delta M_{\text{or}} > \delta M_{AC}$. На основе зависимости распределения полей перемагничивания показана линейная связь между $\delta M_{\max}$ и долей перемагниченных частиц. Показано, что особенности механизмов перемагничивания, связанных с движением доменных границ, существенно сказываются на зависимости $\delta M(H)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FEUZ-2023-0020.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Herbst J.F.* $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ materials: Intrinsic properties and technological aspects // *Rev. Modern Physics*. 1991. V. 63. № 4. P. 819–898.
2. *Matsuura Y.* Recent development of Nd–Fe–B sintered magnets and their applications // *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 303. № 2. P. 344–347.
3. *Volegov A.S., Andreev S.V., Selezneva N.V., Ryzhikhin I.A., Kudrevatykh N.V., Mdler L., Okulov I.V.* Additive manufacturing of heavy rare earth free high-coercivity permanent magnets // *Acta Mater.* 2020. V. 188. P. 733–739.
4. *Bolyachkin A.S., Ruta S., Chantrell R.W., Woodcock T.G., Andreev S.V., Selezneva N.V., Volegov A.S.* Characterisation of high-anisotropy nanocrystalline alloys based on magnetic susceptibilities in the remanent state // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 486. P. 165270.
5. *Bolyachkin A.S., Alekseev I.V., Andreev S.V., Volegov A.S.* δM plots of nanocrystalline hard magnetic alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2021. V. 529. P. 167886.
6. *Hono K., Sepehri-Amin H.* Strategy for high-coercivity Nd–Fe–B magnets // *Scripta Mater.* 2012. V. 67. № 6. P. 530–535.
7. *Hussain M., Liu J., Zhao L.Z., Zhong X.C., Zhang G.Q., Liu Z.W.* Composition related magnetic properties and coercivity mechanism for melt spun $[(\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5})_{1-x}\text{RE}_x]_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ (RE = Nd or Dy) nanocomposite alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 399. P. 26–31.
8. *Hadjipanayis G.C., Lawless K.R., Dickerson R.C.* Magnetic hardening in iron-neodymium-boron permanent magnets // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 57. № 8. P. 4097–4099.
9. *Hadjipanayis G.C., Kim A.* Domain wall pinning versus nucleation of reversed domains in R-Fe-B magnets // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. № 8. P. 3310–3315.
10. *Pinkerton F.E., Van Wingerden D.J.* Magnetization process in rapidly solidified neodymium-iron-boron permanent magnet materials // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60. № 10. P. 3685–3690.
11. *Liu Z.W., Davies H.A.* Intergranular exchange interaction in nanocrystalline hard magnetic rare earth–iron–boron-based melt-spun alloy ribbons // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 14. P. 145006.
12. *Gronefeld M., Kronmuller H.* Initial magnetization curve and hardening mechanism in rapidly quenched Nd-Fe-B magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 88. № 3. P. L267–L274.
13. *Betancourt J.I., Davies H.A.* Coercivity mechanism in nanophase (Nd–Pr)–Fe–B melt spun alloys // *Physica B: Condensed Matter*. 2002. V. 320. № 1–4. P. 294–296.
14. *Gavigan J.P., Givord D.* Intrinsic and extrinsic properties of rare earth-transition metal compounds and permanent magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 84. № 3. P. 288–298.
15. *Chu K.T., Jin Z.Q., Chakka V.M., Liu J.P.* Rapid magnetic hardening by rapid thermal annealing in Nd-Fe-B-based nanocomposites // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 22. P. 4009–4014.
16. *Kelly P.E., O'grady K., Mayo P.I., Chantrell R.W.* Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films // *IEEE Trans. Magn.* 1989. V. 25. № 5. P. 3881–3883.
17. *Волегов А.С.* Межзеренное обменное взаимодействие в наноструктурированных сплавах системы РЗМ–3d-металл–бор и его роль в формировании их фундаментальных и гистерезисных магнитных свойств / Дис. ... канд. физ.-мат. наук. 2012. С. 160.
18. *Thamm S., Hesse J.* The remanence of a Stoner–Wohlfarth particle ensemble as a function of the demagnetisation process // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 184. № 2. P. 245–255.
19. *Skomski R.* Nanomagnetism // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003. V. 15. P. R841–R896.
20. *Mishra R.K.* Microstructure of melt-spun Nd–Fe–B magnequench magnets // *J. Magn. Magn. Mater.* 1986. V. 54. P. 450–456.
21. *Givord D., Lu Q., Rossignol M.F., Tenaud P., Viadieu T.* Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials // *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 83. № 1–3. P. 183–188.

22. Vajda F., Della Torre E., McMichael R.D. Demagnetized-state dependence of Henkel plots. I. The Preisach model // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 10. P. 5689–5691.
23. Panagiotopoulos I., Withanawasam L., Hadjipanayis G.C. “Exchange spring” behavior in nanocomposite hard magnetic materials // Journal of magnetism and magnetic materials. 1996. V. 152. № 3. P. 353–358.
24. Gao R.W., Zhang D.H., Li W., Li X.M., Zhang J.C. Hard magnetic property and $\delta M(H)$ plot for sintered NdFeB magnet // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 208. № 3. P. 239–243.
25. Wang C., Yan M., Zhang W.Y. Effects of Nb and Zr additions on crystallization behavior, microstructure and magnetic properties of melt-spun (Nd, Pr)₂Fe₁₄B/ α -Fe alloys // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 306. № 2. P. 195–198.
26. Alekseev I.V., Andreev S.V., Volegov A.S. Magnetic viscosity dependence of δM plots for a NdFeB-based alloy // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2174. № 1. P. 020080.
27. Hirose S., Tokuhara K., Yamamoto H., Fujimura S., Sagawa M., Yamauchi H. Magnetization and magnetic anisotropy of R₂Co₁₄B and Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B measured on single crystals // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 3571–3573.
28. Pedziwiatr A.T., Wallace W.E. Spin reorientations in R₂Fe_{14-x}Co_xB systems (R = Pr, Nd and Er) // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 65. № 1. P. 139–144.
29. Deppe P., Rosenberg M., Hirose S., Sagawa M. A ⁵⁷Fe Mössbauer study of Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. № 8. P. 4337–4339.
30. Gavigan J.P., Givord D., Li H.S., Voiron J. 3d magnetism in R-M and R₂M₁₄B compounds (M = Fe, Co; R = rare earth) // Physica B+C. 1988. V. 149. № 1–3. P. 345–351.
31. Kim T.H., Lee S.R., Lee M.W., Jang T.S., Kim J.W., Kim Y.D., Kim H.J. Dependence of magnetic, phase-transformation and microstructural characteristics on the Cu content of Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2014. V. 66. P. 12–21.
32. Liu J., Sepehri-Amin H., Ohkubo T., Hioki K., Hattori A., Schrefl T., Hono K. Effect of Nd content on the microstructure and coercivity of hot-deformed Nd–Fe–B permanent magnets // Acta Materialia. 2013. V. 61. № 14. P. 5387–5399.
33. Sasaki T.T., Ohkubo T., Hono K. Structure and chemical compositions of the grain boundary phase in Nd–Fe–B sintered magnets // Acta Mater. 2016. V. 115. P. 269–277.
34. Kim T.H., Lee S.R., Bae K.H., Kim H.J., Lee M.W., Jang T.S. Effects of Al/Cu co-doping on crystal structure and chemical composition of Nd-rich phases in Nd–Fe–B sintered magnet // Acta Mater. 2017. V. 133. P. 200–207.
35. Bissell P.R., Chantrell R.W., Tomka G.J., Knowles J.E., Sharrock M.P. Remanent magnetisation and demagnetisation measurements on particulate recording media // IEEE Trans. Magn. 1989. V. 25. № 5. P. 3650–3652.
36. Fearon M., Chantrell R.W., Wohlfarth E.P. A theoretical study of interaction effects on the remanence curves of particulate dispersions // Journal of Magn. Magn. Mater. 1990. V. 86. № 2–3. P. 197–206.

Magnetization Processes of Exchange Coupled Nd₂(Fe,Co)₁₄B Alloys in Various Demagnetized States

I. V. Alekseev^{1,*}, S. V. Andreev¹, A. S. Volegov¹, N. V. Selezneva¹

¹ Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

* e-mail: alekseeviv.work@gmail.com

Abstract – Processes of magnetization in exchange-coupled rapidly quenched nanocrystalline alloys Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B, where $x = 0, 0.07, 0.2, 0.5$, have been studied. Initial magnetization curves and interaction plots $\delta M(H)$ for various demagnetized states were obtained. Based on comparison of measurement results, influence of the pinning type mechanism on magnetization process in the Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B melt-spun ribbons is shown. Using $\delta M(H)$ plots, change in intergrain exchange interaction depending on cobalt concentration in rapidly quenched Nd₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄B nanocrystalline alloys was investigated.

Keywords: intergrain exchange interaction, interaction plots, Nd–Fe–B, magnetization process

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 537.632.4

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ФАРАДЕЯ В МАГНИТОПЛАЗМОННОМ НАНОКОМПОЗИТЕ

© 2024 г. С. В. Томилин^{а,*}, А. В. Каравайников^а, С. Д. Ляшко^а,
Е. Т. Милукова^а, О. А. Томилина^а, В. Н. Бержанский^а

^а Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,
просп. Вернадского, 4, Симферополь, 295006 Россия

* e-mail: tomlin_znu@mail.ru

Поступила в редакцию 24.10.2023 г.

После доработки 24.10.2023 г.

Принята к публикации 09.12.2023 г.

Приведены результаты теоретического и экспериментального исследования усиления магнитооптического эффекта Фарадея в магнитоплазмонном нанокompозите, обусловленного локализованным плазмонным резонансом (ЛПР) в металлических наночастицах. Нанокompозит представляет собой трехслойную структуру из самоорганизующихся наночастиц золота в матрице висмутзамещенного феррит-граната. Теоретически и экспериментально показано, что усиление магнитооптического эффекта Фарадея определяется воздействием магнитного поля на магнитоплазмонный композит как эффективную среду в целом. При этом в магнитоплазмонном нанокompозите наблюдается как усиление эффекта Фарадея на резонансных длинах волн ЛПР, так и некоторое его ослабление в области коротких, относительно ЛПР, длин волн. Теоретически показано, что комплексный индекс гирации в недиагональных членах тензора эффективной диэлектрической проницаемости для магнитоплазмонного композита кроме поворота плоскости поляризации приводит к появлению знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса, которая наблюдается в виде асимметрии магнитооптического вращения.

Ключевые слова: наночастицы, магнитоплазмонный композит, плазмонный резонанс, резонансное усиление, эффект Фарадея

DOI: 10.31857/S0015323024030053, **EDN:** WUALYU

ВВЕДЕНИЕ

Магнитофотонные и магнитоплазмонные композиты, структуры и устройства на их основе являются перспективными в современных отраслях науки и техники, таких как нанофотоника, нелинейная оптика, сенсорика, спинтроника и сверхбыстрый магнетизм, магноника, квантовые технологии и т. д. [1–5]. Одним из способов повышения эффективности и чувствительности таких композитов и структур является усиление прямых и обратных магнитооптических эффектов (Фарадея, Керра, Коттона–Мутона) [6–10]. Подобное усиление возможно за счет введения в магнитооптический материал (матрицу) плазмонной подсистемы (наполнителя) в виде наночастиц благородных металлов. В таком нанокompозите в условиях локализованного плазмонного резонанса (ЛПР) наблюдается локальное резонансное усиление магнитооптических эффектов, в частности, эффекта Фарадея [11–15]. Экспериментально обнаружено, что помимо усиления эффекта Фарадея в магнитоплазмонных нанокompозитах наблюда-

ется асимметрия магнитооптического вращения при намагничивании образца вдоль волнового вектора излучения) и против него [6]. Показано, что данная асимметрия возникает в результате эллиптичности и может проявляться как вертикальный сдвиг магнитооптической петли гистерезиса при динамическом перемагничивании композита на фиксированной длине волны [16–18]. Однако отсутствует строгое понимание физических причин возникновения эффекта асимметрии. В качестве одного из предположений была выдвинута гипотеза о влиянии эффекта ближнего поля резонирующих плазмонных частиц.

В связи с этим целью настоящей работы является теоретическое и экспериментальное исследование особенностей плазмонного резонансного усиления магнитооптического эффекта Фарадея и возникновения асимметрии магнитооптического вращения плоскости поляризации света в магнитоплазмонном нанокompозите, а также интерпретация физических причин возникновения обоих наблюдаемых эффектов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Рассмотрим электродинамическую модель, позволяющую описать механизм резонансного усиления эффекта Фарадея в магнитоплазменных композитных системах. Анализ экспериментальных результатов показывает, что при изменении направления магнитного поля H меняется и знак эффекта Фарадея (МО вращение меняет направление). Однако направление волнового вектора излучения при этом не меняется, следовательно, колебания возбуждающего излучения и резонансные колебания плазменной подсистемы происходят синфазно и взаимное направление векторов E излучения и поля плазменной волны не меняется. Таким образом, усиление эффекта Фарадея только за счет резонансных полей не должно менять знак при изменении направления вектора внешнего магнитного поля, что противоречит эксперименту. Следовательно, усиление магнитооптического эффекта Фарадея непосредственно не связано с резонансным усилением ближнего поля в окрестности плазменных наночастиц, а определяется воздействием внешнего магнитного поля на магнитоплазменный композит как эффективную среду в целом.

Поэтому выполним расчет непосредственно тензора эффективной диэлектрической проницаемости с учетом модели Максвелла–Гарнетта. Запишем тензор диэлектрической проницаемости для диэлектрической и металлической компонент магнитоплазменного композита. Будем считать магнитооптическую среду изотропной и абсолютно прозрачной, т. е. диагональные члены тензора не содержат мнимой части, напротив, плазменная подсистема будет поглощающей, но магнитооптически не активной, т.е. тензор не содержит недиагональных членов. Запишем для диэлектрической матрицы:

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} 0 & -g & 0 \\ g & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon & -ig & 0 \\ ig & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

и для плазменной подсистемы:

$$\varepsilon_m = \begin{pmatrix} \varepsilon'_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon'_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon'_m \end{pmatrix} + i \begin{pmatrix} \varepsilon''_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon''_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon''_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_m & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_m & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m \end{pmatrix}, \quad (1.2)$$

где все компоненты тензора $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$.

Рассмотрим разреженную плазменную систему из далеко отстоящих наночастиц золота, для которой справедлива формула Максвелла:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon \left(1 + 3f_m \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} \right) = \quad (2)$$

$$= \varepsilon + 3f_m \varepsilon \cdot A \cdot B^{-1} = \varepsilon + 3f_m M,$$

где f_m — объемная доля плазменной компоненты,

$$A = \varepsilon_m - \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_m - \varepsilon & ig & 0 \\ -ig & \varepsilon_m - \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m - \varepsilon \end{pmatrix}; \quad (3.1)$$

$$B = \varepsilon_m + 2\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_m + 2\varepsilon & -i2g & 0 \\ i2g & \varepsilon_m + 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_m + 2\varepsilon \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Подставляя (1.1), (3.1) и (3.2) во второе слагаемое (2), получаем тензор с компонентами:

$$M_{11} = M_{22} = \frac{3f_m}{\det B} \left[(\varepsilon \varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon) - 2g^2(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon) \right]; \quad (4.1)$$

$$M_{12} = -M_{21} = \frac{3f_m}{\det B} \left[2ig(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon \varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) - ig(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right]; \quad (4.2)$$

$$M_{23} = M_{32} = M_{31} = M_{13} = 0; \quad (4.3)$$

$$M_{33} = \frac{3f_m}{\det B} \left[(\varepsilon \varepsilon_m - \varepsilon^2)((\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 - 4g^2) \right]. \quad (4.4)$$

В данном тензоре за магнитооптическое вращение будут отвечать недиагональные члены M_{12} и M_{21} , подставляя которые в (2) получим выражение для нового коэффициента гирации эффективной среды:

$$g_{\text{eff}} = g + \frac{3f_m}{\det B} \left[-2g(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon \varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + g(\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right]. \quad (5)$$

Учитывая, что угол фарадеевского вращение пропорционален коэффициенту гирации, можно рассчитать коэффициент усиления эффекта Фарадея η в магнитоплазменном композите относительно чистой магнитооптической среды:

$$\eta = \frac{g_{\text{eff}}}{g} = 1 + \frac{3f_m}{\det B} \times \left[-2(\varepsilon_m + 2\varepsilon)(\varepsilon \varepsilon_m - \varepsilon^2 - g^2) + (\varepsilon_m - 2\varepsilon)(\varepsilon_m + 2\varepsilon)^2 \right] = \quad (6)$$

$$= 1 + \frac{3f_m}{\det B} (\Im - 2\Re).$$

Учитывая, что $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$, преобразуем слагаемые в (6) к виду:

$$\Im = \left[(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^2 \right] - 2\varepsilon''_m{}^2 (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] + (7.1)$$

$$+ i \left[\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 + 2\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) (\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \right];$$

$$\Re = \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) (\varepsilon \varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) - \varepsilon \varepsilon''_m{}^2 \right] + (7.2)$$

$$+ i \left[\varepsilon''_m (\varepsilon \varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) + \varepsilon \varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right].$$

С учетом (7.1) и (7.2) запишем:

$$C' = \text{Re}(\Im - 2\Re) =$$

$$= \left[(\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^2 \right] - 2\varepsilon''_m{}^2 (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] - (8.1)$$

$$- 2 \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon) (\varepsilon \varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) - \varepsilon \varepsilon''_m{}^2 \right];$$

$$C'' = \text{Im}(\Im - 2\Re) =$$

$$= \left[\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 + 2\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) (\varepsilon'_m - 2\varepsilon) \right] - (8.2)$$

$$- 2 \left[\varepsilon''_m (\varepsilon \varepsilon'_m - \varepsilon^2 - g^2) + \varepsilon \varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right].$$

Для (3.2) запишем определитель:

$$\det B = (\varepsilon'_m + 2\varepsilon + i\varepsilon''_m)^3 - 4g^2 (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) - (9)$$

$$- i4g^2 \varepsilon''_m = \left[(\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^3 - 3\varepsilon''_m{}^2 (\varepsilon'_m + 2\varepsilon) \right] +$$

$$+ i \left[3\varepsilon''_m (\varepsilon'_m + 2\varepsilon)^2 - \varepsilon''_m{}^3 \right] = D' + iD''.$$

Подставляя (8.1), (8.2) и (9) в (6), получим выражение для коэффициента усиления:

$$\eta = 1 + 3f_m \frac{C' + iC''}{D' + iD''} =$$

$$= 1 + 3f_m \left[\frac{C'D' + C''D''}{D'^2 + D''^2} + i \frac{C''D' - C'D''}{D'^2 + D''^2} \right] = (10)$$

$$= \eta' + i\eta'' = |\eta| e^{i\varphi}.$$

Как видно из (5) и (10), коэффициент гирации для эффективной магнитоплазменной среды g_{eff} и, соответственно, коэффициент усиления эффекта Фарадея η являются комплексными величинами. На рис. 1 представлены спектральные зависимости модуля $|\eta|$ и аргумента φ коэффициента усиления эффекта Фарадея при разном значении доли металлической компоненты f_m (указана в легенде). Диэлектрическая проницаемость золота рассчитана согласно [19] для наночастиц радиусом 50 нм.

Видно, что модуль коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ (рис. 1а) в области плазмонного резонанса ($\lambda = 655$ нм) имеет локальный спектральный максимум. Значение $|\eta|$ в максимуме растет с увеличением доли металлической компоненты f_m .

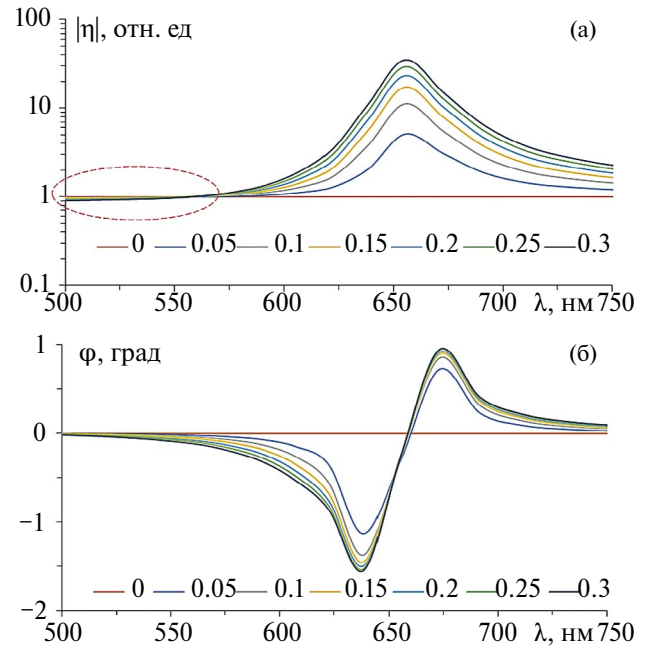


Рис. 1. Расчетная спектральная зависимость модуля $|\eta|$ (а) и аргумента φ (б) коэффициента усиления эффекта Фарадея в магнитоплазменном композите на основании (10), при разной объемной доле плазменной компоненты f_m .

Здесь также нужно отметить, что в области малых длин волн относительно ЛПР модуль коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ становится меньше 1, что свидетельствует об ослаблении эффекта Фарадея. Данный факт экспериментально подтверждается результатами экспериментальных работ [6–8, 20], однако ему никогда не уделяли должного внимания.

Физический смысл аргумента φ комплексного коэффициента усиления есть угол эллиптичности [21]. На рис. 1б видно, что эллиптичность в окрестности плазмонного резонанса меняет знак при переходе от малых длин волн к большим относительно резонансной длины волны, а в самом резонансе $\varphi = 0$ при любом содержании металлической фазы. Данное изменение эллиптичности экспериментально подтверждено в работе [6].

Таким образом, комплексный индекс гирации в магнитоплазменном композите кроме поворота плоскости поляризации приводит к появлению знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса.

Наличие такой знакопеременной эллиптичности в окрестности ЛПР в магнитоплазменном нанокompозите является причиной эффекта асимметричности фарадеевского вращения при намагничивании среды вдоль и навстречу вектору распространения световой волны. Данный эффект асимметричности магнитооптического вращения наблюдали экспериментально [6, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

Для исследования влияния локализованного плазмонного резонанса на усиление магнитооптического эффекта Фарадея и возникновение асимметрии магнитооптического вращения был синтезирован образец магнитоплазмонного композита, состоящего из самоорганизующихся наночастиц золота в матрице висмутзамещенного феррит-граната. Для этого на полированную подложку из монокристалла гадолиний-галлиевого граната $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG) с ориентацией поверхности (111) напыляли тонкий слой золота Au. Напыление Au (99.95%) осуществляли термическим методом в вакууме (давление остаточных газов не хуже $4 \cdot 10^{-4}$ Па). При напылении использована оригинальная методика формирования покрытия с градиентом эффективной толщины h_{eff} вдоль выбранного направления [16]. Для формирования самоорганизующихся плазмонных наночастиц пленку Au подвергали грануляции посредством отжига на воздухе 1 час при температуре 680°C . Поверх плазмонных наночастиц напыляли слой висмут-замещенного феррит-граната (BiIG) толщиной порядка 100 нм. Напыление осуществляли ионно-реактивным методом в смеси газов Ar (25%) + O_2 (75%) при распылении мишени состава $Bi_{1.0}Y_{0.5}Gd_{1.5}Fe_{4.2}Al_{0.8}O_{12}$. Для кристаллизации граната пленку отжигали на воздухе 20 мин при температуре 680°C .

Цикл “нанесение золота – грануляция золота – нанесение граната – кристаллизация граната” повторяли три раза для увеличения эффективности взаимодействия плазмонной и магнитооптической подсистем. Схематически структура образца магнитоплазмонного нанокompозита $GGG/[Au_{(NP)}]/BiIG$ показана на рис. 2.

РЭМ-снимки (растровый электронный микроскоп РЭМ-106 Selmy) самоорганизующихся наночастиц Au на разных участках градиента h_{eff} показаны на рис. 3.

Видно, что с уменьшением h_{eff} размеры плазмонных самоорганизующихся наночастиц Au также уменьшаются в среднем от 200–250 нм до 50–100 нм.

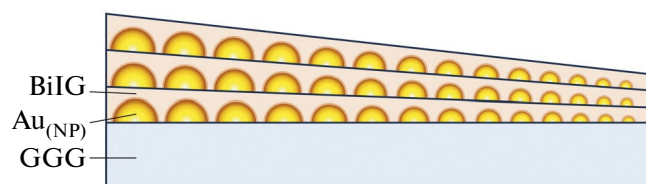


Рис. 2. Схема образца магнитоплазмонного нанокompозита $GGG/[Au_{(NP)}]/BiIG$.

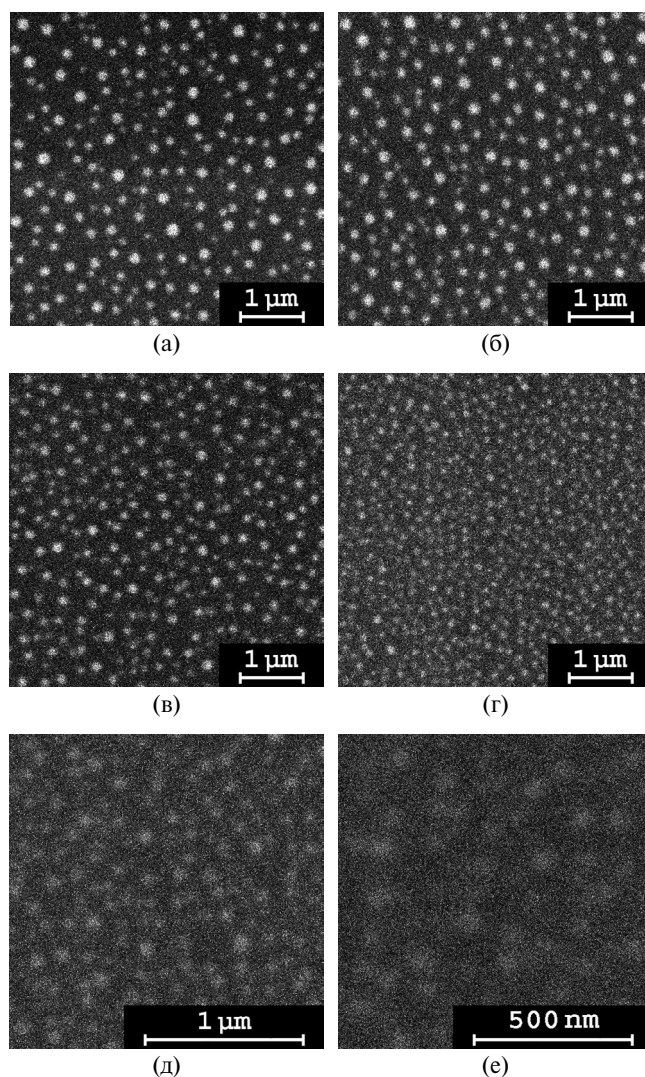


Рис. 3. РЭМ-снимки (микроскоп РЭМ-106 Selmy) самоорганизующихся наночастиц Au на разных участках градиента h_{eff} : а – 8 нм, б – 7 нм, в – 6 нм, г – 5 нм, д – 4 нм, е – 3 нм.

Спектры оптического пропускания нанокompозита $GGG/[Au_{(NP)}]/BiIG$ на разных участках градиента h_{eff} представлены на рис. 4. Видно, что в спектрах пропускания присутствуют локальные оптические минимумы, связанные с поглощением энергии на возбуждение локализованного плазмонного резонанса. При этом с увеличением толщины пленки (размера наночастиц) спектральное положение резонансной полосы ЛПР испытывает “красный” сдвиг от 675 нм до 720 нм.

На рис. 5 показаны спектры эффекта Фарадея в нанокompозите $GGG/[Au_{(NP)}]/BiIG$ на разных участках градиента h_{eff} .

Как было показано в работах [16, 22], эффект Фарадея Θ_{FR} может быть определен как полуразность спектров полного магнитооптического вращения Θ_{TR} при намагничивании образца вдоль волнового вектора (поле $H+$) и против волнового

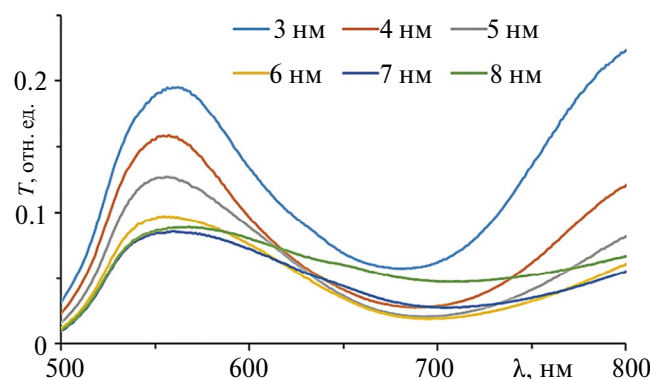


Рис. 4. Спектры оптического пропускания нанокompозита GGG/[Au(NP)/BiIG]³ на разных участках градиента h_{eff} .

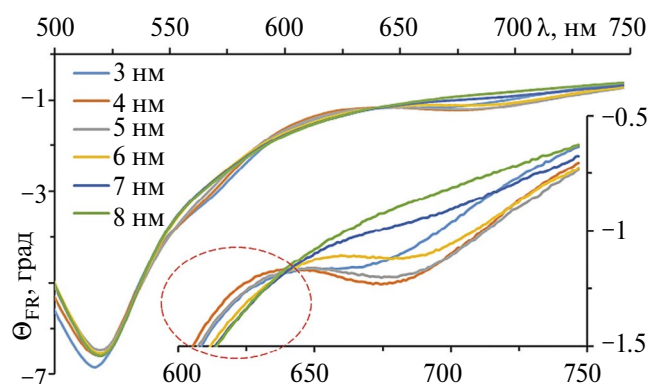


Рис. 5. Спектры эффекта Фарадея в нанокompозите GGG/[Au(NP)/BiIG]³ на разных участках градиента h_{eff} (на вставке — увеличенный участок в области ЛПР).

вектора (поле H_-) за вычетом магнитооптического вращения $\Theta_{\text{FR(GGG)}}$ в относительно “толстой” парамагнитной подложке:

$$\Theta_{\text{FR}}(\lambda) = [\Theta_{\text{TR}(H_+)}(\lambda) - \Theta_{\text{TR}(H_-)}(\lambda)] / 2 - \Theta_{\text{FR(GGG)}}(\lambda). \quad (11)$$

Следует обратить внимание, что в области ЛПР (рис. 5) наблюдается локальное усиление эффекта Фарадея. Однако помимо усиления в области меньших относительно резонанса длин волн наблюдается также ослабление эффекта Фарадея (на рис. 5 обведено штриховой линией).

Для получения спектральной зависимости модуля коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ спектры эффекта Фарадея при разных значениях градиента h_{eff} были пронормированы на спектр эффекта Фарадея при $h_{\text{eff}} = 8$ нм. Выбор спектра при $h_{\text{eff}} = 8$ нм в качестве нормировочного обусловлен тем, что эффективность плазмонного резонанса в данной области крайне низкая, а сам резонанс наблюдается при больших длинах волн. На рис. 6 показаны полученные спектральные зависимости модуля коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$.

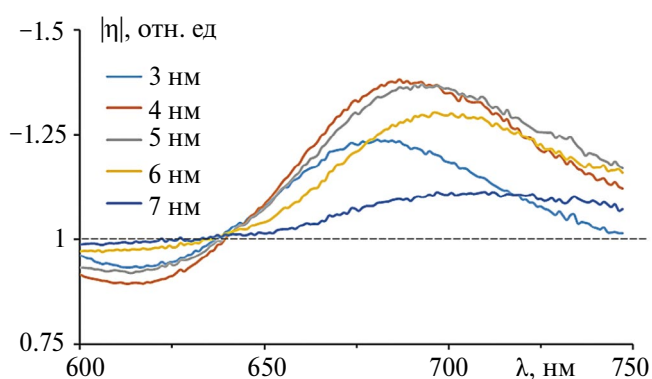


Рис. 6. Спектральная зависимость модуля коэффициента усиления эффекта Фарадея $|\eta|$ на разных участках градиента h_{eff} .

Видно, что при длине волны меньше 640 нм коэффициент усиления $|\eta|$ меньше единицы, т.е. эффект Фарадея ослабляется, как было выше предсказано теоретически. Таким образом, экспериментальные результаты на качественном уровне хорошо коррелируют с теоретическими расчетами. Отличие в длинах волн обусловлено размерами наночастиц в модельном и экспериментальном исследованиях.

Рассмотрим особенности асимметрии магнитооптического вращения, вызванного плазмонным резонансом. Величина такой асимметрии $\Delta\Theta$ согласно [16] может быть определена как полусумма спектров полного магнитооптического вращения Θ_{TR} в полях H_+ и H_- (средняя линия):

$$\Delta\Theta(\lambda) = [\Theta_{\text{TR}(H_+)}(\lambda) + \Theta_{\text{TR}(H_-)}(\lambda)] / 2. \quad (12)$$

Спектры асимметрии магнитооптического вращения на разных участках градиента h_{eff} показаны на рис. 7.

Как видно из рисунка, на резонансной длине волны ЛПР асимметрия $\Delta\Theta = 0$ при всех значениях h_{eff} . При этом слева и справа от резонанса величина $\Delta\Theta$ меняет знак, а точки экстремума (максимум и минимум) на рис. 7 соответствуют точкам перегиба на рис. 6. Данное спектральное поведение

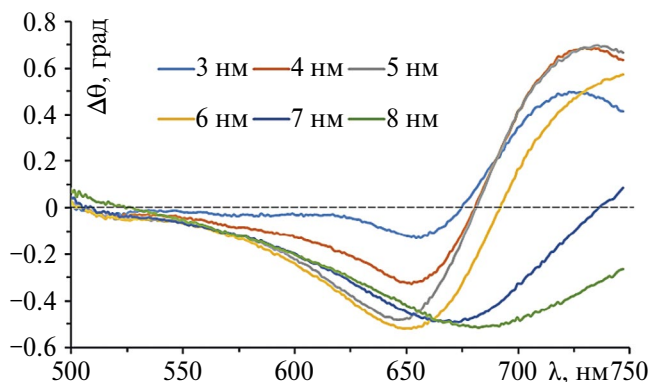


Рис. 7. Спектры асимметрии магнитооптического вращения на разных участках градиента h_{eff} .

ние асимметрии $\Delta\Theta$ качественно соответствует спектральным особенностям аргумента φ комплексного коэффициента усиления на рис. 1б. Таким образом, асимметрия магнитооптического вращения возникает в результате знакопеременной эллиптичности, обусловленной комплексным индексом гирации в магнитоплазменной композитной среде.

ВЫВОДЫ

В работе показано, что усиление магнитооптического эффекта Фарадея за счет локализованного плазмонного резонанса обусловлено воздействием магнитного поля на магнитоплазменный композит как эффективную среду в целом. При этом в магнитоплазмонном нанокompозите наблюдается как усиление эффекта Фарадея на резонансных длинах волн ЛПР, так и некоторое его ослабление в области коротких, относительно ЛПР, длин волн.

Теоретически показано, что комплексный индекс гирации в недиагональных членах тензора эффективной диэлектрической проницаемости для магнитоплазмонного композита кроме поворота плоскости поляризации приводит к появлению знакопеременной эллиптичности в окрестности плазмонного резонанса. Данная эллиптичность приводит к появлению асимметрии магнитооптического вращения $\Delta\Theta$ в окрестности локализованного плазмонного резонанса при намагничивании образца вдоль и навстречу волновому вектору распространения световой волны. Показано, что асимметрия $\Delta\Theta$ равна нулю на резонансной длине волны ЛПР и меняет знак слева и справа от резонанса, при этом точки экстремума (максимума и минимума) на спектрах $\Delta\Theta$ совпадают с точками перегиба на спектрах коэффициента усиления эффекта Фарадея.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Государственного Совета Республики Крым, постановление № п653–2/23 от 30.01.2023.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sharkawy A., Shi Sh., Prather D.W.* Heterostructure photonic crystals: theory and applications // *Appl. Opt.*, 2002. V. 41. P. 7245–7253.
2. *Uchida K., Adachi H., Kikuchi D., Ito S., Qiu Z., Maekawa S., Saitoh E.* Generation of spin currents by surface plasmon resonance // *Nature Communications*. 2014. V. 6. P. 5910.
3. *Ignatyeva D.O., Knyazev G.A., Kapralov P.O., Dietler G., Sekatskii S.K., Belotelov V.I.* Magneto-optical plasmonic heterostructure with ultranarrow resonance for sensing applications // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 28077.
4. *Kharratian S., Urey H., Onbaşlı M.C.* RGB Magneto-photonic Crystals for High-contrast Magneto-optical Spatial Light Modulators // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 644.
5. *Soldano L.B., Pennings E.C.M.* Optical multi-mode interference devices based on self-imaging: Principles and applications // *J. Lightwave Technol.* 1995. V. 13 (4). P. 615.
6. *Baryshev A.V., Uchida H., Inoue M.* Peculiarities of plasmon-modified magneto-optical response of gold–garnet structures // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2013. V. 30(9). P. 2371.
7. *Uchida H., Masuda Y., Fujikawa R., Baryshev A.V., Inoue M.* Large enhancement of Faraday rotation by localized surface plasmon resonance in Au nanoparticles embedded in Bi: YIG film // *J. Magn. and Magn. Mat.* 2009. V. 321. P. 843.
8. *Fujikawa R., Baryshev A.V., Kim J., Uchida H., Inoue M.* Contribution of the surface plasmon resonance to optical and magneto-optical properties of a Bi: YIG-Au nanostructure // *J. App. Phys.* 2008. V. 103. P. 07D301.
9. *Tkachuk S., Lang G., Krafft C., Rabin O., Mayergoyz I.* Plasmon resonance enhancement of Faraday rotation in thin garnet films // *J. App. Phys.* 2011. V. 109. P. 07B717.
10. *Zhu H., Gao M., Pang C., Li R., Chu L., Ren F., Qin W., Chen F.* Strong Faraday Rotation Based on Localized Surface Plasmon Enhancement of Embedded Metallic Nanoparticles in Glass // *Small Sci.* 2022. V. 2. P. 2100094.
11. *Chin J.Y., Steinle T., Wehls T., Dregely D., Weiss T., Belotelov V.I., Stritzker B., Giessen H.* Nonreciprocal plasmonics enables giant enhancement of thin-film Faraday rotation // *Nature Commun.* 2013. V. 4. P. 1599.
12. *Belotelov V.I., Doskolovich L.L., Kotov V.A., Bezus E.A., Bykov D.A., Zvezdin A.K.* Faraday effect enhancement in metal-dielectric plasmonic systems // *Proc. of SPIE*. 2007. V. 6581. P. 65810S.
13. *Krichevsky D.M., Kalish A.N., Kozhaev M.A., Sylgacheva D.A., Kuzmichev A.N., Dagesyan S.A., Achanta V.G., Popova E., Keller N., Belotelov V.I.* Enhanced magneto-optical Faraday effect in two-dimensional magneto-plasmonic structures caused by orthogonal plasmonic oscillations // *Phys. Rev. B*. 2020. V. 102. P. 144408.
14. *Bremer J., Vaicikauskas V., Hansteen F., Hunderi O.* Influence of surface plasmons on the Faraday effect in bismuth-substituted yttrium iron garnet films // *J. App. Phys.* 2001. V. 8 (11). P. 6177.
15. *Mikhailova T.V., Lyashko S.D., Tomilin S.V., Shaposhnikov A.N., Karavainikov A.V., Berzhansky V.N.* Hybrid states of Tamm plasmon polaritons in nanostructures with Bi-substituted iron garnets // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1389. P. 012103.
16. *Tomilin S., Karavaynikov A., Lyashko S., Tomilina O., Berzhansky V., Gusev A., Linert W., Yanovsky A.* Asymmetric Magneto-Optical Rotation in Magnetoplasmonic Nanocomposite // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 287.

17. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Prokopov A.R., Karavaynikov A.V., Milyukova E.T., Mikhaylova T.V., Tomilina O.A. Vertical Displacement of the Magneto-optical Hysteresis Loop in the Magnetoplasmonic Nanocomposite // *Phys. Solid State*. 2020. V. 62 (1). P. 144.
18. Tomilin S.V., Berzhansky V.N., Shaposhnikov A.N., Lyashko S.D., Mikhailova T.V., Tomilina O.A. Spectral Properties of Magneto-plasmonic Nanocomposite. Vertical Shift of Magneto-Optical Hysteresis Loop // *J. Phys.: Conference Series*. 2019. V. 1410. P. 012122.
19. Tomilina O.A., Berzhansky V.N., Tomilin S.V. The Influence of Dielectric Environment on Spectral Shift of Localized Plasmonic Resonance // *J. Phys.: Conference Series*. 2020. V. 1695. P. 012138.
20. Baryshev A.V., Merzlikin A.M. Tunable Plasmonic Thin Magneto-Optical Wave Plate // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2016. V. 33(7). P. 1399.
21. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука, 1988. 192 с.
22. Tomilin S.V., Karavaynikov A.V., Lyashko S.D., Milyukova E.T., Tomilina O.A., Yanovsky A.S., Belotelov V.I., Berzhansky V.N. Giant enhancement of the Faraday effect in a magnetoplasmonic nanocomposite // *Optical Mater. Express*. 2022. V. 12 (4). P. 1522.

Resonance Enhancement of the Faraday Effect in a magnetoplasmonic Composite

S. V. Tomilin^{1,*}, A. V. Karavaynikov¹, S. D. Lyashko¹, E. T. Milyukova¹,
O. A. Tomilina¹, V. N. Berzhansky¹

¹ Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Republic of Crimea, 295006 Russia

*e-mail: tomlin_znu@mail.ru

Abstract — The paper presents the results of a theoretical and experimental study of the enhancement of the magneto-optical Faraday effect in a magnetoplasmonic nanocomposite, caused by localized plasmon resonance (LPR) in metal nanoparticles. The nanocomposite comprises a three-layer structure of self-assembled gold nanoparticles in a bismuth-substituted iron-garnet matrix. It is shown theoretically and experimentally that the enhancement of the magneto-optical Faraday effect is determined by the action of a magnetic field on the magnetoplasmonic composite as an effective medium as a whole. In this case, in the magnetoplasmonic nanocomposite, the Faraday effect is enhanced at the LPR wavelengths and is slightly weakened in the region of short wavelengths relative to the LPR. It is theoretically shown that the complex gyration index in the off-diagonal terms of the effective permittivity tensor for the magnetoplasmonic composite, in addition to rotation of the polarization plane, leads to the appearance of alternating ellipticity in the vicinity of the plasmon resonance, which is observed in the form of asymmetry of magneto-optical rotation.

Keywords: nanoparticles, magnetoplasmonic composite, plasmon resonance, resonance enhancement, Faraday effect

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.9

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА LaMn_2Si_2 МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И МАГНИТНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2024 г. Ю. В. Корх^{a,*}, Е. А. Пономарева^a, А. В. Дружинин^{a,b},
Е. Г. Герасимов^{a,b}, Н. В. Мушников^{a,b}, Т. В. Кузнецова^{a,b}

^a Институт физики металлов им. М. Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

* e-mail: korkh@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 07.12.2023 г.

После доработки 11.12.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Методом комбинационного рассеяния света (КРС) впервые получены рамановские спектры соединения LaMn_2Si_2 . Проведено исследование изменения спектральных характеристик комбинационного рассеяния в температурном интервале 263–553 К. Определена высокая чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению магнитного состояния, вызванного температурным воздействием. Обнаружено изменение спектральных характеристик моды колебаний атомов марганца вблизи температур Кюри и Нееля. Методом магнитно-силовой микроскопии исследованы особенности магнитной микроструктуры на поверхности LaMn_2Si_2 при комнатной температуре. Обнаружено изменение типа магнитной доменной структуры в соединении LaMn_2Si_2 при охлаждении от 298 К до 263 К.

Ключевые слова: спектроскопия комбинационного рассеяния света, слоистые редкоземельные интерметаллиды, магнитная доменная структура, магнитно-силовая микроскопия

DOI: 10.31857/S0015323024030064, EDN: WUAAEH

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе редкоземельных и переходных металлов вызывают значительный интерес благодаря наличию нескольких магнитных фазовых переходов. Тройные редкоземельные интерметаллиды LaMn_2Si_2 обладают уникальными магнитными свойствами, обусловленными обменным взаимодействием между ионами марганца и редкоземельными атомами [1, 2]. Данное соединение является ферромагнетиком с угловой магнитной структурой при температуре ниже $T_C = 305$ К и имеет антиферромагнитное упорядочение при температуре до $T_N = 470$ К. Существенное влияние на магнитные свойства таких систем оказывает внутрислойное расстояние между атомами марганца, которые располагаются в атомных плоскостях (слоях), чередующихся вдоль тетрагональной c -оси в определенной последовательности: $-\text{Mn}-\text{Si}-\text{R}-\text{Si}-\text{Mn}-$ [3].

Метод комбинационного рассеяния света (КРС), или рамановская спектроскопия, основанный на облучении материалов монохроматическим светом и анализе рассеянного излучения, позволяет получать информацию о спектральных характеристиках внутримолекулярных и межмолекулярных колебаний, особенностях кристаллической решетки, фазовых переходах, процессах кристаллизации, химическом составе исследуемых веществ [4, 5]. В настоящее время рамановская спектроскопия широко применяется в различных отраслях науки и техники для изучения структуры материалов. Интерес представляет исследование чувствительности рамановской спектроскопии к изменению колебательных и структурных свойств соединения LaMn_2Si_2 при различных температурах.

Соединение LaMn_2Si_2 кристаллизуется в тетрагональной слоистой кристаллической структуре типа ThCr_2Si_2 (пространственная группа $I4/mmm$, точечная группа D_{4h}). Существует огра-

ниченное количество работ о спектральных данных КРС в подобных кристаллических структурах [6–8]. Для соединения LaMn_2Si_2 исследования рамановских спектров, насколько нам известно, ранее не проводили.

Для визуализации изменения локальной магнитной доменной структуры LaMn_2Si_2 при изменении температуры в работе использован метод магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Благодаря высокой чувствительности и разрешению магнитно-силовая микроскопия в настоящее время становится одной из наиболее популярных методов исследования поверхности магнитных материалов бесконтактным способом [9–11].

В настоящей работе выполнены сравнительные исследования температурного поведения основных параметров линий в спектрах КРС и исследование влияния температуры на магнитную доменную структуру соединения LaMn_2Si_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединение LaMn_2Si_2 было получено из исходных чистых компонентов La, Mn и Si методом индукционной плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в вакууме при $T = 900^\circ\text{C}$ в течение 1 недели. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в монокроматизированном излучении $\text{CrK}\alpha$. Согласно результатам рентгеновского фазового анализа, все образцы являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональную структуру типа ThCr_2Si_2 , постоянные решетки при комнатной температуре опубликованы ранее [2, 12].

Исследования спектров КРС выполнены на конфокальном рамановском микроскопе Confotec MR200 (SOL Instruments) при использовании зеленого лазера ($\lambda = 532\text{ нм}$) с мощностью возбуждающего излучения 76 мВт при времени экспозиции 30 с и количестве усреднений 5. Использовали следующие параметры измерений КРС: объектив $40\times$ (Olympus) с апертурой 0.75, дифракционная решетка 1200/600 линий, пинхолл 100 мкм. Пространственное разрешение рамановского микроскопа составляет 0.44 мкм, спектральное разрешение 1.4 см^{-1} .

Рамановские спектры при различных температурах получены с помощью термостоллика, точность поддержания температуры составляет 1 К.

Магнитная доменная структура образца LaMn_2Si_2 изучена с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Solver Next в режиме магнитно-силовой микроскопии. Измерения проводили в окружающей среде при температурах 273, 283 и 290 К и влажности 25–30 %. Намагниченные кремниевые зонды с CoCr-покрытием с радиусом кривизны менее 30 нм и резонанс-

ной частотой кантилевера 75 кГц и силовой константой 1–5 Н/м использованы для визуализации магнитной структуры поверхности образца в двухпроходном полуконтактном режиме. В первом проходе поверхность сканировали в полуконтактном режиме с амплитудой колебаний зонда около 4–5 нм. Затем зонд отводили на расстояние $dz = 300\text{ нм}$ от поверхности образца (расстояние между поверхностью и зондом в каждой точке сканирования поддерживали постоянным) и образец сканировали относительно записанного профиля рельефа на первом проходе. Дальнейшие магнитные силы, вызывающие притяжение и отталкивание магнитного зонда от различных полюсов магнитных доменов образца, вызывают фазовый сдвиг колебаний магнитного кантилевера во время второго прохода и определяют распределение z -компоненты градиента силы магнитного взаимодействия зонда с образцом, при этом исключается влияние рельефа поверхности образца на результаты магнитно-силового сканирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рамановская микроскопия

Для тетрагональной кристаллической структуры типа ThCr_2Si_2 , к которой относится соединение LaMn_2Si_2 , из 12 характерных для нее оптических фононов, раман-активными будут следующие моды $A_{1g} + B_{1g} + 2E_g$ [7]. При этом A_{1g} включает в себя только колебания атомов Si, мода B_{1g} — колебания только атомов Mn, двум фононам E_g соответствуют колебания атомов Mn, и Si. Моды, соответствующие смещениям атомов лантана — раман-неактивные [6]. На рис. 1 показано схематическое изображение колебаний раман-активных фононных мод в LaMn_2Si_2 .

Рамановские спектры, измеренные на LaMn_2Si_2 при различной температуре, показаны на рис. 2. Спектры КРС при комнатной температуре 298 К и при охлаждении до температуры 263 К, представлены на рис. 2а. На рис. 2б приведены спектры КРС LaMn_2Si_2 при нагревании в температурном интервале от 296 К до 553 К. Указанные температурные интервалы были выбраны с целью выявления особенностей спектральных характеристик комбинационного рассеяния света при охлаждении LaMn_2Si_2 и при магнитных фазовых переходах: из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное и парамагнитное состояния.

Из рис. 2 видно, что в спектрах КРС LaMn_2Si_2 при различных температурах обнаружены пики, соответствующие основным рамановским модам колебаний структуры типа ThCr_2Si_2 [7, 8] в следующих областях частот: A_{1g} ($364\text{--}380\text{ см}^{-1}$), B_{1g} ($157\text{--}175\text{ см}^{-1}$), моды $E_g^{(1)}$ ($98\text{--}102\text{ см}^{-1}$) и $E_g^{(2)}$ ($266\text{--}268\text{ см}^{-1}$). Кроме того, в спектрах при-

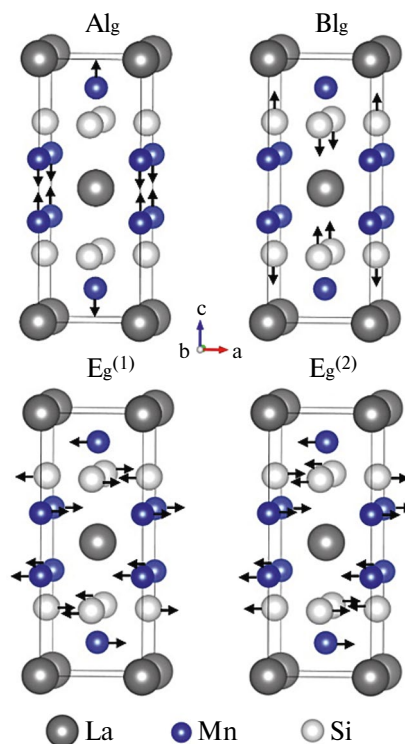


Рис. 1. Тетрагональная кристаллическая структура и схематическое изображение колебаний раман-активных фоновых мод в LaMn_2Si_2 .

существуют дополнительные пики, вызванные колебаниями атомов La (область частот $72\text{--}73\text{ см}^{-1}$), марганца ($639\text{--}643\text{ см}^{-1}$) и кремния (области частот $522\text{--}525$ и $986\text{--}990\text{ см}^{-1}$), а также окислением поверхности образца на воздухе (пики на частотах $480\text{--}482$ и $725\text{--}726\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Mn–O [13, 14], пики на частоте $845\text{--}848\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей Si–O [15]). Интерпретация спектров КРС приведена в табл. 1.

Таблица 1. Частоты, выделенные на спектрах КРС LaMn_2Si_2

Частота, см^{-1}	Интерпретация
72–73	Колебания атомов La
98–102	E_{g1} мода ThCr_2Si_2 (Mn и Si)
157–175	B_{1g} мода ThCr_2Si_2 (Mn)
217–220	Колебания атомов Mn
266–268	E_{g2} мода ThCr_2Si_2 (Mn и Si)
364–380	A_{1g} мода ThCr_2Si_2 (Si)
480–482	Колебания связей Mn–O
522–525	Колебания атомов Si
639–643	Колебания атомов Mn
725–726	Колебания связей Mn–O
845–848	Колебания связей Si–O
986–990	Колебания атомов Si

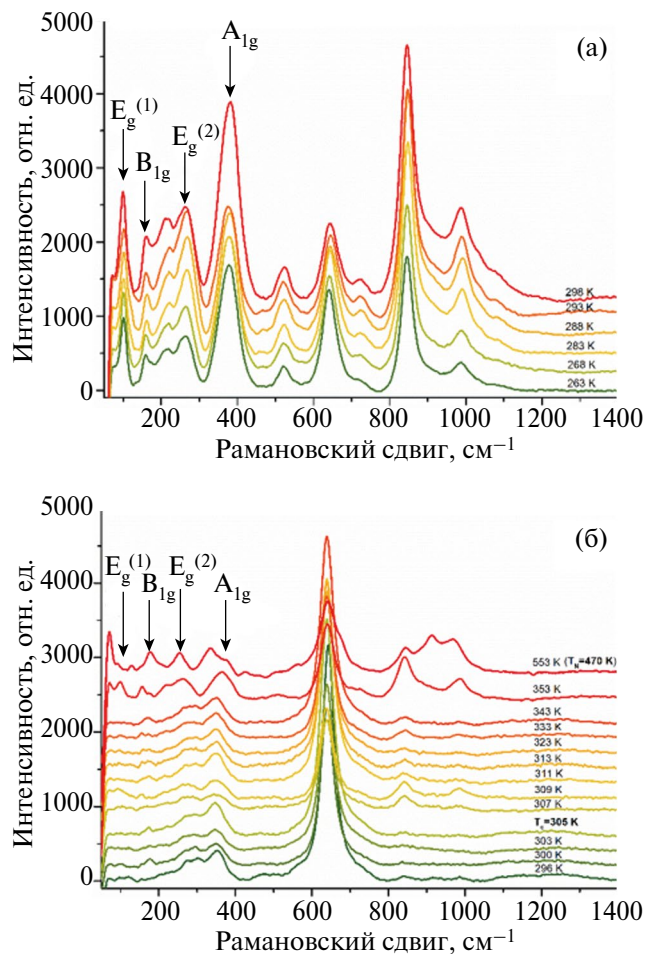


Рис. 2. Спектры КРС LaMn_2Si_2 при температурах 263–298 К (а) и $T = 296\text{--}553\text{ К}$ (б).

Различие в спектрах можно объяснить различной концентрацией элементов в пределах области детектирования (диаметр лазерного пучка составляет около 0.8 мкм). Для спектров первого типа обнаружено, что интенсивность, ширина и положение максимумов мод $E_g^{(1)}$ и A_{1g} не меняется при температурах ниже комнатной, что может говорить о нечувствительности данных мод к снижению температуры (рис. 2а).

При этом заметно существенное увеличение интенсивности всех пиков при $T = 298\text{ К}$. Из рис. 2б видно уширение всех мод колебаний A_{1g} , B_{1g} , $E_g^{(1)}$ и $E_g^{(2)}$ и существенный сдвиг вправо, в сторону больших частот, максимумов моды A_{1g} , соответствующей колебаниям атомов кремния в составе ThCr_2Si_2 -подобной структуры. Подобный сдвиг в сторону больших частот с ростом температуры может быть связан с возникновением сжимающих напряжений и укорочением химических связей. Интерес представляет исследование изменения полной ширины на половине высоты (FWHM) пика, соответствующего колебаниям марганца в области частот $639\text{--}643\text{ см}^{-1}$.

вблизи температур магнитного фазового перехода при 305 К.

Для этого соответствующие пики (в увеличенном масштабе представлены на рис. 3) были аппроксимированы с помощью функции Лоренца и определены значения FWHM. Зависимость FWHM от температуры представлена на рис. 4. Обнаружен резкий скачок параметра FWHM при температуре $T = 307$ К, что может указывать на локальное разупорядочение структуры, а также на изменение электрон-фононного взаимодействия между атомами, связанного с переходом LaMn_2Si_2 из ферромагнитного в антиферромагнитное состояние при данной температуре.

Обнаружено резкое уменьшение интенсивности данного пика в интервале температур 307–309 К (рис. 5), что также подтверждает локальное разупорядочение в подрешетке марганца, происходящее вблизи температуры Кюри при переходе в антиферромагнитное состояние.

Магнитный переход при температуре 470 К сопровождается резким увеличением параметра FWHM при температуре 553 К до 49.8 см^{-1} , в то время как в интервале 296–340 К данный параметр изменяется в пределах $37\text{--}43.9 \text{ см}^{-1}$. Уширение пика на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ при нагревании до температур выше температуры Нееля, а также существенное снижение интенсивности данного пика при 553 К указывает на более существенное разупорядочение в подрешетке марганца при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, чем при переходе из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

Полученные результаты подтверждают высокую чувствительность моды колебаний атомов марганца на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ к изменениям магнитного состояния интерметаллида LaMn_2Si_2 при различных температурах, а также эффективность использования метода рамановской спектроскопии при исследовании магнитных фазовых переходов в материалах.

Магнитно-силовая микроскопия

Топография и магнитно-силовые изображения для LaMn_2Si_2 представлены на рис. 6. На топографических изображениях (рис. 6а) видны крупномасштабные изменения рельефа образца LaMn_2Si_2 . При этом МСМ-изображения демонстрируют неравномерность распределения градиента магнитных сил по поверхности образца, которая не коррелирует с особенностями топографии.

Контраст в МСМ-изображениях связан с распределением локальной намагниченности в образце. Белый цвет на МСМ-изображении соответствует более высоким значениям фазы МСМ-сигнала и большому изменению z -компо-

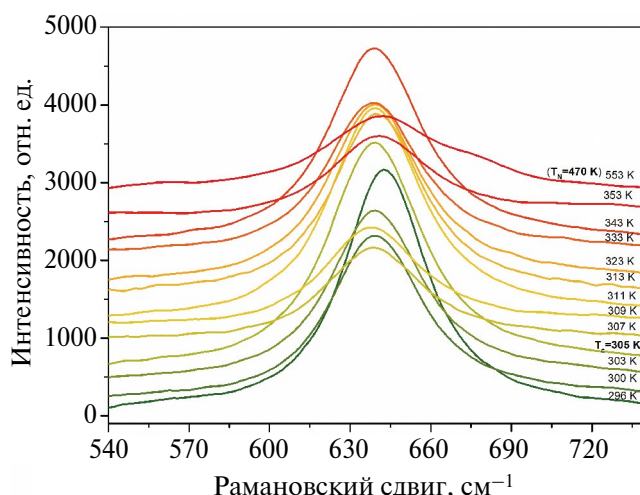


Рис. 3. Рамановские пики в области частот $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ LaMn_2Si_2 при температурах $T = 296\text{--}553$ К.

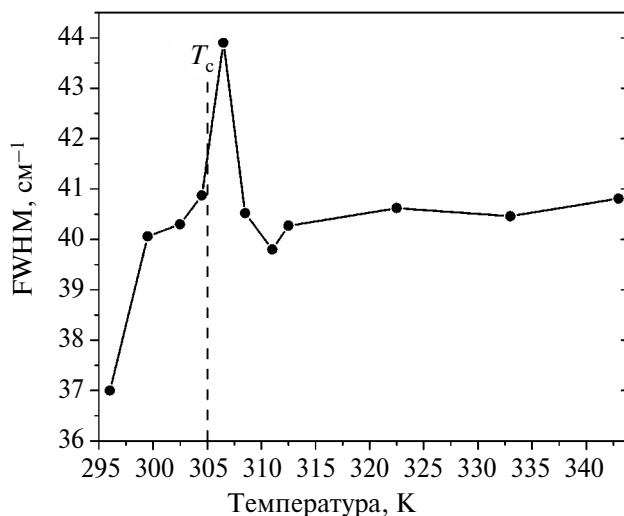


Рис. 4. Изменение полной ширины на половине максимума высоты пиков на частоте $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ вблизи температуры Кюри для LaMn_2Si_2 .

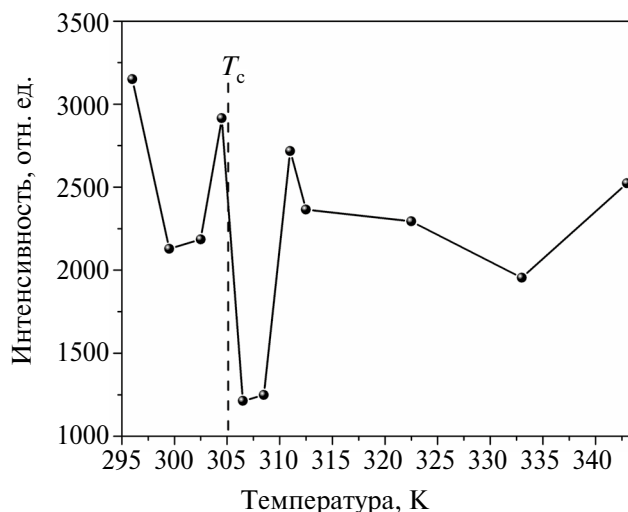


Рис. 5. Изменение интенсивности пиков на частотах $639\text{--}643 \text{ см}^{-1}$ вблизи температуры Кюри для LaMn_2Si_2 .

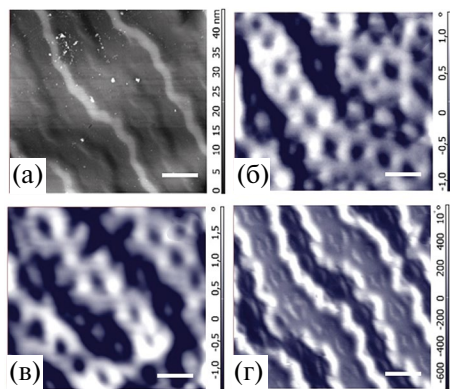


Рис. 6. Топография (а) и соответствующие магнитно-силовые изображения поверхности LaMn_2Si_2 , полученные при температуре 273 К (б), 283 К (в) и 298 К (г). Размер линии в правом нижнем углу изображений составляет 5 мкм.

ненты магнитного поля, что указывает на области с более высокой намагниченностью.

Из рис. 6б и рис. 6в видно, что в LaMn_2Si_2 при $T = 273$ К и 283 К наблюдается ярко выраженная высоконтрастная лабиринтная магнитная доменная структура наряду с цепочками кольцевых доменов различной длины. Такая сложная магнитная структура обычно характерна для одноосных ферро- и ферримагнетиков в плоскости, перпендикулярной оси легкого намагничивания, при определенных соотношениях константы магнитной анизотропии и константы обменного взаимодействия [3]. С ростом температуры количество кольцевых доменов уменьшается и в магнитной микроструктуре преобладают полосовые домены (рис. 6г). При комнатной температуре $T = 298$ К (см. рис. 6г), которая ближе к температуре Кюри, визуализируются только полосовые домены с фазовой вариацией МСМ-сигнала в 2–3 раза меньшей по амплитуде.

В целом магнитная доменная структура в соединении LaMn_2Si_2 подтверждает существование сильной одноосной магнитной анизотропии в марганцевой подрешетке [1–3]. Полученные результаты магнитно-силовой микроскопии хорошо согласуются с результатами рамановской спектроскопии, так как наглядно показывают процесс разупорядочения магнитной микроструктуры с ростом температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом комбинационного рассеяния света впервые получены рамановские спектры соединения LaMn_2Si_2 . Исследования изменения спектральных характеристик комбинационного рассеяния в интервалах температур 263–553 К, показали высокую чувствительность метода рамановской спектроскопии к изменению магнит-

ного состояния LaMn_2Si_2 при изменении температуры.

Обнаружено изменение спектральных характеристик моды колебаний атомов марганца вблизи температур Кюри и Нееля. Уширение рамановских пиков на частоте 639–643 см^{-1} , соответствующей колебаниям атомов марганца, вблизи температур Кюри и Нееля, может указывать на разупорядочение в подрешетке марганца, более существенное при переходе из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, чем при переходе из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное.

Методом магнитно-силовой микроскопии визуализировано изменение типа магнитной доменной структуры в LaMn_2Si_2 под влиянием изменения температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23–72–00067, <https://rscf.ru/project/23-72-00067/>).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerasimov E.G., Kurkin M.I., Korolyov A.V., Gaviko V.S. Magnetic anisotropy and ferro-antiferromagnetic phase transition in LaMn_2Si_2 // *Physica B*. 2002. V. 322. P. 297–305.
2. Mushnikov N.V., Gerasimov E.G., Terentev P.B., Gaviko V.S. Magnetic structures and magnetic phase transitions in RMn_2Si_2 // *AIP Advances*. 2018. V. 8. P. 101411.
3. Kuznetsova T.V., Korkh Y.V., Grebennikov V.I., et al. Investigation of Electronic States and Magnetic Domain Structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($x = 0, 0.25$) Layered Intermetallic Compounds by Resonant Photoemission Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy // *Phys. Met. Metal*. 2022. V. 123. P. 451–458.
4. Kumar C.S.S.R. (ed.). Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer Science & Business Media, 2012.
5. Lewis I.R., Edwards H. Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line. CRC press, 2001.
6. Yamanaka S., Kajiyama M., Sivakumar S.N., and Fukuoaka H. Strong electron-phonon coupling and enhanced phonon Grüneisen parameters in valence-fluctuating metal EuPd_2Si_2 // *High Press. Res.* 2004. V. 24. P. 481.
7. Cooper S.L., Klein M.V., Fisk Z., and Smith J.L. Raman scattering study of the electronic and vibrational excitations in CeCu_2Si_2 // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34(9). P. 6235.
8. Antal A., Knoblauch T., Singh Y., Gegenwart P., Wu D., and Dressel M. Optical properties of the iron-pnictide analog BaMn_2As_2 // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86 (1). P. 014506.

9. Schwarz A., Wiesendanger R. Magnetic sensitive force microscopy // *Nano Today*. 2008. V. 3. Issues 1–2. P. 28–39.
10. Kazakova O., Puttock R., Barton C., Corte-León H., Jaafar M., Neu V., Asenjo A. Frontiers of magnetic force microscopy // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 125. P. 060901.
11. Cheong S.-W., Fiebig M., Wu W., Chapon L., Kiryukhin V. Seeing is believing: Visualization of antiferromagnetic domains // *NPJ Quantum Mater.* 2020. V. 5. № 3.
12. Gerasimov E.G., Gaviko V.S., Neverov V.N., Korolyov A.V. Magnetic phase transitions and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) // *J. Alloys Compd.* 2002. V. 343. P. 14–25.
13. Iliev M.N., Abrashev M.V., Laverdière J., Jandl S., Gospodinov M.M., Wang Y.Q., and Sun Y.Y. Distortion-dependent Raman spectra and mode mixing in RMnO_3 perovskites (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y) // *Physical Review B*. 2006. V. 73(6). P. 064302.
14. Bernardini S., Bellatreccia F., Casanova Municchia, Della Ventura G., and Sodo A. Raman spectra of natural manganese oxides // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2019. V. 50(6). P. 873–888.
15. Borowicz P., Latek M., Rzodkiewicz W., Łaszczyński A., and Ratajczak J. Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material // *Adv. Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. V. 3(4). P. 045003.

Temperature Studies of the LaMn_2Si_2 Intermetallide by the Raman Spectroscopy and Magnetic Force Microscopy Methods

Yu. V. Korkh^{1,*}, E. A. Ponomareva¹, A. V. Druzhinin^{1,2},
E. G. Gerasimov^{1,2}, N. V. Mushnikov^{1,2}, T. V. Kuznetsova^{1,2}

¹ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

² Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, 620002 Russia

* e-mail: korkh@imp.uran.ru

Abstract — Raman spectra of the LaMn_2Si_2 compound were obtained for the first time by Raman spectroscopy. The change of Raman spectral characteristics in the temperature range of 263–553 K was investigated. The high sensitivity of the Raman spectroscopy method to a change in the magnetic state caused by a temperature influence has been determined. A change in the spectral characteristics of the vibration mode of manganese atoms near the Curie and Neel temperatures has been revealed. The magnetic force microscopy technique was used to investigate the surface features of the LaMn_2Si_2 compound at room temperature. A change in the type of magnetic domain structure in LaMn_2Si_2 after cooling from 298 to 263 K has been found.

Keywords: Raman spectroscopy, layered rare-earth intermetallides, magnetic domain structure, magnetic force microscopy

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.1'784:532.739.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И РАЗМЕРА АУСТЕНИТНОГО ЗЕРНА ПРИ МНОГОПРОХОДНОЙ ГОРЯЧЕЙ ДЕФОРМАЦИИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

© 2024 г. И. И. Горбачев^{a,*}, Е. И. Корзунова^a, В. В. Попов^a,
Д. М. Хабибуллин^b, Н. В. Урцев^b

^a Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^b Исследовательско-технологический центр "Аусферр",
ул. Ломоносова, д. 11/1, Магнитогорск, 455000 Россия

*e-mail: gorbachev@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 10.11.2023 г.

После доработки 29.11.2023 г.

Принята к публикации 29.11.2023 г.

Представлена модель для прогнозирования структурных характеристик и фазового состава низколегированных сталей, подвергаемых горячей прокатке в режиме многопроходной деформации. В модели учитывается возможность протекания процессов возврата, динамической, первичной и собирательной рекристаллизации, а также зарождение (в том числе, ускоренное зарождение в процессе деформации), рост или растворение и коагуляция карбонитридных частиц. Проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

Ключевые слова: моделирование, низколегированные стали, многопроходная деформация, плотность дислокаций, размер зерна, рекристаллизация

DOI: 10.31857/S0015323024030075, **EDN:** WTOBJU

ВВЕДЕНИЕ

В промышленном производстве сталей прокатка не только выполняет функцию придания необходимой толщины прокатному листу, но и играет важную роль в формировании эксплуатационных характеристик стали. Одним из самых значительных факторов, оказывающих влияние на формирование механических свойств прокатного листа, является размер зерна, который вследствие рекристаллизационных процессов при прокатке может уменьшаться в несколько раз [1, 2]. Кроме того, при прокатке сталей может интенсивно протекать деформационно-индуцированное образование новых частиц вторых фаз [3–5], в первую очередь, карбидов, нитридов и карбонитридов. И кинетика этого процесса влияет на итоговый вклад дисперсионного упрочнения.

Прокатка сталей, как правило, включает черновую и чистовую стадии, каждая из которых может осуществляться в несколько проходов. Фазовый состав и структура финального продукта проката зависит от состава сплава, исходного размера зерна, скорости, степени и температуры деформации на каждом проходе, времени вы-

держки между проходами, скорости охлаждения и других параметров. Необходимость учета такого большого количества параметров для получения сплава с заданными свойствами естественным образом подталкивает к использованию компьютерного моделирования.

Из-за сложности задачи на сегодняшний день довольно трудно создать модель, которая достаточно глубоко и физически обоснованно охватывала бы большую часть аспектов проблемы. Поэтому нередко при описании многопроходной деформации (впрочем, как и для однократной деформации) исследователи практикуют максимально упрощенные подходы. К примеру, в [1, 2, 6] описание деформационных процессов не выходит за рамки уравнения Аврами [7] для кинетики рекристаллизации, и выражения Хиллберта [8] для описания скорости роста зерна. Такие параметры, как $t_{0.5}$ — время, необходимое для рекристаллизации половины объема — и размер рекристаллизованного зерна, определяются подгонкой. Использование полуэмпирических выражений с подгоночными параметрами вообще характерно в данной области. В качестве при-

меров таких работ можно привести [9, 10]. В последней приводится целая подборка различных эмпирических выражений для описания статической, динамической, метадинамической рекристаллизации и кинетики изменения размера зерна.

Однако в научной литературе также можно найти и работы, в которых те или иные факторы проработаны на основе более-менее реалистичных физических моделей. Так, например, в [11] предложена модель для описания деформационно-индуцированного выделения NbCN в низколегированных сталях, которая затем была обобщена для многопроходной деформации [12, 13]. Интересной особенностью предложенной в [12, 13] модели является рассмотрение дислокационных микрополос, формирующихся в процессе деформации аустенитной матрицы, и их влияние на кинетику роста частиц NbCN. К недостаткам модели можно отнести весьма упрощенный подход для описания кинетики роста и коагуляции частиц.

В качестве примера описания процессов, протекающих при деформации (в том числе, многопроходной), на основе метода клеточных автоматов можно привести работу [14]. Традиционно сильной стороной подобных алгоритмов выступает возможность визуализировать в 2D протекающие в материале структурные и фазовые превращения. Кроме того, в [14] учитывается возможность протекания статической, динамической и метадинамической рекристаллизации, а также распределение запасенной в дислокациях энергии внутри зерен. Однако предложенная в [14] модель не предусматривает существование выделений вторых фаз и, соответственно, не учитывает возможность сдерживания роста зерна частицами вторых фаз.

Одним из наиболее физически обоснованных подходов для моделирования деформационных процессов является так называемый “метод внутренних переменных”. Основопологающей работой для этого подхода, наверное, можно считать [15], идеи и выражения из которой используются в ряде более поздних исследований, к примеру, [16–19]. Наши работы [20–22] также в значительной мере опираются на него. В научной литературе трудно найти описание применения этого подхода для моделирования многопроходной деформации (хотя некоторые типовые для этого подхода выражения применяются в [14]). В настоящей статье описана модель для прогнозирования изменений структурных характеристик и фазового состава низколегированных сталей, подвергаемых горячей прокатке. За основу взята модель, представленная в [22] (с минимальными изменениями), где она из-

ложена более подробно. Основная цель данной работы — оценка возможности использования данной модели для расчетов при многопроходной горячей прокатке.

МОДЕЛЬ

При моделировании использовалась дискретизация по времени. Состояние системы на в данный момент времени t служило исходным для расчетов на новом временном шаге $t + \Delta t$.

Зеренная структура сплава характеризовалась через средний размер зерна, изменение которого на каждом временном шаге рассчитывалось в соответствии с выражением:

$$\dot{D} = \begin{cases} M(P_d - P_z) - \dot{X}D \ln(N) / 3 \text{ для } P_d > P_z, \\ -\dot{X}D \ln(N) / 3 \text{ для } P_d \leq P_z \end{cases}, \quad (1)$$

где D — средний диаметр зерна, M — подвижность границы зерна, X — доля рекристаллизованного материала, N — число рекристаллизованных зерен, приходящихся на одно старое зерно. P_d и P_z — движущая сила роста зерен и тормозящая сила со стороны частиц вторых фаз. Здесь и далее точкой сверху обозначена производная по времени.

Подвижность границ зерен подчиняется аррениусовской зависимости:

$$M = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R_g T}\right), \quad (2)$$

где M_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — энергия активации, R_g и T имеют свое обычное значение.

Движущая сила роста зерен определяется выражением [8, 23]:

$$P_d = \alpha \frac{\gamma}{D} + \tau(\bar{\rho}_{\text{Def}} - \rho_0). \quad (3)$$

Здесь γ — энергия границы зерна, α — безразмерная геометрическая постоянная, ρ_0 — плотность дислокаций в рекристаллизованном объеме материала, $\bar{\rho}_{\text{Def}}$ — средняя плотность дислокаций в его деформированной части, а τ — энергия дислокации, приходящаяся на единицу ее длины [24]:

$$\tau = Gb^2/2, \quad (4)$$

где G — модуль сдвига, b — модуль вектора Бюргера.

Сила, сдерживающая движение границ зерен и действующая со стороны частиц второй фазы, рассчитывалась на основе подхода, предложенного Зинером [25], но с учетом распределения частиц по размерам:

$$P_z = \beta \gamma \left[\sum_j \left(\frac{F_j}{r_j} \right) \right], \quad (5)$$

где β – безразмерная константа, F_j и r_j – объемная доля и размер частиц j -го размерного интервала.

Для описания дислокационной структуры использовалась функция распределения по плотностям дислокаций $H(\rho, t)$, заданная в виде гистограммы. Объемная доля материала с плотностью дислокаций в пределах $[\rho_i - d\rho / 2, \rho_i + d\rho / 2]$, (где $d\rho$ – шаг гистограммы) соответствует доле данного интервала гистограммы H_i .

При деформации и возврате плотность дислокаций, соответствующая i -му интервалу, изменяется на некоторую величину $\Delta\rho_i$, после чего $H(\rho, t)$ соответствующим образом изменяется. Это изменение определяется производной по времени плотности дислокаций в i -ом интервале [17]:

$$\dot{\rho}_i = \frac{\dot{\epsilon}}{bl} - (k_{\text{dyn}} + k_{\text{st}}) \rho_i. \quad (6)$$

Здесь $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, l – длина свободного пробега дислокации (обычно принимается равной размеру ячейки или субзерна), k_{dyn} – коэффициент динамического возврата [26], k_{st} – коэффициент статического возврата.

Коэффициенты динамического и статического возврата рассчитывались по формулам ([17] и [19] соответственно):

$$k_{\text{dyn}} = k_{\text{dyn}}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{\text{dyn}}}{R_g T}\right). \quad (7)$$

$$k_{\text{st}} = k_{\text{st}}^0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_{\text{st}}}{R_g T}\right) \frac{Gb^3}{k_B T}. \quad (8)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана.

При горячей деформации может протекать статическая, динамическая и метадинамическая рекристаллизация. Возможность протекания всех этих процессов в настоящей модели учитывалась аналогично тому, как это делалось в нашей прошлой работе [22]. Критерием наступления динамической рекристаллизации являлось достижение критической плотности дислокаций [28]:

$$\rho_{\text{cr}} = \frac{8\gamma}{\tau l}, \quad (9)$$

где l – размер ячейки или субзерна, который, может зависеть как от материала, так и от параметров процесса, например, скорости деформации [17, 28].

Предполагалось, что в процессе деформации достаточно быстро завершаются переходные процессы, и формируется стационарная ячеистая структура с размером ячейки [17]:

$$l = B \cdot Z^r, \quad (10)$$

где B и r – константы, а Z – параметр Зинера-Холомона, который определяется как [29]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_Z}{R_g T}\right). \quad (11)$$

Здесь Q_Z – энергия активации процесса разупрочнения.

Для статической рекристаллизации размер рекристаллизованного зерна принимался равным критическому размеру:

$$d_{\text{cr}}^i = \frac{4\gamma}{\tau \rho_i}. \quad (12)$$

В качестве критерия для наступления статической рекристаллизации использовался подход, описанный в [30], согласно которому при отжиге растут субзерна (или ячейки), которые и являются зародышами рекристаллизации. Рекристаллизация начинается, если (когда) зародышам удастся дорасти до критического размера.

В [30] предлагается учитывать тот факт, что размеры ячеек (субзерен) имеют лог-нормальное распределение или распределение Рэлея. Рекристаллизация может начаться, когда наибольшие из субзерен достигают критического размера. Принимается, что для логнормального распределения максимальный размер в три раза больше среднего, т.е. критерием начала статической рекристаллизации является:

$$3l > d_{\text{cr}}. \quad (13)$$

Скорость роста субзерен определяется выражением [30]:

$$\dot{l} = M_{\text{LA}} \cdot \tau (\bar{\rho}_{\text{Def}} - \rho_0), \quad (14)$$

где M_{LA} – подвижность малоугловых границ.

В объеме материала, соответствующего i -му интервалу плотностей дислокаций, где выполняется условие (13), идет рекристаллизация. Для всех таких интервалов доля H_i уменьшается, а H_0 (доля материала с наименьшей плотностью дислокаций) – увеличивается на соответствующую величину:

$$H_0^{t+\Delta t} = H_0^t + H_i^t \cdot \left(1 - 2^{-\frac{\Delta t}{t_{0.5}}}\right), \quad (15)$$

$$H_i^{t+\Delta t} = H_i^t \cdot 2^{-\frac{\Delta t}{t_{0.5}}}. \quad (16)$$

При этом $\dot{X}$, необходимое для расчета $\dot{D}$ (1), оценивалось численно:

$$\dot{X} = \frac{H_0^{t+\Delta t} - H_0^t}{\Delta t}. \quad (17)$$

Число рекристаллизованных зерен, приходящихся на одно старое, N (для данной стадии деформации), рассчитывалось как

$$N = (D_0 / \bar{d}_{cr})^3, \quad (18)$$

где $\bar{d}_{cr}$ — средний критический размер зародыша, рассчитанный на основе (12), исходя из средней плотности дислокаций в материале $\bar{\rho}$. Число N фиксировано для деформации на каждом проходе. Предполагается, что если рекристаллизация начнется и завершится к моменту начала следующей деформации, то вместо каждого деформированного зерна возникнет N новых, а средний размер зерна соответствующим образом уменьшится.

Размеры и объемные доли карбонитридных выделений, необходимые для учета сдерживания роста зерна (5), рассчитывались на основе подхода, предложенного нами ранее [31, 32]. При этом предполагалось, что зарождение новых частиц происходит на дислокациях. Таким образом, в модели осуществляется взаимосвязь изменений дислокационной и зеренной структуры с эволюцией ансамбля выделений вторых фаз.

При моделировании многопроходной деформации необходимо также учитывать, что температурный режим изменяется от прохода к проходу (как правило, температура понижается). Поэтому желательно предусмотреть возможность образования карбонитридных выделений новых составов. Строго говоря, даже если бы температура не менялась, то, в любом случае, состав матричной фазы изменяется на каждом временном шаге. Соответственно, на каждом шаге матрица становится максимально пересыщена (если она вообще пересыщена) по отношению к карбонитридной фазе иного состава, нежели на предыдущем шаге. Чтобы соблюсти баланс между реалистичностью физической модели и производительностью алгоритма, возможность образования выделений нового состава оценивалась только в начале каждого прохода (или если температура изменилась более, чем на 10°C).

Состав новых выделений рассчитывался из условия равенства химических потенциалов элементов в новых частицах и матрице и баланса масс между новыми частицами и матрицей по отношению к текущему составу матрицы:

$$\mu_i^{\gamma'} = \mu_i^{\text{prec}}, \quad (19)$$

$$(1 - f_{\text{prec}}^i) X_i^{\gamma'} + f_{\text{prec}}^i X_i^{\text{prec}} = X_i^{\gamma}. \quad (20)$$

Здесь $\mu_i^{\gamma'}$ и μ_i^{prec} — химические потенциалы элементов в аустените и в новой фазе соответ-

ственно, f_{prec}^i — доля новой фазы относительно аустенита, $X_i^{\gamma'}$ — доля i -го элемента в аустените после образования новой фазы, X_i^{prec} — доля i -го элемента в новом карбонитриде, X_i^{γ} — доля i -го элемента в аустените на текущем шаге (все доли в атомных единицах).

Термодинамическое описание аустенита и карбонитридов строилось на основе CALPHAD-метода [33] в сочетании с подрешеточной моделью [34]. Парциальные свободные энергии для элементов в подрешетке замещения твердых растворов вычислялись по формуле [34]:

$$\mu_M^f = \mu_{M:va}^f = G^f + \frac{\partial G^f}{\partial^f Y_M^1} + \frac{\partial G^f}{\partial^f Y_{va}^2} - \sum_s \sum_j \frac{\partial G^f}{\partial^f Y_j^s} f Y_j^s, \text{ где } i \in \text{Me}. \quad (21)$$

Здесь G^f — энергия Гиббса фазы f в формульных единицах; $^f Y_j^s$ — мольная доли i -го элемента в s -ой подрешетке.

Для C и N парциальные свободные энергии рассчитывались как

$$\mu_i^f = \mu_{M:i}^f - \mu_{M:va}^f, \text{ где } i \in \text{C, N}; M \in \text{Me}. \quad (22)$$

Добавление новых выделений происходит при условии, что в системе еще нет других частиц с похожим составом. “Похожесть” определялась как суммарное отличие в составе по всем элементам менее, чем на заданную величину (к примеру, 10 или 20 %).

ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИ

Термодинамические параметры и коэффициенты диффузии, необходимые для моделирования поведения карбонитридных выделений, приведены в работах [31, 32, 35].

Остальные параметры приведены в табл. 1.

ТЕСТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ

Основная цель данной работы — проверка возможности использования алгоритма на основе подхода, предложенного в [22], для моделирования многопроходной деформации. Поэтому было выполнено сравнение с имеющимися в литературе экспериментальными данными, которых, к сожалению, очень немного.

В одной из таких работ [6] были исследованы зависимости структурных характеристик сталей с Nb, Ti и V для разных составов сплава и режимов деформаций. В том числе в ней приводятся данные по изменению размера аустенитного

Таблица 1. Значения параметров, использованные при моделировании

Переменная	Значение	Источник
B	$26 \cdot 10^{-5}$	[17]
G	$81 \cdot \left[1 - \frac{0.91(T - 300)}{1800} \right] \text{ ГПа}$	[36]
k_{dyn}^0	30	[17]
k_{st}^0	$4.5 \cdot 10^{-9}$	[19]
M_0	$120 \text{ м}^4/(\text{Дж} \cdot \text{с})$	[37]
M_{LA}	$43.16 \cdot \exp\left(-\frac{307618}{R_g T}\right)$	[16]
QQ	350 кДж/моль	[38]
Q_{dyn}	25000 Дж	[17]
Q_{st}	185000 Дж	[19]
Q_Z	320 кДж/моль	[39]
r	-0.1	[17]
$t_{0.5}$	$0.14 \varepsilon^{0.81} \dot{\varepsilon}^{-0.87} \exp\left(\frac{23000}{R_g T}\right)$ для метадинамической рекристаллизации	[17]
	$1.11 \cdot 10^{-11} \varepsilon^{-2.65} \dot{\varepsilon}^{-0.33} \times \exp\left(\frac{218000}{R_g T}\right)$ для статической рекристаллизации	
α	4	[40]
β	12	[41]
γ	$1.311 - 0.0005T \text{ Дж/м}^2$	[19]
ρ_0	$1.68 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{5020}{R_g T}\right) \text{ м}^{-2}$	[42]

зерна для титан-ванадиевой стали (хим. состав приведен в табл. 2) при прокатке для двух режимов деформации. Перед первым проходом размер зерна был 17 мкм. Затем он измерялся после каждой деформации, выдержки и закалки в воду, т. е. непосредственно перед очередным этапом деформации.

Чтобы провести сравнение с результатами, представленными в [6], мы предварительно рас-

считали, сколько титана должно быть связано в крупные нитриды, которые выделяются в процессе затвердевания из расплава. Это важно, поскольку крупные нитриды практически не участвуют в сдерживании роста зерна, а связанные в них Ti и N, соответственно, не могут выделяться в виде новых частиц. Расчет был выполнен с помощью алгоритма, представленного в [43]. Оказалось, что для указанной стали после кристаллиза-

Таблица 2. Состав стали (мас. %) для исследования влияния режимов деформации [6]

C	Mn	N	Si	Ti	V	Fe
0.14	1.5	0.011	0.45	0.013	0.036	Осн.

ции в аустените остается 0.0084 мас.% Ti и 0.0096 мас.% N. Такое количество Ti и N и было заложено в качестве исходных данных для моделирования деформации. Кроме того, в качестве начального состояния объемная доля TiN была задана равной 0.00015 (что соответствует почти максимальному связыванию Ti и N). Распределение частиц – нормальное, средний радиус частиц 19.0 нм, среднеквадратичное отклонение (СКО) 6.3 нм. Такие параметры были заданы исходя из того, что при 1150 °C зерно растет довольно быстро, но, судя по экспериментальным данным (рис. 1, 2), частицы ограничивают его размер на уровне ~30÷50 мкм. Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ была задана равной 2 с⁻¹. Охлаждение листа учитывалось в виде разбиения этого временного промежутка на несколько ступеней с уменьшающейся температурой на каждой ступени. Температуры деформации по проходам составляли: 1150 °C → 1075 °C → 1000 °C → 950 °C.

Результаты моделирования и соответствующие экспериментальные данные приведены на рис. 1, 2. Как видно из приведенного сравнения, согласие результатов расчета с экспериментом вполне удовлетворительное. Однако следует заметить, что в данном случае результаты расчетов довольно чувствительны к исходному состоянию и параметрам обработки. К примеру, выход размера зерна на плато через некоторое время после первой деформации связан со сдерживающей силой со стороны выделений, параметры которых, в отсутствие соответствующей информации в [6], были нами заданы достаточно произвольно. Иное исходное состояние ансамбля выделений TiN

(объемная доля и/или средний радиус) значительно изменяет результаты моделирования. Это как раз свидетельствует в пользу того, насколько важно уделять внимание максимально реалистичному описанию поведения ансамбля выделений вторых фаз при моделировании деформации.

В [6] также исследовалось, как изменяется размер аустенитного зерна при прокатке для двух разных исходных размеров зерен. Состав сплава, который использовался для этого в [6], приведен в табл. 3. Для получения разного исходного размера аустенитного зерна сталь в одном случае отжидали в течение 2-х минут при 1200 °C, а в другом – 1 ч при 1300 °C, получив при этом начальный размер зерна, соответственно, 20 и 300 мкм. Схема деформации для обоих состояний стали была 1150 °C(20 %) → 1100 °C(20 %) → 1060 °C(20 %) → 1030 °C(20 %), а скорость охлаждения составляла 1 °C·с⁻¹. Оказалось, что после первой деформации (см. рис. 3, 4) размер зерна для этих двух образцов отличается примерно в 3 раза. Авторы [6] использовали свою феноменологическую модель, чтобы описать полученные экспериментальные результаты, и прогноз на основе этой модели не давал такого существенного различия. Поэтому в [6] было высказано предположение, что значительно больший размер зерна после первой деформации стали с исходным размером зерна 300 мкм объясняется тем, что в процессе отжига при 1300 °C множество мелких выделений растворилось. Соответственно, при 1200 °C их осталось больше, что и привело к более сильному сдерживанию роста зерна.

Наша модель, по крайней мере, на качественном уровне позволяет проверить эту гипотезу.

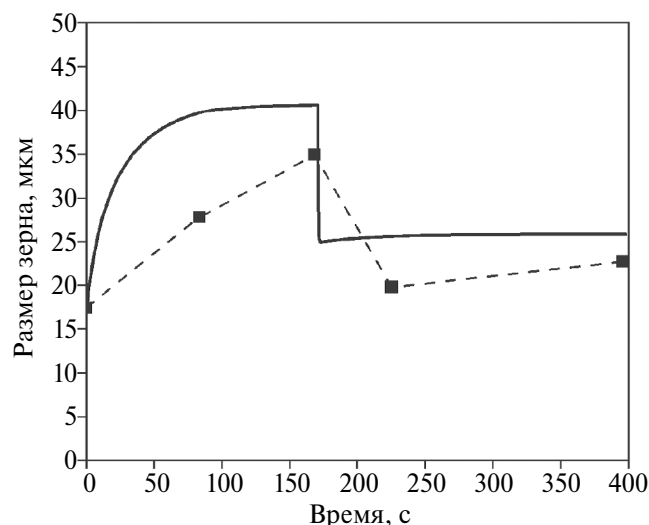


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [6] для режима деформации 20 %→10 %→30 %→10 %. Символ ■ и штриховая линия – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты моделирования.

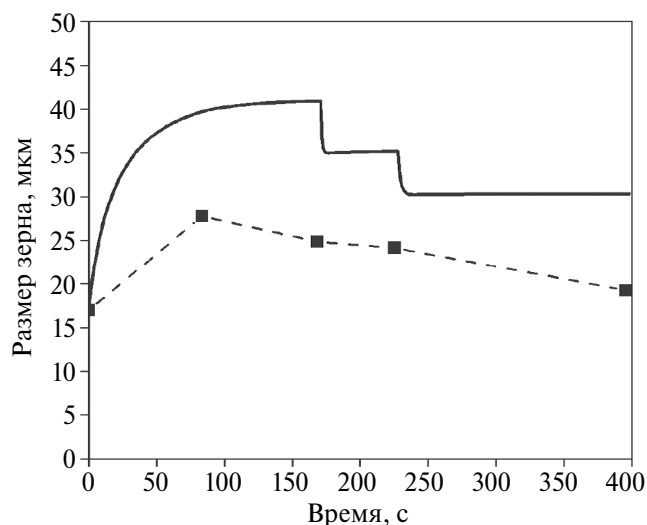


Рис. 2. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [6] для режима деформации 20 %→20 %→20 %→20 %. Символ ■ и штриховая линия – экспериментальные данные; сплошная линия – результаты моделирования.

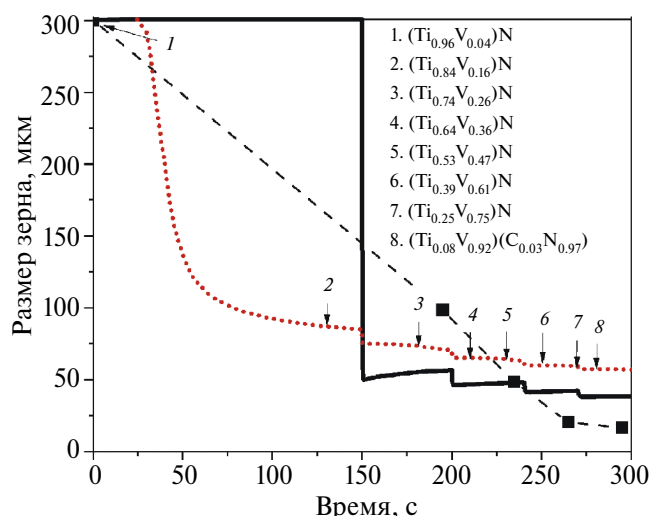


Рис. 3. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [6] для исходного размера зерна 300 мкм. Символ ■ и черная штриховая линия — экспериментальные данные; сплошная линия — результаты моделирования; пунктирная линия — размер зерна, лимитируемый выделениями. Номерами со стрелками отмечено появление выделений новых составов.

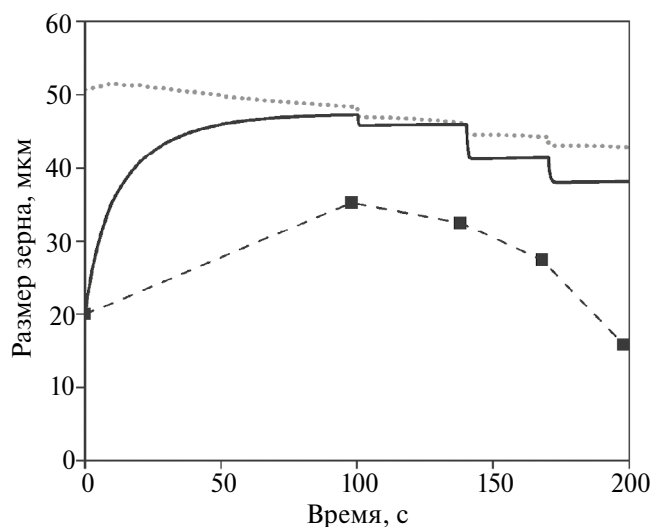


Рис. 4. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [6] для исходного размера зерна 20 мкм. Символ ■ и черная штриховая линия — экспериментальные данные; сплошная линия — результаты моделирования; пунктирная линия — размер зерна, лимитируемый выделениями.

К сожалению, состояние ансамбля выделений в [6] исследовано не было, поэтому оно было задано на основе некоторых оценок, которые изложены далее. Согласно расчетам на основе (1), а также экспериментальным данным [44, 45] зерно при таких температурах растет довольно быстро, и отжига в течение 1 ч при 1300 °С достаточно для того, чтобы оно выросло до размера, который лимитируется частицами вторых фаз. Исходя из это-

го в качестве начального состояния для ансамбля выделений было задано нормальное распределение, средний радиус частиц 69.4 нм и СКО 20 нм. Объемная доля выделений — 0.000087 — и их состав — $(\text{Ti}_{0.96}\text{V}_{0.04})\text{N}$ — соответствовали равновесным значениям при данной температуре. Аналогично тому, как это было сделано выше, учитывалось, что часть нитридов титана выделяется из жидкой фазы при рекристаллизации и далее не участвует в фазовых превращениях. Расчет показал, что для данного состава стали после кристаллизации расплава в твердом растворе остается 0.0051 мас. % Ti и 0.0115 мас. % N (за вычетом Ti и N, связанных в крупные нитриды).

Аналогично можно попытаться подобрать исходные данные, соответствующие предварительному отжигу при 1200 °С. Если следовать указанному выше предположению авторов, то после отжига при 1200 °С в стали присутствует та же фракция частиц со средним радиусом ~69.4 нм и СКО 20 нм, но дополнительно есть еще некоторая фракция дисперсных частиц, из-за которых зерно смогло дорасти лишь до 20 мкм. С учетом того, что при 1200 °С равновесная объемная доля выделений соответствует почти максимальному связыванию Ti и N — 0.000106, объемная доля дисперсных частиц должна быть около 20 %. Оказалось, что подобрать какой-то средний размер этих мелких выделений с указанными установками не представляется возможным. Однако в [6] указано, что предварительный нагрев при 1200 °С осуществлялся не в течение 1 ч (как для 1300 °С), а лишь двух минут. Зерно могло просто не успеть дорасти до своего максимального размера, лимитируемого выделениями. Поэтому исходное состояние выделений в этом случае было задано несколько произвольно: было использовано бимодальное распределение с характеристиками крупной фракции, указанными выше, и дисперсной фракции с нормальным распределением: средний радиус частиц 0 нм и СКО 2 нм. Количественная доля дисперсной моды распределения была задана 0.99987, что соответствует ~21 % ее объемной доли. Состав всех выделений — $(\text{Ti}_{0.912}\text{V}_{0.098})\text{N}$. При таких характеристиках ансамбля выделений максимальный размер зерна (согласно Зинеровской модели) составляет ~50 мкм. Поэтому надо иметь в виду, что при другом исходном состоянии результаты моделирования будут отличаться.

Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных [6] приведено на рис. 3, 4. На графиках пунктирной линией нанесен максимальный размер зерна, который может быть достигнут согласно Зинеровской модели. Кроме того, на рис. 3 в качестве иллюстрации работы алгоритма, который учитывает возмож-

ность выделения частиц новых составов, отмечено появление новых типов выделений в соответствующие моменты времени (в качестве порога “похожести” задано 20% отличие по составу от существующих). Из рис. 3 видно, что, согласно нашим расчетам, образования (и роста) частиц при охлаждении и первой деформации недостаточно, чтобы ограничить рост зерна. И хотя расчетный рост зерна происходит недостаточно быстро, чтобы достичь указанных в [6] 100 мкм, можно заключить, что высказанная в [6] гипотеза вполне может оказаться верной. То есть, большое отличие в размере зерна между образцами происходит, скорее, из-за разного состояния выделений вторых фаз, чем из-за влияния собственно исходного размера зерна на кинетику рекристаллизационных процессов.

В целом, можно заключить, что модель показывает вполне удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [6]. Особенно с учетом того, что информация об исходном состоянии образцов неполна. Отметим также, что при расчетах была задана скорость деформации $\dot{\epsilon} = 2 \text{ с}^{-1}$, хотя она не была указана в [6] для этих экспериментов (такое значение было указано в [6] для других обработок). По-видимому, авторы [6] не считают $\dot{\epsilon}$ столь важным параметром, поэтому и не приводят ее для всех своих экспериментов. Однако следует заметить, что при одних и тех же условиях прокатки (диаметр валков, линейная скорость движения листа) каждое последующее уменьшение толщины заготовки на 20% соответствует возрастанию $\dot{\epsilon}$ примерно на 10%. А это, согласно данной модели, приводит ко все большему уменьшению размера рекристаллизованного зерна.

В работе [9] исследовалось поведение стали при многопроходной деформации. Состав этой стали приведен в табл. 3, а схема деформации – в табл. 4. Перед первым проходом образцы отжигали при 1250 °C в течение 5 мин, чтобы растворились все частицы NbC.

Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены на рис. 5. Как видно, в данном случае результаты моделирования лишь качественно повторяют характер изменения размера зерна, который наблюдается в эксперименте. Количественное же согласие не вполне удовлетворительное. Так, на примере длинной междеформационной паузы после 5-го прохода, хорошо видно, что скорость роста зерна, согласно нашей модели, заметно меньше, чем это наблюдается в эксперименте. Аналогичный факт наблюдался при сравнении с результатами [46] в нашей работе по однопроводной деформации [22]. Это могло бы подтолкнуть к выводу о том, что использованное нами значение подвижности границы зерна

Таблица 3. Состав стали [9], мас. %

Al	C	Mn	Nb	P	S	Si	Ti
0.036	0.06	1.53	0.04	0.009	0.002	0.02	0.013

Таблица 4. Схема деформации [9]

№ прохода	T, °C	ε, %	ε, с ⁻¹	Время после прохода, с
1	1125	11	1.13	11.7
2	1120	11.3	1.21	18.36
3	1111	14.7	1.51	10.95
4	1105	15.2	1.95	7.17
5	1098	15.8	2.17	76.75
6	1060	15.6	2.52	7.72
7	1054	15.8	3.14	7.89
8	1045	14.5	3.26	8.28
9	1036	13.7	3.40	8.69
10	1022	12.7	3.52	—

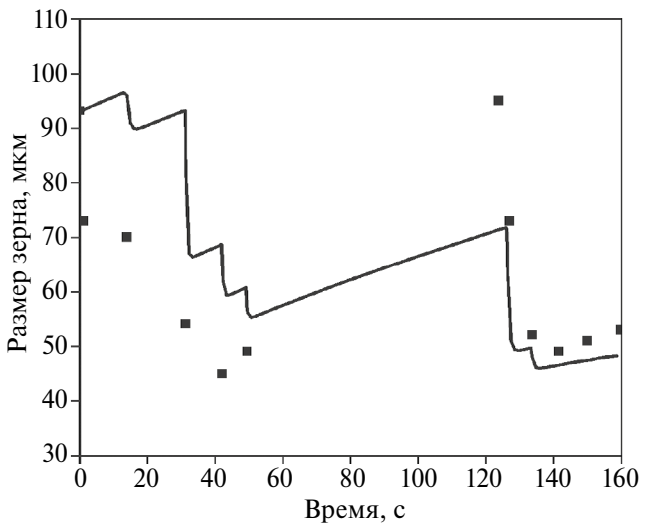


Рис. 5. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [9]. Символ ■ – экспериментальные данные, линии – результаты моделирования.

не самое надежное, и следует использовать данные других источников, либо предложить свое значение. Однако при сравнении (рис. 1, 2) с [6] расчет, наоборот, показывает большую скорость роста, чем наблюдается в эксперименте. Такие результаты могут быть связаны как с несовершенством самой модели, которая учитывает только средний размер зерна, так и с тем, что на скорость движения границы зерна могут влиять какие-то другие факторы, которые не учитываются в используемом нами подходе, как то: количество примесных атомов в твердом растворе,

ускорение самодиффузии в условиях высокой плотности дислокаций и т.п.

Можно заметить еще одно расхождение данных [9] с результатами расчетов – отсутствие измельчения зерна после первого прохода. Анализ выходных данных работы алгоритма показывает, что, согласно модели, в данном случае формально условие для наступления статической рекристаллизации (13) выполняется, однако расчетный критический размер субзерна (начиная с которого субзернам выгодно расти, трансформируясь в зерна) оказывается больше размера зерен. Так как, согласно эксперименту, измельчение все-таки происходит, можно предположить, что в данном случае либо проявляется некоторое несовершенство модели (и/или использованы не самые удачные параметры модели), либо имеют место неточности в экспериментальных данных.

Для тестирования настоящей модели были также использованы экспериментальные данные [2], где исследовалось поведение стали Fe–0.1C–1.42Mn–0.053N–0.035Nb–0.31Si (мас.%) при многопроходной деформации. Образцы деформировались за 8 проходов, начиная с 1180°C с $\dot{\varepsilon} = 2\text{ с}^{-1}$, и $\varepsilon = 20\%$ на каждом проходе, время между проходами – 30 с, скорость охлаждения $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{с}^{-1}$. Результаты моделирования и экспериментальные данные приведены на рис. 6.

Из приведенного на рис. 6 сравнения видно, что, по крайней мере, на первых проходах модель предсказывает заниженный размер зерна после рекристаллизации, по сравнению с данными [2]. Кроме того, результаты моделирования для разных исходных размеров зерна практически не от-

личаются уже после первого прохода, в то время как, согласно экспериментальным данным [2], в стали, с исходно большим зерном, после второго прохода зерно и остается заметно больше, чем в стали с исходно более мелким зерном. Хотя сами авторы отмечают, что независимо от исходного размера уже после нескольких проходов размер зерна в стали практически не отличается.

Следует отметить, что деформация в [2] выполнялась кручением, а не прокаткой, что может в какой-то мере объяснить заметное расхождение с прогнозом на основе нашей модели, так как большинство использованных нами параметров были оценены именно для прокатки. Однако, не стоит исключать и вклад некоторого несовершенства модели. Так, например, в построенной нами модели не подразумевается влияния исходного размера зерна на критический размер, и соответственно, на размер рекристаллизованного зерна.

ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущей работе [22], где мы использовали аналогичный подход для моделирования однократной деформации, была отмечена проблема с надежностью параметров модели. При уточнении этой модели и выборе параметров для расчетов в настоящей работе указанная проблема также проявилась в полной мере. В [22] и здесь мы ставили задачу только построения (и тестирования) модели. Предполагалось использовать наиболее надежные значения параметров, полученные авторами других работ. Однако оказалось, что значительную часть параметров трудно считать надежными. Проблема возникает вследствие того, что исследователи зачастую используют большое количество оптимизируемых переменных при ограниченном наборе экспериментальных данных. В итоге, как правило, оказывается, что модель хорошо описывает экспериментальные данные, но значения предложенных в различных работах параметров могут отличаться на порядки. Достаточно сказать, что в статьях, посвященных построению аналогичных моделей, можно встретить использование значения зернограницной энергии 0.5, 0.75, $\sim 1\text{ Дж/м}^2$ или же оно само тоже является оптимизируемым параметром наряду с другими. При этом зернограницная энергия является довольно важным параметром, так как критический размер зерна при рекристаллизации и скорость роста зерен, согласно используемой нами модели, прямо пропорциональны этой величине.

Можно отметить еще одно серьезное различие в подходах у разных исследователей. В одних работах, например [15–17], размер субзерна (ячейки) принимается постоянным. В других,

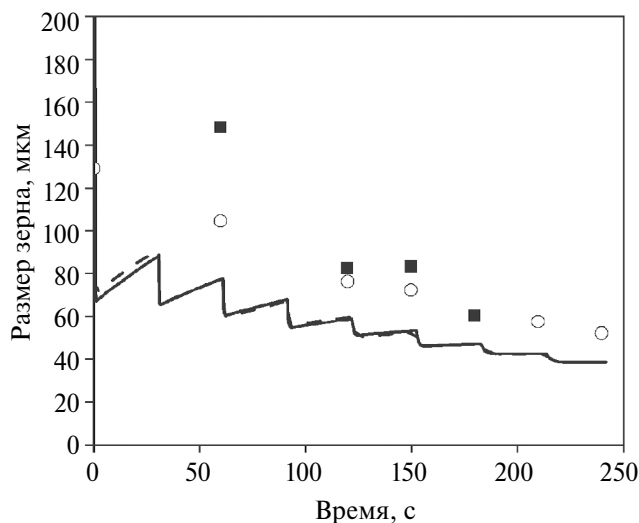


Рис. 6. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными [2]. Символ ■ – экспериментальные данные для исходного размера зерна 806 мкм, ○ – для 129 мкм; линии – результаты моделирования: сплошная – для исходного размера зерна 806 мкм, штриховая – 129 мкм.

например [19, 26], модель строится на основе так называемого принципа подобия [47], согласно которому длина свободного пробега дислокации (равная размеру ячейки) связана с плотностью дислокаций соотношением:

$$l = K / \sqrt{\rho}, \quad (23)$$

где K — параметр материала.

Понятно, что картина процессов, протекающих в моделируемом материале в двух этих случаях будет отличаться радикально. Так, согласно настоящей модели (в которой принимается, что размер субзерна постоянен), при расчетах для схем деформации, соответствующих реальным технологическим режимам промышленного производства сталей, вряд ли можно ожидать протекания динамической рекристаллизации (если использовать критерий (9)).

В то же время, очевидно, что, согласно (6), с учетом (23) в процессе деформации плотность дислокаций возрастает со все большей скоростью, до тех пор, пока будут доминировать процессы динамического возврата или не начнется (динамическая) рекристаллизация. В этом случае для типовых скоростей деформации при промышленном производстве стального проката вполне можно ожидать выполнения критерия наступления динамической рекристаллизации (9).

Все это не может не наталкивать на мысль, что значительная часть предложенных моделей (с их хорошим соответствием эксперименту) — не более, чем изошренная подгонка. Тем не менее мы не склонны настаивать на таком выводе. Возможно, что с учетом сложности и многогранности протекающих при деформации металлических сплавов процессов, построение различных моделей с оптимизационным подбором параметров — естественный путь развития материаловедения на данном этапе. И данная работа показывает, что даже с учетом отмеченных проблем и допущений вполне можно построить модель, которая дает удовлетворительное согласие с экспериментом безо всякой подгонки параметров. А это было бы гораздо труднее, если бы к настоящему времени не было выполнено значительного массива аналогичных исследований, где проверены одни параметры модели и предложены другие.

Настоящую модель можно рассматривать, как базовый вариант. При анализе накопленной в научной литературе экспериментальной информации был выявлен ряд слабых мест нашей модели, которые можно было бы учесть (и попытаться устранить) при дальнейшем ее развитии. Так, например, в предложенном здесь подходе начальный размер зерна крайне слабо влияет на размер зерна после рекристаллизации, в то время как в большинстве экспериментов это влияние гораз-

до более выражено. Кроме того, перспективным и первоочередным видится учет таких факторов как:

- влияние состава твердого раствора на энергию границы зерна;
- уменьшение подвижности границы зерна за счет сегрегации примесных атомов
- учет ускоренной диффузии по дислокациям и границам зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В парадигме минимально-возможного использования подгоночных параметров сделана попытка построения модели для прогнозирования изменения фазового состава и структурных характеристик низколегированных сталей при многопроходной горячей прокатке. Модель учитывает взаимовлияние эволюции выделений вторых фаз, плотности дислокаций и среднего размера зерна стали.

Выполнено сравнение результатов моделирования с имеющимися в литературе экспериментальными данными и показано их удовлетворительное согласие.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22–29–01106).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Siwecki T., Sandberg A., Roberts W.* Processing characteristics and properties of Ti-V-N steels / Reprint of papers on vanadium steel from the proceedings of “ASM HSLA Steels Technology and Applications Conference, Philadelphia, USA, Oct. 1983. P. 63–78.
2. *Abad R., Fernández A.I., López B., Rodríguez-Ibabe J.M.* Interaction between recrystallization and precipitation during multipass rolling in a low carbon niobium microalloyed steel // *ISIJ International*. 2001. V. 41. № 11. P. 1373–1382.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.1373>
3. *Chen S., Li L., Peng Zh., Huo X., Gao J.* Strain-induced precipitation in Ti microalloyed steel by two-stage controlled rolling process // *JMR&T*. 2020. V. 9. № 6. P. 15759–15770.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.11.040>
4. *Dutta B., Sellars C.M.* Effect of composition and process variables on Nb(C, N) precipitation in niobium microalloyed austenite // *Mater. Sci. Technol.* 1987. V. 3. № 3. P. 197–206.
<https://doi.org/10.1179/mst.1987.3.3.197>
5. *Dutta B., Valdes E., Sellars C.M.* Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C, N) in austenite // *Acta Metal. Mater.* 1992. V. 40. № 4. P. 653–662.
[https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90006-Z](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90006-Z)

6. *Siwecki T.* Modelling of microstructure evolution during recrystallization controlled rolling // *ISI International*. 1992. V. 32. № 3. P. 368–376. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.32.368>
7. *Avrami M.* Kinetics of phase change. II Transformation-time relations for random distribution of nuclei // *J. Chem. Phys.* V. 8. P. 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>
8. *Hellman P., Hillert M.* On the effect of second-phase particles on grain growth // *Scand. J. Metall.* 1975. V. 4. P. 211–219.
9. *Shen B., Zhu S.H., Zhang H.H.* Microstructure evolution in Nb–Ti micro-alloyed steel during hot compression and hot rolling simulation // *Appl. Mech. Mater.* 2013. V. 395–396. P. 342–347. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.395-396.342>
10. *Siciliano F., Jr.* Mathematical modeling of the hot strip rolling of Nb microalloyed steels / Ph.D. Thesis, McGill University, Montreal. 1999. 165 p.
11. *Dutta B., Palmiere E.J., Sellars C.M.* Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels // *Acta Materialia*. 2001. V. 49. № 5. P. 785–794. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00389-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00389-X)
12. *Sellars C.M., Palmiere E.J.* Modelling Strain Induced Precipitation of Niobium Carbonitride during Multipass Deformation of Austenite // *Mater. Sci. Forum*. 2005. V. 500–501. P. 3–14. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.3>
13. *Nagarajan V., Palmiere E.J., Sellars C.M.* New approach for modelling strain induced precipitation of Nb(C, N) in HSLA steels during multipass hot deformation in austenite // *Mater. Sci. Techn.* 2009. V. 25. № 9. P. 1168–1174. <https://doi.org/10.1179/174328409X455242>
14. *Lin X., Zou X., An D., Krakauer B.W., Zhu M.* Multi-scale modeling of microstructure evolution during multipass hot-rolling and cooling process // *Materials*. 2021. V. 14. № 11:2947. <https://doi.org/10.3390/ma14112947>
15. *Sandström R., Lagneborg R.* A model for hot working occurring by recrystallization // *Acta Metall.* 1975. V. 23. P. 387–398. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(75\)90132-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(75)90132-7)
16. *Madej L., Sitko M., Pietrzyk M.* Perceptive comparison of mean and full field dynamic recrystallization models // *Arch. Civil Mechan. Eng.* 2016. V. 16. № 4. P. 801–813. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2016.03.010>
17. *Roucoules C., Pietrzyk M., Hodgson P.D.* Analysis of work hardening and recrystallization during the hot working of steel using a statistically based internal variable model // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. V. 339. № 1–2. P. 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00120-X)
18. *Timoshenkov A., Warczok P., Albu M., Klarner J., Kozeschnik E., Bureau R., Sommitsch C.* Modelling the dynamic recrystallization in C–Mn micro-alloyed steel during thermo-mechanical treatment using cellular automata // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 24. P. 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.02.017>
19. *Buken H., Kozeschnik E.* A model for static recrystallization with simultaneous precipitation and solute drag // *Metall. Mater. Trans. A*. 2017. V. 48. P. 2812–2818. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3524-5>
20. *Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В.* Моделирование влияния горячей деформации на размер аустенитного зерна низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 6. С. 582–589. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18060078>
21. *Горбачев И.И., Пасынков А.Ю., Попов В.В.* Моделирование эволюции карбонитридных частиц сложного состава при горячей деформации низколегированной стали // *ФММ*. 2018. Т. 119. № 8. С. 817–826. <https://doi.org/10.1134/S0031918X18080021>
22. *Горбачев И.И., Корзунова Е.И., Попов В.В., Хабибуллин Д.М., Урцев Н.В.* Модель для прогнозирования размера аустенитного зерна при горячей деформации низколегированных сталей с учетом эволюции дислокационной структуры // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 12. С. 1244–1252.
23. *Ding R., Guo Z.X.* Coupled quantitative simulation of microstructural evolution and plastic flow during dynamic recrystallization // *Acta Materialia*. 2001. V. 49. № 10. P. 3163–3175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00233-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00233-6)
24. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2004. 574 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044164-1.X5000-2>
25. *Gladman T.* On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1966. V. 294. P. 298–309. <https://doi.org/10.1098/rspa.1966.0208>
26. *Estrin Y., Mecking H.* A unified phenomenological description of work hardening and creep based on one-parameter models // *Acta Metall.* 1984. V. 32. № 1. P. 57–70. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90202-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90202-5)
27. *Sandström R.* Subgrain growth occurring by boundary migration // *Acta Metal.* 1977. V. 25. № 8. P. 905–911. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(77\)90177-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90177-8)
28. *Roberts W., Ahlblom B.* A nucleation criterion for dynamic recrystallization during hot working // *Acta Metall.* 1978. V. 26. № 5. P. 801–813. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90030-5)
29. *Zener C., Hollomon J.H.* Effect of strain rate upon plastic flow of steel // *J. Appl. Phys.* 1944. V. 15. № 12. P. 22–32. <https://doi.org/10.1063/1.1707363>
30. *Zurob H.S., Y. Bréchet Y., Dunlop J.* Quantitative criterion for recrystallization nucleation in single-phase alloys: Prediction of critical strains and incubation

- times // *Acta Mater.* 2006. V. 54. № 15. P. 3983–3990.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.04.028>
31. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Моделирование эволюции выделений двух карбонитридных фаз в сталях с Nb и Ti при изотермическом отжиге // *ФММ.* 2013. Т. 114. № 9. С. 807–817.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X13090068>
 32. Popov V.V., Gorbachev I.I., Pasyнков A.Yu. Simulation of precipitates evolution in multiphase multicomponent systems with consideration of nucleation // *Philosoph. Mag.* 2016. V. 96. № 35. P. 3632–3653.
<https://doi.org/10.1080/14786435.2016.1232867>
 33. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. *Computational Thermodynamics: The Calphad Method.* Cambridge University Press: The Edinburgh Building, Cambridge CB2 8RU, UK, 2007.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
 34. Sundman B. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications // *J. Phys. Chem. Solids.* 1981. V. 42. № 4. P. 297–301.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90144-X)
 35. Горбачев И.И., Попов В.В., Пасынков А.Ю. Термодинамическое моделирование карбонитридообразования в сталях с Nb и Ti // *Физика металлов и металловедение.* 2012. Т. 113. № 7. С. 727–735.
 36. Liu W.J., Jonas J. Characterisation of critical nucleus/matrix interface: Application to Cu–Co alloys and microalloyed austenite // *Mater. Sci. Technol.* 1989. V. 5. P. 8–12.
<https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.1.8>
 37. Banerjee K., Militzer M., Perez M., Wang X. Nonisothermal austenite grain growth kinetics in a microalloyed X80 linepipe steel // *Metal. Mater. Trans. A.* 2010. V. 41A. № 12. P. 3161–3172.
<https://doi.org/10.1007/s11661-010-0376-2>
 38. Uhm S., Moon J., Lee Ch., Yoon J., Lee B. Prediction model for the austenite grain size in the coarse grained heat affected zone of Fe–C–Mn steels: Considering the effect of initial grain size on isothermal growth behavior // *ISIJ International.* 2004. V. 44. № 7. P. 1230–1237.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1230>
 39. Pietrzyk M. Through-process modelling of microstructure evolution in hot forming of steels // *J. Mater. Process. Technol.* 2002. V. 125–126. P. 53–62.
[https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00285-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00285-6)
 40. Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Met.* 1965. V. 13. P. 227–238.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90200-2)
 41. Rios P.R. Overview no. 62: A theory for grain boundary pinning by particles // *Acta Metal.* 1987. V. 35. № 12. P. 2805–2814.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90280-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90280-X)
 42. Liu W.J., Jonas J. Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite // *Metall. Trans.* 1989. V. A 20. P. 689–697.
<https://doi.org/10.1007/BF02667586>
 43. Gorbachev I., Popov V. Thermodynamic simulation of solidification of Ti-containing steels with consideration for possibility of peritectic transformation and second phase precipitation // *Metals.* 2023. V. 13. № 1. 41.
<https://doi.org/10.3390/met13010041>
 44. Maalekian M., Radis R., Militzer M., Moreau A., Poole W.J. In situ measurement and modelling of austenite grain growth in a Ti/Nb microalloyed steel // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 1015–1026.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.11.016>
 45. Khalaj G., Yoozbashizadeh H., Khodabandeh A., Tamizifar M. Austenite grain growth modelling in weld heat affected zone of Nb/Ti microalloyed linepipe Steel // *Mater. Sci. Technol.* 2014. V. 30. № 2. P. 424–433.
<https://doi.org/10.1179/1743284713Y.0000000364>
 46. Sarkar S., Moreau A., Militzer M., Poole W.J. Evolution of austenite recrystallization and grain growth using laser ultrasonics // *Metal. Mat. Trans. A.* 2008. V. 39. P. 897–907.
<https://doi.org/10.1007/s11661-007-9461-6>
 47. Kuhlmann-Wilsdorf D. A New Theory of Linear Workhardening // *Intern. J. Mater. Research.* 1962. V. 53. № 5. P. 324–325.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-1962-530510>

Simulation of the Evolution of Phase Composition and Austenite Grain Size upon Multi-Pass Hot Deformation of Low-Alloy Steels

I. I. Gorbachev^{1,*}, E. I. Korzunova¹, V. V. Popov¹, D. M. Khabibulin², N. V. Urtsev²

¹ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

² Ausferr Research and Technology Center, Magnitogorsk, 455000 Russia

*e-mail: gorbachev@imp.uran.ru

Abstract — The paper presents a model for predicting the structural characteristics and phase composition of low-alloy steels upon hot rolling in the multi-pass deformation mode. The model considers recovery, dynamic, primary, dynamic and static recrystallization of grains, and the normal grain growth, as well as nucleation (including accelerated nucleation during deformation), growth or dissolution, and

coarsening of carbonitride particles. The comparison between the calculated results and the experimental data available in the publications shows a satisfactory agreement.

Keywords: simulation, low-alloy steels, multi-pass deformation, dislocation density, grain size, recrystallization

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.633:533.15:546.78:533.924

ЛОВУШКИ ВОДОРОДА В ВОЛЬФРАМЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. А. П. Персианова^{а, *}, А. В. Голубева^а

^а НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Ак. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: Persianova_AP@nrcki.ru

Поступила в редакцию 30.08.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

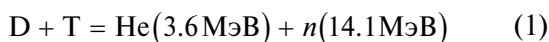
Вольфрам — на сегодняшний день наиболее перспективный обращенный к плазме материал термоядерных реакторов. Накопление радиоактивного трития в вольфраме обуславливается ловушками водорода в этом металле. Проведен анализ литературных данных, посвященных параметрам ловушек водорода в вольфраме. Результаты данного рассмотрения могут быть использованы для прогноза накопления трития в вольфрамовой облицовке термоядерных реакторов с целью обеспечения их радиационной безопасности.

Ключевые слова: водород, дейтерий, тритий, изотопы водорода, вольфрам, захват, ловушка, дефект, энергия связи, TMAP7

DOI: 10.31857/S0015323024030086, **EDN:** WTNAQI

1. ВВЕДЕНИЕ

В термоядерном реакторе (ТЯР) реакция синтеза на тяжелых изотопах водорода:



будет протекать внутри вакуумной камеры в горячей плазме, удерживаемой магнитным полем. От воздействия пристеночной плазмы стенки камеры будут защищены специальной облицовкой.

Благодаря своей тугоплавкости, популярным материалом защитной облицовки ТЯР на сегодняшний день является вольфрам. Его используют в установках JET [1], WEST [2] и реакторе ИТЭР [3]. Не исключено, что в установках следующего поколения для защиты первой стенки будет использоваться вольфрамовый войлок, смоченный литием [4].

Вольфрам — не гидридообразующий материал. В вольфраме изотопы водорода могут быть или растворены, или захвачены дефектами кристаллической структуры. В растворенном состоянии водород находится в междоузлиях кристаллической решетки. Однозначного общепринятого мнения о том, в каком виде водород растворяется в металлах, нет. В современной литературе можно встретить утверждения, что растворенный водород является атомом [5, 6], протоном [7], экранированным протоном [8]. Тот факт, что во многих металлах водород движется много быстрее, чем гелий, говорит не в пользу первого предположения. Перемещения растворенных частиц по междоузлиям под действием

градиента концентрации, температуры, механических напряжений формируют диффузионный поток водорода.

Разнообразные дефекты кристаллической структуры (например, вакансии, вакансионные кластеры, полости, дислокационные петли и др.) являются ловушками водорода в металле. Концентрации ловушек определяют, какое количество водорода может быть захвачено в материале, а энергия связи водорода с ловушкой — какую энергию нужно сообщить атому, чтобы высвободить его из ловушки данного типа.

Поскольку тритий, используемый в реакции (1), дорог и радиоактивен, количество трития, захваченного в контактирующих с ним материалах, необходимо прогнозировать и насколько возможно снижать. Этого можно достичь, если при выборе условий эксплуатации руководствоваться, в том числе, знаниями о ловушках водорода в конкретном материале.

Взаимодействие водорода с вольфрамовыми материалами для ТЯР — объект тщательного исследования в последние 20 лет. Необходимость обзора публикаций, посвященных ловушкам водорода в вольфраме, обусловлена тем, что последний масштабный обзор на эту тему был опубликован в 2001 г. [9], и за прошедшее с тех пор время по данному вопросу был накоплен обширнейший материал и опубликовано множество статей, касающихся захвата изотопов водорода в материалах на основе вольфрама. В некоторых из этих работ авторы предприни-

мают попытки идентифицировать ловушки водорода в вольфраме и определить энергии связи водорода с ловушками конкретных типов. Результаты таких исследований неоднозначны и зачастую противоречат друг другу. Причин тому много. Во-первых, микроструктура исследуемого образца существенно зависит от способа производства материала и способа подготовки конкретного образца. Кроме того, постановка экспериментов и способы обработки экспериментальных данных налагают отпечаток на получаемые результаты. Например, в [10, 11], описывая экспериментальные результаты, авторы предполагали при моделировании наличие одного типа ловушек водорода. Будут ли корректными полученные ими концентрации ловушек и энергия связи с ловушкой, если в реальности в вольфраме присутствует несколько типов ловушек с разными энергиями связи?

Цель данного обзора — систематизировать и обобщить доступные данные о параметрах ловушек водорода в вольфраме.

Авторы выражают надежду, что данный обзор будет полезен для расчетов и прогнозирования захвата водорода в вольфрамовых материалах в масштабе термоядерных установок.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ СПОСОБЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАХВАТА ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ

К наиболее распространенным способам изучения захвата изотопов водорода в материале можно отнести термодесорбционную спектроскопию, метод проницаемости, анализ методом ядерных реакций, масс-спектрометрию вторичных ионов, позитронную аннигиляционную спектроскопию. Для анализа микроструктуры широко используются различные виды микроскопии: сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

2.1. Термодесорбционная спектроскопия

Термодесорбционная спектроскопия (ТДС) — самый распространенный способ анализа захвата водорода в конструкционные материалы. Ее методология была окончательно разработана в 80-х годах прошлого века [12, 13]. В этом методе образец, насыщенный водородом, нагревают в вакуумной камере с постоянной скоростью β [K/c] и при этом регистрируют поток десорбции водорода J [частиц/(м²·с)]. Зависимость потока десорбции от температуры образца (или от времени нагрева) называют термодесорбционным спектром (ТДС-спектр), см. рис. 1.

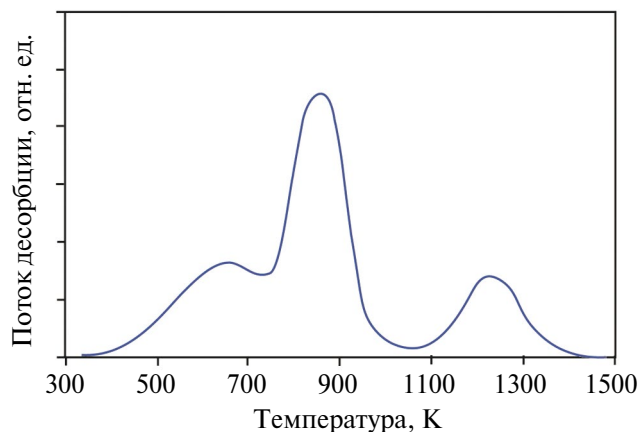


Рис. 1. Типичный вид ТДС-спектра выхода дейтерия из поликристаллического вольфрама.

Интегрирование ТДС-спектра дает полное количество водорода, высвободившееся из образца при прогреве. Как правило, на спектре можно выделить несколько пиков. Чаще всего при анализе полагают, что каждый пик связан с захватом водорода в ловушки определенного типа, но иногда пики могут возникать из-за неравномерного распределения водорода по толщине образца. В качестве ловушек могут выступать дефекты микроструктуры, атомы примесей, оксидные пленки [14].

Несмотря на простоту метода, результаты термодесорбционной спектроскопии трудно интерпретировать однозначно. Это связано как с приборной, так и с методологической составляющей. На вид ТДС-спектра может влиять множество факторов, связанных с используемой аппаратурой [15]: характеристики масс-спектрометра и способ его калибровки, уровень вакуума (в первую очередь, количество воды и водорода в составе остаточного газа), выделение водорода в камере в процессе ТДС не только из образца, но из окружающих конструкций, неравномерность прогрева образца. Чтобы анализировать выделение конкретного изотопа водорода, необходимо учитывать, что изотопы могут выделяться в составе различных молекул, например, дейтерий — в составе молекул HD и D₂, в составе воды (HDO, D₂O) и ряда углеводородов (в первую очередь CD₄). Больше информации предоставляют серии ТДС-экспериментов, в которых варьируется один параметр, например, начальная температура нагрева [16]. Методика подготовки образца к эксперименту и предыстория конкретного образца влияют на микроструктуру и поэтому также влияют на термодесорбционный спектр, что особенно видно, если образец многократно используется в измерениях, подвергаясь облучению плазмой и прогреву [17].

2.2. Метод проницаемости

В методе проницаемости (МП) между камерой высокого давления (заполняемой водородом) и камерой низкого давления (предварительно откачанной) находится нагреваемая мембрана. Через мембрану водород начинает проникать из камеры высокого давления в камеру низкого давления; измеряя изменение давления во второй камере, можно найти поступающее в нее количество водорода. Зная зависимость количества водорода в камере от времени и подключая математический анализ, можно определить коэффициент диффузии водорода в мембране [18]. Таким образом находят коэффициенты диффузии водорода при разных температурах, при этом на полученное значение коэффициента диффузии будут влиять ловушки, присутствующие в образце, так как они “задерживают” диффузию водорода в металле. Это влияние исчезает при повышенных температурах (от 1200 К [19]), когда весь водород в вольфраме обладает достаточной энергией для мгновенного высвобождения из ловушки и дальнейшей диффузии по кристаллической решетке металла.

2.3. Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (также вторично-ионная масс-спектрометрия, ВИМС) — широко распространенный и эффективный метод анализа поверхности [20]. Его принцип основан на распылении поверхности образца пучком ионов высокой энергии и детектировании вторичных ионов из распыляемого слоя. Данный метод позволяет получать информацию о составе материала, строить двухмерные и трехмерные изображения приповерхностного слоя. Послойное разрешение метода может достигать 0.3 нм (монослой атомов), поверхностное — до 50 нм (эта величина определяется шириной пучка ионов). К недостаткам метода можно отнести разрушение образца в процессе анализа, ограниченную глубину (до десятков мкм). Метод ВИМС часто применяется для исследования обращенных к плазме материалов [21, 22], в том числе элементов облицовки токамаков после экспериментальной кампании [23, 24, 25].

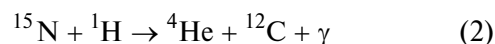
С помощью метода ВИМС можно изучать проникновение изотопов водорода в образец: определять глубину внедрения, профиль концентрации водорода по толщине. Профиль концентрации дается или в относительных единицах, например, [число событий/сек], или в единицах концентрации водорода в зависимости от толщины. Чувствительность метода по водороду может достигать 0.1 ат. % [26]. Повысить чувствительность далее невозможно

прежде всего, из-за наличия остаточного водорода в камере и конечной чувствительности масс-спектрометров.

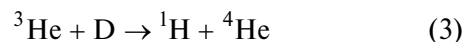
2.4. Метод ядерных реакций

При исследованиях методом ядерных реакций (МЯР) образец облучают легкими ионами высоких энергий (порядка нескольких МэВ), вступающими в ядерную реакцию с атомами водорода в мишени. Для МЯР необходим ускоритель ионов высоких энергий.

Регистрируя спектр продуктов ядерной реакции, можно судить о количестве водорода в образце и его распределении по глубине. Выход реакции будет пропорционален сечению ядерной реакции (уникальному для каждой пары ядер), числу падающих ионов и количеству водорода в мишени. МЯР позволяет детектировать изотопы водорода, проводить количественный анализ их содержания в образце [27]. Для исследования содержания изотопов водорода в вольфраме в основном применяются две ядерные реакции:



для анализа содержания протия и



для дейтерия. Для преобразования энергетического спектра вылетевших частиц в распределение исследуемых атомов по глубине образца разработаны специальные программные коды, например, SIMNRA [28], которые содержат в себе большой набор экспериментально полученных сечений ядерных реакций.

Определяя концентрацию дейтерия с помощью реакции (3), анализируют энергетический спектр как ^4He , так и ^1H [29]. Для исследования приповерхностной области образца на глубине < 1 мкм исследуют спектр ^4He . Это связано с тем, что более тяжелые ионы обладают большими средними потерями энергии на единицу длины пробега в материале, поэтому разрешающая способность спектра альфа-частиц выше — до 0.01 мкм [30]. Чтобы определить содержание дейтерия на большей глубине, измеряют выход протонов при нескольких энергиях падающего пучка.

Интегрирование концентрационного профиля по толщине мишени позволяет найти полное содержание водорода в приповерхностном слое. Чувствительность метода по водороду составляет 10^{-4} ат. % [27]. Максимальная глубина анализа для данного метода зависит от энергии пучка ионов и от исследуемого материала — чем выше его тормозная способность, тем меньшая глубина доступна для изучения. Так, при энер-

гии пучка до 4 МэВ для карбида бора BC_4 максимальная глубина составляет 50 мкм, а разрешение по глубине — 2 мкм [31]; при этой же энергии пучка для вольфрама максимальная глубина исследования материала составляет около 7 мкм с разрешением по глубине 0.3 мкм. Пучок ионов 3He с энергией 4.5 МэВ дает информацию о вольфрамовом образце на глубине до 8 мкм, пучок с энергией 6 МэВ — уже до 12 мкм [32]. Однако следует учитывать, что слишком большая энергия падающих ионов приводит к смещению узлов кристаллической решетки в облучаемой мишени [33].

МЯР успешно применяется в исследовании захвата водорода в радиационно-поврежденный вольфрам [34], имплантированного в вольфрам гелия [35], эффекта изотопного обмена [36, 37].

2.5. Позитронная спектроскопия

Позитронная аннигиляционная спектроскопия (ПАС) — уникальный высокочувствительный инструмент для исследования дефектов в материале на атомарном уровне. В этом методе образец облучают позитронами высоких энергий. Позитрон может захватываться в дефекты кристаллической решетки материала, и его время жизни в образце при наличии в нем дефектов выше, чем время жизни в бездефектном материале (различие до пяти раз) [38]. Когда позитрон, проникая в образец, взаимодействует с электроном, они аннигилируют, испуская два фотона в противоположных направлениях. С помощью специальных детекторов можно зафиксировать время жизни позитрона, энергию фотонов и угол их разлета. Чаще всего в исследованиях используют время жизни позитрона и/или энергию фотонов [39].

Позитронная спектроскопия позволяет определять размер дефектов в материале, их концентрацию (с точностью до 10^{-7} ат. долей [40]) и тип (смещения, моновакансии, вакансионные кластеры с числом вакансий от 50 до 100 [41]). Данный метод является неразрушающим, а его точность на атомарном уровне позволяет исследовать начальные этапы образования дефектов и их дальнейшее развитие. Глубина проникновения позитронов — от 1 ангстрема до 1 см, определяемые размеры дефектов — от 0.1 до 1–2 нм [42].

Позитронная спектроскопия широко применяется в исследовании точечных дефектов радиационно-поврежденного вольфрама как детектированием энергии фотонов [43, 44, 45], так и временем жизни позитрона [46, 47]. Методом позитронной спектроскопии также изучают температуры отжига различных дефектов в вольфраме [38, 48].

2.6. Микроскопия

Микроскопия — важнейший способ исследования морфологии поверхности и дефектов в объеме металла. Дефекты микроструктуры, наблюдаемые с помощью микроскопии (полости, трещины, примеси, блистеры), могут служить ловушками изотопов водорода.

Один из основных инструментов исследования микроструктуры металлов — сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), принцип действия которой основан на регистрации и анализе ответных сигналов (вторичные электроны, Оже-электроны, обратно-отраженные электроны, рентгеновское излучение и др.) при облучении образца сфокусированным пучком электронов [49]. Измерения проводятся в вакууме. Пространственное разрешение СЭМ гораздо лучше, чем у самых точных оптических микроскопов (2–10 нм в сравнении с 140 нм) [50]. Метод широко используют для анализа рельефа поверхности и поперечных сечений образцов. На СЭМ-изображениях можно увидеть границы зерен вольфрама [51], структуру напыленного вольфрамового покрытия [52]. С помощью СЭМ-изображений получают информацию о плотности трещин и пор в образцах [53], об их геометрических размерах [54].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) — широко применяемый метод изучения структуры металлов. В ПЭМ ультратонкий образец толщиной ~ 0.1 мкм [55] просвечивается пучком электронов, которые после прохождения через мишень фокусируются на регистрирующей поверхности, чувствительной к электронному излучению. Принцип получения изображения заключается в том, что поглощение электронов в материале неоднородно, если неоднородна микроструктура. Необходимость подготовки таких тонких образцов является некоторой сложностью данного метода; так же, как и СЭМ, ПЭМ может работать только с использованием вакуума. Однако этот метод отличается рекордными увеличением — в 10^6 раз — и разрешением — до 0.5 нм [56]. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет детектировать в вольфраме такие ловушки водорода, как вакансионные поры и дислокационные петли [57], находить поверхностную концентрацию дефектов [58, 59].

Подведем итог. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, а также позитронная аннигиляционная спектроскопия используются для исследования дефектов в вольфраме, которые могут выступать в качестве ловушек атомов водорода (дефекты размером больше 1 нм обнаруживаются методами сканирующей

и просвечивающей микроскопии, меньше 1 нм — позитронно-аннигиляционной спектроскопии). Количественно захват водорода в ловушки изучают с помощью термодесорбционной спектроскопии, вторичной ионной масс-спектрометрии и метода ядерных реакций. ВИМС и метод ядерных реакций используют для определения профиля захваченного водорода у поверхности образца вольфрама (при этом метод ядерных реакций имеет большую точность, чем ВИМС), а ТДС — для исследования захвата водорода по всей толщине образца.

3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И СУЩЕСТВУЮЩИЕ КОДЫ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗАХВАТА ВОДОРОДА В ЛОВУШКИ В МЕТАЛЛАХ

3.1. Математическая модель

Подход к описанию процесса захвата водорода в ловушки может быть микроскопическим и макроскопическим [60]. В микроскопическом подходе методами молекулярной динамики и теории функционала плотности моделируется взаимодействие атомов водорода с кристаллической решеткой вольфрама в масштабе нескольких кристаллических ячеек за времена порядка пико- или наносекунд. Такие расчеты позволяют находить энергии связи атома водорода с дефектом кристаллической решетки, но они не дают возможности рассмотреть весь процесс диффузии и захвата водорода в масштабах реального эксперимента. В макроскопическом подходе предполагается, что большинство процессов протекает со скоростями, имеющими аррениусовскую температурную зависимость. К этому подходу относят моделирование методом Монте-Карло (а именно object kinetic Monte-Carlo model) и моделирование с помощью системы кинетических уравнений. Моделирование методом Монте-Карло применяется для изучения поведения водорода в металлах [61, 62], однако он работает на масштабах порядка микрометров и используется в основном для исследования эволюции различных типов дефектов кристаллической решетки. Современные вычислительные мощности не позволяют применить этот метод для моделирования транспорта водорода в масштабах конкретной установки [63]. При использовании системы кинетических уравнений рассматриваются уже не отдельные объекты, а их плотность или концентрация. Это дает возможность решать задачи в пространственных масштабах, сопоставимых с толщиной образцов, а во временных масштабах использовать часы или дни, моделируя все этапы эксперимента по захвату и десорбции водо-

рода и получая полную картину его накопления и высвобождения. Далее в нашем обзоре основное внимание будет уделено системам кинетических уравнений, так как большинство исследователей моделирует с использованием именно систем кинетических уравнений, что позволяет путем сопоставления экспериментальных результатов и результатов моделирования извлечь ряд параметров взаимодействия водорода с металлом.

Для упрощения процесса моделирования ловушки в материале принято рассматривать как узлы, аналогичные узлам в кристаллической решетке атомов металла. Они не имеют геометрической формы, отражающей форму реальных ловушек. Такие узлы-ловушки характеризуются энергией связи с атомом водорода и концентрацией ([число узлов/м³] или [ат. доли]) в образце, при этом концентрация ловушек может быть неравномерной по толщине.

Обычно для описания процесса диффузии водорода в металле и его захвата в ловушки используется следующая одномерная система уравнений [64], впервые предложенная Макнэббом и Фостером в 1963 году:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D(T(t)) \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - \sum_{i=1}^k \frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} + G(x,t); \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{tr}^i(x,t)}{\partial t} = \frac{D(T(t))}{\lambda^2} C(x,t) \times \frac{N_i(x,t) - \sum_{i=1}^k C_{tr}^i(x,t)}{N} - \alpha_{dt}^i \cdot C_{tr}^i(x,t), \quad (5)$$

где $C(x, t)$ — концентрация растворенного в образце водорода, $C_{tr}^i(x, t)$ — концентрация водорода, захваченного в i -ю ловушку, N_i — концентрация i -й ловушки, $G(x, t)$ — внутренний источник водорода (обычно связан с внедрением ионов водорода),

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (6)$$

— коэффициент диффузии водорода в данном материале, λ — постоянная кристаллической решетки материала, k — постоянная Больцмана,

$$\alpha_{dt}^i = \nu_{dt}^i \cdot \exp\left(-\frac{E_{dt}^i}{kT}\right), \quad (7)$$

— скорость выхода атома водорода из i -й ловушки, ν_{dt}^i — частота колебаний водорода в i -й ловушке, E_{dt}^i — энергия выхода из i -й ловушки.

Для этого подхода используется следующее граничное условие, связывающее между собой поток десорбции водорода J_{H_2} и поток диффузии через коэффициент рекомбинации K_r :

$$J_{H_2} = -D \frac{\partial C(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} = K_r \cdot C(0)^2, \quad (8)$$

где $C(0)$ — объемная концентрация растворенного водорода у поверхности образца. Подход, при котором поток диффузии атомов водорода из объема образца приравнивается к потоку десорбции молекул водорода с поверхности, справедлив для большинства задач [65].

Как правило, в математических моделях делается два основных допущения: во-первых, предполагается, что в одну ловушку захватывается только один атом водорода. Во-вторых, ловушки считаются статичными, то есть они не меняют своего положения и их число остается постоянным в течение всего выбранного отрезка времени. Расчеты с такими допущениями проще всего реализовать.

3.2. Численные подходы

Множество кодов было разработано для исследования поведения водорода в обращенных к плазме материалах. Самым распространенным остается одномерный код TMAP — Tritium Migration Analysis Program, его последняя версия — TMAP7 [66]. В его основе лежит решение одномерной системы уравнений (4)–(5). TMAP7 позволяет проводить моделирование с тремя типами стационарных ловушек в любых металлах, причем в моделировании могут быть задействованы не только атомы и гомоядерные молекулы, но и гетероядерные молекулы. В большинстве публикаций, где моделировалось взаимодействие водорода с вольфрамом, использовали код TMAP7. Ограничения кода TMAP — три типа ловушек, стационарность ловушек, захват в одну ловушку одного атома водорода, а также ограниченный набор граничных условий — не позволяют моделировать в TMAP7 весь спектр физических явлений, наблюдаемых при захвате водорода в металлы. Поэтому некоторые исследователи предпринимали попытки увеличить доступное количество ловушек в TMAP7 [67, 68]. Некоторые коллективы авторов разрабатывают свои собственные программные коды, внося в ядро базовых уравнений то, чего им не хватает в коде TMAP7.

Коды DIFTRAP [69], Гутерла и др. [70] и HИDT [71] (Hydrogen Isotope Diffusion and Trapping) построены на тех же принципах, что и TMAP7, но количество ловушек в DIFTRAP

и у Гутерла не ограничено, а в коде HИDT профиль радиационных повреждений зависит от координаты и от времени. Те же особенности, а также модель поверхности Пика—Сонненберга [72] присутствуют в моделировании Огородниковой [73]. В работе Ху и Хасанена [74] процесс диффузии обуславливается градиентом температуры и давления, а система дифференциальных уравнений решается с помощью математического пакета SUNDIALS [75]. У Альгрена и др. в модели большее внимание уделено развитию и исчезновению разных типов дефектов (“стоков”) в вольфраме: они рассматривают сферические стоки (точечные дефекты и кластеры), линейные стоки (дислокации) и плоские стоки (границы зерен) [76]. В работе Григорьевой и др. [77] система уравнений строится вокруг захвата водорода в пучки на поверхности и в границы зерен металла (с учетом их геометрических размеров) при высокой температуре и плотности потока плазмы.

Код HИPC — Hydrogen Isotope Inventory Processes Code — позволяет проводить расчет транспорта водорода в вольфраме и бериллии [78, 79]. Решая одномерную систему уравнений, он дает возможность включить в расчет два типа ловушек (связанных с внутренними дефектами и создаваемыми зависящим от координаты и времени радиационным повреждением), а также пористый материал (например, соосаженный слой) на поверхности основного металла.

Подход CRDS — Coupled Reaction-Diffusion Systems — изначально был предназначен для бериллии [80], но затем был модифицирован под вольфрам [81, 82]. В нем система одномерных уравнений решается с помощью среды для решения алгебраических уравнений Wolfram Mathematica. Особенностью подхода CRDS является то, что в нем процессы диффузии и захвата водорода в ловушку рассматриваются как локальные реакции между компонентами — изотопом водорода, ловушкой водорода и захваченным в ловушку водородом — протекающие с определенной скоростью. Этот подход делает расчеты с CRDS очень гибкими, в них можно встраивать любые необходимые компоненты и реакции [83].

Классическая система одномерных уравнений также лежит в основе кода MHIMS — Migration of Hydrogen Isotopes in Materials [84]. В отличие от TMAP7, в MHIMS типов ловушек может быть больше трех, а число ловушек зависит от времени. Код продолжил свое развитие — в него был добавлен расчет захвата нескольких изотопов водорода в вакансию [85] (версия MHIMS-R(eservoir)), более корректно учтено взаимодействие водорода с поверхностью [86], добавлен профиль радиационных повреждений материала и выход на насыщение содержания водорода

да [87]. На основе кода MHIMS был разработан код FESTIM – Finite Element Simulation of Tritium in Materials – который позволяет проводить 1D-, 2D- и 3D-моделирование транспорта изотопов водорода [88]. Бенаннун и др. недавно представили аналогичный код [89], в котором можно проводить трехмерные расчеты, реализованные в программном обеспечении Abaqus FE [90].

Код TESSIM [91] представляет собой систему вышеописанных одномерных уравнений на базе Wolfram Mathematica, что делает его весьма гибким к вносимым изменениям без потери производительности [92]. TESSIM отличается от TMAP7 неограниченным числом типов ловушек и возможностью задать зависимость профиля от времени. Как и MHIMS, код TESSIM позволяет рассчитывать захват нескольких изотопов водорода в одну вакансию [93], затем в него была встроена модель поверхности Пика–Сонненберга [94].

Упрощенные математические модели дают не самый точный результат, но попытка учесть все известные особенности захвата водорода в металл или провести двумерное либо трехмерное моделирование может привести к большим временным затратам и необходимости задействовать серьезные вычислительные мощности.

4. ДОСТУПНЫЕ ДАННЫЕ О ЛОВУШКАХ ВОДОРОДА В МАТЕРИАЛАХ

Энергия выхода атома водорода из ловушки определяется как $E_{dt} = E_b + E_D$, где E_b – энергия связи с ловушкой, E_D – энергия активации диффузии атома водорода в металле. В литературе чаще используют термин “энергия связи водорода с ловушкой”, имея в виду не E_b , а E_{dt} . В данном обзоре встречаются словосочетания как “энергия связи водорода с ловушкой”, так и “энергия выхода водорода из ловушки”, и под ними везде мы подразумеваем именно E_{dt} .

4.1. Способы нахождения энергии связи водорода с ловушкой

Существует два основных способа нахождения энергии связи изотопов водорода с ловушками: экспериментальный и численный. В экспериментальном способе (метод Киссинджера [95, 96]) ТДС-спектры одинаковых образцов, содержащих одинаковое количество водорода, регистрируют при нескольких скоростях нагрева. Связь между энергией выхода из ловушки и температурой, соответствующей пику в ТДС-спектре, имеет вид:

$$-\ln(\beta) + 2\ln(T_{\max}) = E_{dt} \cdot \frac{1}{T_{\max}} - \ln\left(\frac{v_{dt}}{E_{dt}}\right), \quad (9)$$

где β – скорость нагрева образца, $T_{\max}$ – температура, соответствующая максимуму потока десорбции, E_{dt} – энергия выхода из ловушки, v_{dt} – частота колебаний атома водорода.

Нагревая образец с разными скоростями β , можно получить линейную зависимость $-\ln(\beta) + 2\ln(T_{\max})$ от $1/T_{\max}$, у которой угол наклона будет соответствовать энергии E_{dt} . При этом важно, чтобы термодесорбционный пик был хорошо разрешим и не сливался с другими пиками.

Границы применимости метода Киссинджера определяются состоянием поверхности во время эксперимента по термодесорбционной спектроскопии – процесс рекомбинации водорода на поверхности должен быть очень быстрым, чтобы он не успел повлиять на форму и положение пиков ТДС-спектров. Это ограничение метода исследовалось в работах [97, 98] в предположении бесконечно большой скорости рекомбинации, а в работе [99] – с учетом конечной скорости рекомбинации. Трудности в использовании метода Киссинджера также связаны с подготовкой для эксперимента полностью идентичных образцов, одинаково изготовленных и одинаково насыщенных водородом.

Численный способ нахождения энергии связи водорода с ловушками из экспериментов по методу термодесорбционной спектроскопии подразумевает моделирование и подгонку с помощью программного кода экспериментально полученного ТДС-спектра. Варьируя задаваемые в коде энергии связи и концентрации ловушек различных типов в образце, можно добиться максимального совпадения “подгоночного” спектра с экспериментальным. При этом предполагается, что набор энергий связи и концентраций, при которых достигается наилучший результат, наиболее близок к реальному.

У численного подхода к определению энергии связи по подгонке ТДС-спектров есть несколько недостатков. Во-первых, результат расчетов будет зависеть от заданных при моделировании коэффициентов диффузии и рекомбинации, частоты столкновений, профиля ловушек в материале и т.д., которые, как правило, берутся из литературных источников других исследователей, причем данные разных авторов по одному параметру могут не совпадать между собой. Во-вторых, обилие свободных параметров приводит к возможности получить не одно, а несколько решений, которые хорошо опишут ТДС-спектр, но при этом в своей основе будут иметь разные значения энергий связи водорода с ловушками. В-третьих, используемые для моделирования коды могут базироваться на упрощенной математической модели, например, на допущении о стационарности ловушек, связанных с радиационными дефекта-

ми, тогда как в реальности профиль таких ловушек меняется со временем. Поэтому к результатам, полученным из численного моделирования, следует относиться с осторожностью.

Энергию связи водорода с ловушкой E_b можно оценить по методу проницаемости (п. 2.2). Если в исследуемой мембране существуют ловушки водорода, вводят понятие эффективного коэффициента диффузии D_{eff} [100]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{N_t}{N_w} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right)}, \quad (10)$$

где $D = D_0 \cdot \exp(-E_D/kT)$ – коэффициент диффузии водорода, N_t – число узлов ловушек в объеме мембраны, N_w – число атомов металла в объеме мембраны, $E_b = E_{dt} - E_D$ – энергия связи водорода с ловушкой, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Зная коэффициент диффузии водорода в высокотемпературной области, где ловушки перестают влиять на захват водорода, можно построить аппроксимационную кривую по нескольким рассчитанным из эксперимента значениям D_{eff} , подобрав наиболее подходящие значения N_t и энергии связи водорода с ловушками E_b . Данный способ не учитывает, что в материале может быть несколько типов ловушек с разными энергиями связи и концентрациями, поэтому полученные таким образом энергия связи и концентрация представляют собой некое усредненное значение по разным типам ловушек водорода в образце.

4.2. Обзор данных по параметрам ловушек водорода в вольфраме

В этом разделе собрана информация по энергиям связи изотопов водорода с ловушками в вольфраме, определенным на основе экспериментальных данных. Здесь не рассматриваются энергии связи, рассчитанные методами молекулярной динамики или теории функционала плотности. Основным критерием для отбора было понятное, полное, однозначное описание эксперимента и методики нахождения энергии связи водорода с ловушкой. При выборе статей, включаемых в обзор, авторы стремились охватить максимально широкий диапазон условий эксперимента, его методик и существующих подходов к описанию и моделированию захвата водорода в дефекты в вольфраме.

У водорода есть три изотопа: протий, дейтерий и тритий с атомными массами 1, 2 и 3 а. е. м. Для термоядерной и гибридной энергетики необходимо знать параметры захвата и проникновения трития сквозь материалы. Однако, так как тритий радиоактивен и дорог, эксперименты с ним

сложны. В рамках классической теории диффузии предполагается, что отношение коэффициентов диффузии двух изотопов равно обратному соотношению корня из их масс, и, зная коэффициент диффузии протия или дейтерия в материале, можно легко оценить коэффициент диффузии трития в том же материале [101].

В табл. 1 сведены условия экспериментов и полученные на их основании значения энергий связи водорода с ловушкой. Рассмотренные эксперименты делятся на две группы:

1) вольфрамовые образцы не были повреждены облучением ионами высоких энергий;

2) вольфрам был предварительно облучен ионами высоких энергий с целью создания дефектов смещения.

В каждой из этих двух групп статьи скомпонованы по способу ввода водорода в вольфрам: выдержка в газе, атомарный пучок, ионный пучок, плазменное облучение. Порядок статей в табл. 1 имеет следующую структуру:

1. Неповрежденные образцы
 - 1.1. Выдержка в газообразном водороде [102, 103, 104];
 - 1.2. Ввод водорода путем облучения ионным пучком;
 - 1.2.1. В монокристаллический вольфрам (моно-W) [105, 106];
 - 1.2.2. В поликристаллический вольфрам (поли-W) [53, 107, 108, 109, 110];
 - 1.3. Ввод водорода плазменным облучением [32, 104, 110, 111].
2. Поврежденные облучением образцы
 - 2.1. Облучение легкими ионами;
 - 2.1.1. D^+ [96, 112, 113];
 - 2.1.2. He^+ , Ar^+ и др. [114, 115];
 - 2.2. Облучение нейтронами [10, 11, 116, 117];
 - 2.3. Облучение тяжелыми ионами (Fe^+ , W^+ и др.);
 - 2.3.1. Выдержка в газообразном водороде [11];
 - 2.3.2. Облучение атомарным пучком водорода [69, 118, 119];
 - 2.3.3. Ввод водорода с помощью ионного пучка [120, 121];
 - 2.3.4. Ввод водорода плазменным облучением [121, 122, 123].

Подготовка вольфрамовых образцов к эксперименту, как правило, состоит из этапов полировки, очистки поверхности, прогрева в вакуумной камере. Если специальная подготовка образцов исследователями не проводилась, в табл. 1 это будет указано.

Следует иметь в виду, что в некоторых работах число типов ловушек, выделенных исследователями для обработки экспериментальных данных, может быть меньше числа наблюдаемых ими пиков на ТДС-спектре.

Таблица 1. Эксперименты, на основании которых определяли энергии связи водорода с ловушками в вольфраме

[Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[102], 2014 Liu	поли-W 99,95 %	6 ч, 953 К	Нет	Г: D ₂ , 850–950 К	МП, ТДС	ч	1.70 эВ: вакансионные кластеры, поры
[103], 2021 Ye	поли-W 99,95 %	1 ч, 1273 К	Нет	Г: T ₂ , 4 ч, 100 кПа, 773 К	ТДС in situ, ПАС	Э, 0.05– 0.33 К/с	2.18 ± 0.02 эВ: вакансионные кластеры
[104], 2020 Ye	поли-W >99,95 %	1 ч, 1273 К	Нет	1) Г: D ₂ , 4 ч, 500 кПа, 773 К 2) П: 35 эВ, 3.8 · 10 ²⁴ D/м ² , 2.1 · 10 ²¹ D/(м ² · с), 393 К	ТДС, СЭМ	Э, 0.083– 0.33 К/с	1.04 ± 0.05 эВ (П): вакансии 2.17 ± 0.22 эВ (Г): вакансионные кластеры, пустоты
[105], 2008 Poon	моно-W 99,9 %	30 мин, 1775 К	Нет	И: 500 эВ, 10 ²² –10 ²⁴ D/м ² , (0.5–1) · 10 ²⁰ D/(м ² · с), 300, 500 К	ТДС, ВИМС	ч	0.65 эВ [124]: 2.5 · 10 ^{–2} ат. %, дислокации 1.34 ± 0.03 эВ: 1-й атом в вакансии 1.07 ± 0.03 эВ: 2-й атом в вакансии 2.1 ± 0.05 эВ (500 К): атом водорода на стенках пустот
[106], 2012 Roszell	моно-W 99,98 %	2 ч, 1500 К	Нет	И: 500 эВ, 3 · 10 ²³ D/м ² , 3 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 300, 500 К	ТДС	ч	1.0 эВ: 2-й атом в вакансии 1.3 эВ: 1-й атом в вакансии 2.1 эВ: нано-пузыри
[107], 1992 Anderl	поли-W* 99,95 %	Без отжига; 1 ч, 1273 К; 1 ч, 1673 К	Нет	И: 1 кэВ, 5 · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 730 К	МП	ч	1.56 эВ (без отжига): 6.9 · 10 ^{–3} ат. %; Н–Н в узле ловушки 1.42 эВ (1273 К): 2.6 · 10 ^{–3} ат. %; Н–Н в узле ловушки 1.34 эВ (1673 К): 1.3 · 10 ^{–3} ат. %; Н–Н в узле ловушки
[108], 2008 Ogorodnikov	поли-W 99,99 %	3 ч, 1573 К	Нет	И: 200 эВ и 3 кэВ, 10 ²¹ –5 · 10 ²⁴ D/м ² , (2.5–9) · 10 ¹⁹ D/(м ² · с), 300–400 К	ТДС in situ, СЭМ	ч	0.85 эВ: дислокации, границы зерен 1.45 эВ: вакансии, водород в молекулярном виде
[53], 2011 Gasparyan	поли-W 99,97 %	10 ч, 900 К	Нет	И: 600 эВ, 10 ¹⁷ –10 ¹⁸ D/(м ² · с), 820–920 К	МП, СЭМ	ч	2.05 ± 0.15 эВ: ~10 ^{–3} ат. %; трещины, поры
[109], 2001 Nakamura	поли-W* >99,5 %	Без отжига	Нет	И: 1 кэВ/D ⁺ , 9 · 10 ¹⁸ D/(м ² · с), 512–647 К	МП	ч	0.9 эВ: 4 · 10 ^{–3} ат. %

Таблица 1. Продолжение

[Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[110], 2011 Ogorodnikov	Вольфрамовые покрытия	Без отжига	Нет	1) И: 200 эВ/D , $(2-3) \cdot 10^{19} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$ 2) П: $20-200 \text{ эВ}$, $10^{20} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$ $320-650 \text{ К}$, $10^{23}-2 \cdot 10^{25} \text{ D/m}^2$	ТДС, МЯР, СЭМ	ч	0.85 эВ: дислокации, границы зерен 1.45 эВ: вакансии 1.85 эВ: вакансионные кластеры, поры
[111], 2020 Liu	поли-W 99.95 %	1 ч, 1973 К	Нет	П: 40 эВ, $3.2 \cdot 10^{26}-10^{28} \text{ D/m}^2$, $4.4 \cdot 10^{22} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$, 500 К	ТДС, МЯР, ПАС, СЭМ, ПЭМ	ч	1.10 эВ: дислокации 1.35 эВ: вакансии
[32], 2012 Manhard	поли-W 99.97 %	1 ч, 1200 К	Нет	П: 38 эВ/D^+ , $6 \cdot 10^{24} \text{ D/m}^2$, $10^{20} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$, 370 К	ТДС in situ, МЯР, СЭМ, ПЭМ	Э, 0.005– 10 К/с	1.25 ± 0.11 эВ: дислокации
[112], 1992 Eleveld, van Veen	моно-W* 99.97 %	2400 К	D^+ : 30 кэВ, $4.5 \cdot 10^{16}-$ $2.4 \cdot 10^{17} \text{ D/m}^2$, 293 К	И: 30 кэВ, $4.5 \cdot 10^{16}-$ $2.4 \cdot 10^{17} \text{ D/m}^2$, 293 К (при повреждении)	ТДС	ч	1.43 ± 0.02 эВ: $1.3 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$; вакансии
[96], 2016 Zibrov	поли-W* 99.97 %	30 мин, 1800 К	D^+ : 10 кэВ, $3 \cdot 10^{19} \text{ D/m}^2$ ($6.3 \cdot 10^{-3}$ сна), 313 К; дегазация 5 мин, 550 К	И: 670 эВ, 10^{19} D/m^2 , ($3-6$) · $10^{16} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$, 313 К	ТДС in situ	Э, 0.15– 4 К/с	1.56 ± 0.06 эВ: вакансии
[113], 2016 Ryabtsev	поли-W* 99.97 %	30 мин, 1800 К	D^+ : 10 кэВ, $3 \cdot 10^{19} \text{ D/m}^2$ ($6.3 \cdot 10^{-3}$ сна), 313 К; дегазация 5 мин, 800 К	И: 670 эВ, 10^{19} D/m^2 , ($3-6$) · $10^{16} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$, 313 К	ТДС in situ	Э, 0.25– 4 К/с	2.10 ± 0.02 эВ: вакансионные кластеры
[114], 2021 Narutunyan	поли-W 99.95 %	30 мин, 2000 К	He^+ : 3 кэВ, $10^{19}-10^{21} \text{ He/m}^2$, $3.5 \cdot 10^{17} \text{ He/m}^2 \cdot \text{с}$, 293 К	И: 670 эВ, 10^{19} D/m^2 , $1.2 \cdot 10^{17} \text{ D/(m}^2 \cdot \text{с)}$, 293 К	ТДС in situ, СЭМ	ч	1.16 эВ (10^{19} He/m^2), 1.31 эВ (10^{19} He/m^2): D в V–He 1.48 эВ (10^{19} He/m^2): вакансии; 1.78 эВ (10^{20} He/m^2): D в VC–He; 2.08 эВ (10^{21} He/m^2), 2.27 эВ (10^{21} He/m^2): вакансионные кластеры, пустоты

Таблица 1. Продолжение

[Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[115], 2017 Qin	поли-W > 99,95 %	1 ч, 1273 К	1) He ⁺ : 20 кэВ, 1.12 · 10 ²⁰ He/m ² , 9.03 · 10 ¹⁶ He/(m ² · с); 2) Ne ⁺ : 80 кэВ, 4.87 · 10 ¹⁸ Ne/m ² , 5.16 · 10 ¹⁶ Ne/(m ² · с); 3) Ag ⁺ : 140 кэВ, 1.87 · 10 ¹⁸ Ag/m ² , 9.7 · 10 ¹⁵ Ag/(m ² · с) 0.3 сна, 473 К	П: 40 эВ, 1.0 · 10 ²⁶ D/m ² , 1.4 · 10 ²⁴ D/(m ² · с), 520 К	ТДС, ПАС	ч	1.13 эВ (W): 4–6-й атом в вакансии 1.40 эВ (W): 1–3-й атом в вакансии 1.70 эВ (W): дивакансии; 1.28 эВ (W+Ne): 1–2-й атом в вакансии 1.40 эВ (W+Ne): 1–3-й атом в вакансии 1.70 эВ (W+Ne): дивакансии; 1.14 эВ (W+Ne): 4–6-й атом в вакансии 1.40 эВ (W+Ne): 1–3-й атом в вакансии 1.67 эВ (W+Ne): дивакансии; 1.13 эВ (W+Ag): 4–6-й атом в вакансии 1.44 эВ (W+Ag): 1–3-й атом в вакансии 1.96 эВ (W+Ag): пустоты
[116], 2020 Oya	моно-W	Без отжига	n: >0.1 МэВ, 5 · 10 ²⁴ н/м ² (0.1 сна), 633, 963 и 1073 К	П: 100 эВ, 5.0 · 10 ²⁵ D/m ² , 1 · 10 ²² D/(m ² · с), 673, 873, 973 К	ТДС, МЯР	ч	1.82 эВ (673 К): 2.2 · 10 ⁻¹ ат. %; дислокационные петли, вакансии, небольшие вакансионные кластеры 2.31 эВ (873 К): 1.5 · 10 ⁻² ат. %; пустоты 2.46 эВ (973 К): 4.9 · 10 ⁻³ ат. %; пустоты
[10], 2013 Hatano	поли-W 99,99 %	1 ч, 1173 К	n: >0.1 МэВ, 0.025 сна, 323 К	П: 100 эВ, 5 · 10 ²⁵ D/m ² , 5 · 10 ²¹ D/(m ² · с), 773 К	ТДС, МЯР	ч	1.8 эВ: 0.2 ат. %
[117], 2011 Shimada	поли-W 99,99 %	1 ч, 1173 К	n: >0.1 МэВ, 0.025 сна, 323 К	П: 100 эВ, 5 · 10 ²⁵ D/m ² , 5 · 10 ²¹ D/(m ² · с), 473 К	ТДС, МЯР	ч	0.9 эВ (только поврежденный), 1.1 эВ, 1.3 эВ, 1.5 эВ (только поврежденный), 1.75 эВ (только поврежденный), 2.0 эВ (только поврежденный)
[11], 2021 Kobayashi	поли-W 99,99 %	1 ч, 1173 К	1) n: 0.43 сна, 918 К; 0.74 сна, 1079 К 2) Fe ⁺ : 6.4 МэВ, 0.3 сна, 293 К	Г: D ₂ (99,4 %), 20 ч, 80 кПа, 873 К	ТДС	ч	1.85 эВ (Fe ²⁺): радиационные дефекты 2.05 эВ (n): пустоты
[69], 2014 Gasparyan	поли-W 99,98 %	20 мин, 1000 К	W ⁺ : 20–2 МэВ, 1.4 · 10 ¹⁸ — 1.38 · 10 ¹⁷ W/m ² (0.9 сна), 293 К	А: 0.2 эВ, (0.38–2) · 10 ²³ D/m ² , 3.0 · 10 ¹⁹ D/(m ² · с), 600, 700, 800 К	ТДС	ч	1.7–1.9 эВ (600 К): вакансионные кластеры 1.8–2.0 эВ (700, 800 К): вакансионные кластеры больших размеров, пустоты

Таблица 1. Окончание

[Ссылка на работу], год, первый автор	Материал	Отжиг	Повреждение	Процедура ввода водорода	Метод	Способ определения энергии связи	Энергия связи, концентрация, природа ловушек
[118], 2017 Hodille	поли-W 99.97 %	2 мин, 2000 К	W^{+} : 20 МэВ, $7.8 \cdot 10^{17}$ W/m ² (0.5 сна), 293 К [127]: отжиг 1 час при 600, 800, 1000, 1200 К после повреждения	[127] А: 0.3 эВ, $1.3 \cdot 10^{25}$ D/m ² , $2.6 \cdot 10^{19}$ D/(м ² ·с), 500 К [128] А: 0.3 эВ, 10^{24} D/m ² , $5.8 \cdot 10^{18}$ D/(м ² ·с), 600 К	ТДС, МЯР	Ч	0.85 эВ (исходные) 1.00 эВ (исходные) 1.65 эВ: дислокации перегиба (после облучения) 1.85 эВ: дислокационные петли (после облучения) 2.06 эВ: полости (после облучения)
[119], 2018 Hodille	поли-W 99.997 %	2 мин, 2000 К	W^{+} : 10.8 МэВ, $1.4 \cdot 10^{18}$ W/m ² (0.47 сна), 300— 1000 К и 450—1000 К	А: 0.28 эВ, $5.4 \cdot 10^{18}$ D/(м ² ·с), $4.7 \cdot 10^{23}$ D/m ² и $3.7 \cdot 10^{23}$ D/m ² , 600 К	ТДС, МЯР	Ч	1.83 ± 0.05 эВ: дислокационные петли или малые вакансионные кластеры 2.10 ± 0.06 эВ: вакансионные кластеры
[120], 1991 Fransens	поли-W 99.95 %	30 мин, 1273 К	$^{111}\text{In}^{+}$: 50 кэВ, $\leq 10^{16}$ м ⁻² (0.005 сна), 293 К	И: 500 эВ, $10^{17}-10^{21}$ Н ⁺ /м ² , 293 К	ВУК	Ч	1.55(2) эВ: 1-й атом в вакансии 1.38(2) эВ: 2-й атом в вакансии 1.30 эВ: пузырелоподобный дефект
[121], 2011 Ogorodnikova	поли-W 99.95 %	2 ч, 1200 К	W^{+} : 5–20 МэВ, $3.5 \cdot 10^{16}-1.0 \cdot 10^{18}$ W/m ² (0.28–0.84 сна), 290 К	1) И: 200 эВ, $(0.1-3) \cdot 10^{24}$ D ⁺ /м ² , $4 \cdot 10^{19}$ D/m ² ·с 2) П: 38 эВ/D ⁺ , $10^{26}-10^{27}$ D/m ² , 10^{22} D/(м ² ·с), 320–750 К	ТДС, МЯР	Ч	0.85 эВ: дислокации, границы зерен 1.45 эВ: вакансии 1.85 эВ: вакансионные кластеры
[122], 2011 Wright	поли-W* 99.97 %	Без отжига	W^{+} : 12.3 МэВ, 2 сна, 300 К	П: 1.6 эВ, $2.2 \cdot 10^{26}$ D/m ² , $(0.3-2.7) \cdot 10^{24}$ D/(м ² ·с), 360–480 К и 650–950 К	ТДС, МЯР	Ч	1.0 эВ: дислокации, вакансии 1.25 эВ 1.7 эВ: вакансионные кластеры
[123], 2013 t' Hoen	поли-W 99.96 %	1 ч, 1273 К	W^{+} : 12.3 МэВ, $3 \cdot 10^{17}$ W/m ² (0.22 сна), 293 К	П: 1.6 эВ, $(3-5) \cdot 10^{24}$ D/(м ² ·с), 525, 800, 1050, 1185, 1195 К	ТДС, МЯР, ПАС	Ч	1.2 эВ (525, 1000 К), 1.4 эВ (525, 1000 К): моновакансии 1.85 эВ (525 К): малые вакансионные кластеры 2.05 эВ (1000 К): пустоты
[129], 2018 Krat	Пленки D-W, 293–800 К	Без отжига	Нет		ТДС in situ	Ч	1.18 ± 0.12 эВ: 1.8 ат. %; 2-й атом D в вакансии 1.56 ± 0.16 эВ: 1.0 ат. %; 1-й атом D в вакансии

Обозначения способов ввода водорода в образец: Г — газ, П — плазма, И — ионный пучок, А — пучок атомов; * — пропущен один из этапов подготовки образцов; обозначения материала: поли-W — поликристаллический вольфрам, моно-W — монокристаллический вольфрам; обозначения способа определения энергии связи: Э — метод Киссинджера (экспериментальный), Ч — моделирование (численный).

Методом проницаемости в [102] при температурах 854, 902 и 957 К были исследованы фольги из поликристаллического вольфрама. Авторы получили коэффициент диффузии дейтерия, затем при помощи ТДС изучили образцы, насыщенные дейтерием после экспериментов по проницаемости. Они наблюдали один пик, который промоделировали в ТМАР4 с одной ловушкой. Для всех трех образцов энергия связи с ловушкой составила 1.70 эВ. Природу ловушки авторы объясняют десорбцией дейтерия с внутренней поверхности вакансионных кластеров или пор.

В [103] поликристаллический вольфрам насыщали тритием, выдерживая образцы в атмосфере T_2 при давлении 100 кПа и температуре 773 К в течение 4-х ч, после чего образцы быстро охлаждали в атмосфере трития. Нагревая образцы со скоростями 3–20 К/мин, авторы методом Киссинджера по последнему из трех пиков определили энергию выхода трития из ловушек, равную 2.18 ± 0.02 эВ. Авторы предполагают, что эта ловушка связана с вакансионными кластерами, которые могли образоваться в материале на этапе производства. Интересно отметить следующее: авторы сравнили насыщение вольфрамовых образцов в газообразных дейтерии и тритии и обнаружили, что высокотемпературный пик десорбции трития приходится на более низкую температуру, чем дейтерия (при 895 и 953 К соответственно). По мнению авторов, это может означать, что дейтерий в вольфраме более стабилен, чем тритий.

В [104] изучали захват дейтерия в образцы поликристаллического вольфрама, облученные плазмой с энергией 35 эВ (D_3^+ , D_2^+ и $D^+ < 10\%$) до дозы $3.8 \cdot 10^{24}$ D/м² при температуре 393 К. Также исследовали захват после выдержки в D_2 в течение 4 ч при давлении 500 кПа и температуре 773 К. Энергию связи с ловушками определяли методом Киссинджера, нагревая образцы со скоростями 5–20 К/мин. При выдержке в газе ТДС-спектр состоит из двух пиков при ~750 и ~950 К, а после облучения плазмой газовыделение происходит в основном в интервале 600–800 К. Полученные энергии связи составили 1.04 эВ для образцов, насыщенных дейтерием в плазме, и 2.17 эВ для образцов, выдержанных в D_2 -газе. Природу первой ловушки авторы отнесли к вакансиям, а второй — к вакансионным кластерам или пустотам, образованным при слиянии вакансий, так как процесс миграции вакансий в материале начинается при температурах > 550 К.

В [105] монокристаллический вольфрам облучался пучком ионов дейтерия (500 эВ/D⁺) при температурах 300 и 500 К до дозы 10^{22} – 10^{24} D/м². Авторы предполагали, что при такой энергии ионного пучка в процессе облучения образцов не будут

созданы радиационные дефекты. ТДС-спектры, полученные после облучения при 300 К, укладывались в диапазон 400–800 К, а когда облучение проводилось при 500 К, газовыделение при ТДС приходилось на диапазон 600–1000 К. При помощи ВИМС авторами были получены профили захваченного дейтерия на глубине до ~80 нм. Эта информация послужила вводной для моделирования ТДС-спектров в коде ТМАР7. Полученная энергия выхода из ловушки 1.34 ± 0.03 эВ была отнесена к первому захваченному в вакансию атому водорода, 1.07 ± 0.03 эВ — ко второму. Авторы связывают третью ловушку с энергией 2.1 ± 0.05 эВ с захватом атомарного водорода в пустоты, которые образуются при слиянии вакансий. Пик, связанный с этой ловушкой, наблюдался после облучения образцов при температуре 500 К и отсутствовал, когда облучение проводили при 300 К. Также авторы рассмотрели ТДС-спектры из работы [124], которые были получены при тех же условиях и с теми же образцами, что и в работе [105], но время между облучением образца и началом ТДС-эксперимента в работе [124] было 20 мин, а в работе Пуна и др. — несколько дней. В ТДС-спектрах из [124] наблюдался пик при ~400 К, которого не было в работе Пуна. Этому пику соответствует энергия связи 0.65 эВ, и он обусловлен слабо связанным с ловушками дейтерием и поэтому уже не наблюдался спустя несколько дней в экспериментах Пуна. Авторы отнесли этот слабый тип ловушек к дислокациям.

На той же установке и при тех же условиях, что и в работах [105, 124], исследовали захват дейтерия в монокристаллическом вольфраме [106]. При температуре облучения 300 К авторы предположили, что в образцах есть два типа ловушек с энергией 1.3 и 1.0 эВ, которые они отнесли к энергии связи первого и второго атомов дейтерия с вакансией, в то время как при температуре облучения 500 К была найдена только одна ловушка с энергией связи 2.1 эВ. Авторы высказали гипотезу, что эта ловушка образуется во время диффузии и слияния комплексов дейтерий-вакансия во время внедрения ионов при $T > 350$ К и представляет собой нано-пузыри, сгруппированные около поверхности образцов. Эти пузыри служат диффузионным барьером для ионов дейтерия и уменьшают общее количество дейтерия, захваченного в вольфрам.

В эксперименте по проницаемости Андерл и др. облучали фольгу из поликристаллического вольфрама пучком ионов D_3^+ с энергией 1 кэВ/D⁺. Часть образцов не отжигалась, часть отжигали при температурах 1273 и 1673 К [107]. Авторы предположили, что в материале присутствуют ловушки одного типа. Энергия выхода во-

дорода из ловушек в неотожженном образце у авторов получилась равна 1.56 эВ, для отожженных при 1273 и 1673 К образцов она составила 1.42 эВ и 1.34 эВ соответственно. Хотя с помощью ПЭМ и было установлено, что при отжиге в образцах уменьшалась плотность дислокаций, а полученные значения концентрации ловушек были меньше для отожженных образцов, авторы связали полученные энергии выхода не с дислокациями, а с возникновением связи водород-водород в дефекте структуры.

В [108] Огородникова и др. проводили эксперименты по облучению поликристаллического вольфрама пучками ионов с энергией 200 эВ/D и 3 кэВ/D до дозы 10^{21} – $5 \cdot 10^{24}$ D/m² при 300–400 К. При моделировании ТДС-спектров предполагалось, что в образцах есть два типа ловушек: низкоэнергетичные с энергией связи 0.85 эВ, обусловленные дислокациями и границами зерен, и высокоэнергетичные с энергией связи 1.45 эВ, относимые к вакансиям и молекулам D₂ в кластерах. Эти типы ловушек присутствуют в образце до облучения и увеличивают свою концентрацию во время облучения. Таким образом, внедрение D⁺ даже с малой энергией ионов (200 эВ/D⁺) с помощью ионного пучка ведет к образованию новых ловушек в материале. Авторы объясняют это возникновением полей напряжений (из-за перенасыщения приповерхностного слоя дейтерием), которые приводят к смещению узлов кристаллической решетки вольфрама.

В [53] Гаспаряном и др. энергия выхода дейтерия из ловушек в поликристаллическом вольфраме была получена из экспериментов по проницаемости. Вольфрамовая фольга облучалась пучком ионов D³⁺ с энергией 600 эВ при температуре 820–920 К. Энергия выхода из ловушки, определенная по кривой проницаемости, составила 2.05 эВ. Авторы относят эту ловушку к пустотам в материале – порам и трещинам, которые они наблюдали на СЭМ-изображениях среза вольфрамовых образцов. Концентрация ловушек, определенная по этим изображениям, равна $\sim 10^{-3}$ ат. %, такое же значение было получено при моделировании эксперимента в TMAP7.

Проницаемость отожженного и неотожженного вольфрама была исследована Накамура и др. [109]. В этой работе поликристаллическую вольфрамовую фольгу толщиной 25 мкм облучали ионным пучком с энергией 1 кэВ/D⁺, поток ионов был равен $9.0 \cdot 10^{18}$ D/(м²·с). Для неотожженного вольфрама было получено значение энергии связи с ловушкой, равное 0.9 эВ, при равномерной концентрации ловушки $4 \cdot 10^{-3}$ ат. %. После отжига вольфрамовых образцов при температуре 1273 К в течение трех часов эта ловушка исчезала. Стоит уточнить, что авторы прене-

брегли зоной имплантации и связанными с ней эффектами в своих расчетах, так как, по их мнению, энергия пучка в 1 кэВ относительно мала для того, чтобы принимать ее эффекты во внимание. В работе [125] тот же коллектив авторов исследовал проницаемость вольфрама в диапазоне температур 470–670 К с такими же параметрами энергии ионного пучка и потока, но перед этим вольфрам прогревали при температуре 660 К для дегазации в течение нескольких часов. Попытка авторов промоделировать кривые проницаемости с параметрами ловушек для неотожженного вольфрама из работы Андерла [107] (упомянута выше) оказалась безуспешной, хотя физические условия эксперимента были очень близки. Промоделировать все полученные кривые проницаемости с другим набором параметров не удалось. В результате для температуры 512 К ими была найдена энергия связи с ловушкой, равная 1.2 эВ, а для 616 К – 1.3 эВ. Авторы скептически отнеслись к полученным значениям и предположили, что трудности в моделировании обусловлены недостоверным коэффициентом диффузии для их диапазона температур. В заключение сказано, что энергия связи с ловушкой в вольфрамовом образце имеет порядок ~ 1 эВ и концентрацию около нескольких тысячных ат. %.

В работе [110] Огородниковой и др. был изучен захват дейтерия в вольфрамовые покрытия на углеродных подложках. Вольфрам наносился тремя способами: плазменным напылением в вакууме (PSW) до толщины 200 мкм, физическим вакуумным напылением (PVD-W) до толщины 4–5 мкм и магнетронно-ионным напылением (CMSII-W) до толщины 7 мкм; углеродная подложка имела толщину 1 мм. Сканирующая электронная микроскопия показала, что покрытия CMSII-W и PSW имеют более шероховатую поверхность, чем PVD-W покрытия. Для насыщения образцов дейтерием использовался как ионный пучок (200 эВ/D⁺), так и облучение плазмой (20–200 эВ, 97% D₃⁺). Температура образцов была 320–650 К, поток и доза варьировались в пределах 10^{19} – 10^{20} D/(м²·с) и 10^{23} – 10^{25} D/m² соответственно. Было обнаружено три типа ловушек с энергиями 0.85 эВ (дислокации, границы зерен), 1.45 эВ (вакансии) и 1.85 эВ (вакансионные кластеры, поры). Интересно отметить, что при температуре 320 К и дозе дейтерия $2 \cdot 10^{25}$ D/m² (образцы выдерживались в плазме с энергией дейтронов 20 эВ) захват дейтерия в низкоэнергетичную ловушку в CMSII-W покрытии был в два раза выше, чем в PSW, а захват в ловушки с энергией 1.45 и 1.85 эВ – в четыре раза выше. Авторы связали эту особенность с технологическим процессом получения покрытия методом CMSII, при котором в вольфрамовом покрытии возникает

множество крупных дефектов и примесей. Захват дейтерия, измеренный методами МЯР и ТДС для CMSII и PVD покрытий, совпал, в то время как для более толстого покрытия PSW, согласно ТДС, захват в ~ 5 раз больше, чем определенный МЯР. Это говорит о том, в PVD и CMSII вольфрамовых покрытиях внедренный дейтерий оставался в приповерхностном слое, а в PSW — диффундировал на большую толщину, чем глубина детектирования МЯР.

В работе [111] изучалось влияние блистеров на захват водорода в поликристаллический вольфрам. Неповрежденные образцы облучали дейтериевой плазмой (энергия ~ 40 эВ) при температуре 500 К до высоких доз от $3.2 \cdot 10^{26}$ до $1.0 \cdot 10^{28}$ D/м², в результате чего на поверхности вольфрама образовывались блистеры. Был использован широкий спектр диагностики: СЭМ, ПЭМ, МЯР, ТДС и ПАС. Моделирование ТДС-спектров было проведено в предположении, что в образцах существует два типа ловушек с энергиями 1.10 эВ и 1.35 эВ с неравномерными профилями концентрации по толщине образцов. Авторы обнаружили, что концентрация дефектов первого типа резко падает на глубине $> \sim 40$ мкм; концентрация дефектов второго типа тоже снижается на глубине ~ 40 мкм, но при этом остается на значимом уровне и после 40 мкм. Авторы связали эту характерную глубину в ~ 40 мкм со средней толщиной первого от поверхности образцов слоя зерен ~ 33 мкм. Это, а также анализ данных ПЭМ и ПАС позволили авторам предположить, что дефект первого типа — это дислокации, которые аннигилируют при достижении границ зерна, а дефект второго типа — это вакансии. Авторы предложили следующий механизм их образования: возникновение блистеров на поверхности образцов ведет к возникновению напряжений в кристаллической решетке металла, что приводит к образованию дислокаций, а пересечение дислокаций и их миграция вглубь материала уже порождают вакансии.

Захват ионов дейтерия при облучении поликристаллического вольфрама плазмой (основной компонент — D₃⁺, 38 эВ) при разных температурах отжига исследовал Манхард [32]. С помощью ПЭМ была определена плотность дислокаций, которая составила $3.2 \cdot 10^{14}$ м⁻² для вольфрама, отожженного при 1200 К, и до $1.9 \cdot 10^{12}$ м⁻² для отожженного при 2000 К вольфрама. Энергия выхода из ловушек была определена по методу Киссинджера и составила 1.25 ± 0.11 эВ. Автор отнес эту ловушку к дислокациям.

В работе [112] Элевельд и ван Вин пучком ионов D₂⁺ с энергией 30 кэВ облучали отожженный монокристаллический вольфрам, создавая вакансионные дефекты в образце. Полученное ими

значение энергии связи водорода с вакансией 1.43 ± 0.02 эВ считается эталонным.

В экспериментах Зиброва и др. [96] поликристаллический вольфрам облучали пучком ионов с энергией 10 кэВ/D⁺. Уровень повреждения составил $6.3 \cdot 10^{-3}$ сна. Предполагается, что созданные дефекты — в основном пары Френкеля. Затем образец отжигался при 550 К в течение 5 мин (в таких условиях дейтерий покидает вакансии, но сами вакансии еще неподвижны), после чего образец повторно облучали ионами D⁺, но уже с энергией 670 эВ/D⁺ — чтобы заполнить образовавшиеся вакансии, не создавая новые. Методом Киссинджера по второму из двух пиков была определена энергия связи водорода с вакансией — 1.56 ± 0.06 эВ. Уточним, что в ходе экспериментов образцы использовались повторно и отжигались 1 час при 1700 К перед каждым новым экспериментом.

Эксперимент, практически аналогичный эксперименту из [96], был проведен Рябцевым и др. [113]. Поликристаллический вольфрам облучался пучком ионов с энергией 10 кэВ/D⁺, чтобы создать в образце вакансионные дефекты, но дегазация проводилась не при 550 К, а при 800 К — при данной температуре вакансии становятся подвижными и сливаются в вакансионные кластеры, состоящие из 4–10 вакансий. Энергия связи водорода с вакансионными кластерами была определена методом Киссинджера по второму из двух пиков при скоростях нагрева 0.25–4 К/с и составила 2.10 ± 0.02 эВ.

Влияние облучения гелием на захват дейтерия в вольфрам исследовали Арутюнян и др. в работе [114]. Поликристаллические вольфрамовые образцы последовательно облучались ионами He⁺ с энергией 3 кэВ до дозы 10^{19} , 10^{20} и 10^{21} He/м² при комнатной температуре. После каждого этапа облучения ионами He⁺ образцы облучались пучком ионов дейтерия с энергией 670 эВ/D⁺ до дозы 10^{19} D/м² также при комнатной температуре, и в этой же камере проводился ТДС-эксперимент, после чего образец облучался ионами гелия до следующей дозы. При дозе облучения 10^{19} He/м² в образце наблюдались ловушки с энергиями выхода 1.16 эВ, 1.31 эВ и 1.48 эВ. Первые две энергии были отнесены авторами к захвату дейтерия в комплексы V-He (вакансия V, занятая атомами гелия He), а третья энергия — к захвату дейтерия в вакансию. Для дозы облучения 10^{20} He/м² основной ловушкой был дефект с энергией связи 1.78 эВ, который обусловлен захватом дейтерия в вакансионные кластеры (VC), частично заполненные атомами He. В случае дозы облучения 10^{21} He/м² были найдены энергии связи 2.08 эВ и 2.27 эВ, соответствующие адсорбции дейтерия с внутренних поверхностей вакансионных кластеров или

пустот. Интересно отметить, что при дозе облучения $5 \cdot 10^{21}$ He/м² захват дейтерия в вольфрам резко падал, так как при такой дозе, по-видимому, большинство дефектов в зоне внедрения гелия заполнены гелием.

В работе [115] было исследовано влияние облучения ионами инертных газов на захват дейтерия в поликристаллическом вольфраме. Авторы подготовили четыре вольфрамовых образца: один из них не облучали ионами инертных газов, три другие облучили ионами соответственно He, Ne и Ar до дозы 0.3 сна при температуре 473 К. Все образцы облучали дейтериевой плазмой с энергией 40 эВ до дозы $1.0 \cdot 10^{26}$ D/м² при температуре 520 К. Четыре полученных ТДС-спектра были промоделированы с тремя типами ловушек для каждой группы, итого было получено 12 значений энергии выхода из ловушек, значения которых приведены в табл. 1. Авторы предположили, что первый и второй тип ловушек с энергией 1.13–1.28 эВ и 1.40–1.44 эВ соответственно связан с захватом нескольких атомов дейтерия в одну вакансию, причем первый тип – это 4–6-й атомы в вакансии, а второй тип – 1–3-й атомы в вакансии. Исключением является гелий, у которого энергия связи 1.28 эВ с первым типом ловушки была отнесена авторами к 1–2-му атому в вакансии. В основе третьей ловушки с энергией 1.67–1.96 эВ лежит образование вакансионных кластеров из двух вакансий, но в случае аргона вакансионные кластеры состоят из большего числа вакансий и образуют пустоты в вольфраме. Авторы отмечают, что предварительное облучение вольфрама гелием немного уменьшило захват дейтерия в вольфраме по сравнению с необлученными образцами; Ne уменьшил захват в моновакансии, но заметно увеличил захват в вакансионные кластеры, а Ar незначительно снизил захват нескольких атомов дейтерия в одну вакансию, при этом значительно повысив захват в другие ловушки, особенно за счет создания пустот.

В работе [116] три группы монокристаллических вольфрамовых образцов облучили нейтронами до дозы 0.1 сна при трех разных температурах 633, 963 и 1073 К, после чего облучили дейтериевой плазмой до дозы $5.0 \cdot 10^{25}$ D/м² при температурах 673, 873 и 973 К (температуры были подобраны так, чтобы примерно соответствовать температурам при нейтронном облучении). После этого с одной половиной образцов провели ТДС-эксперимент, а другую исследовали методом ядерных реакций. На ТДС-спектрах наблюдался один пик. Авторы промоделировали ТДС-спектры одним типом ловушек (с равномерной концентрацией по толщине), но с разными энергиями связи для каждой группы образцов: 1.82, 2.31 и 2.46 эВ. Для первой группы вольфрамовых образцов ос-

новными видами ловушек являются дислокационные петли, вакансии и небольшие вакансионные кластеры. С повышением температуры образцов часть этих ловушек аннигилируют, а вакансионные кластеры объединяются в большие образования типа пустот. При этом было замечено, что при высоких температурах захват дейтерия будет меньшим, но сам дейтерий будет распределен на большей глубине.

Энергия связи водорода с нейтронными повреждениями в вольфраме была определена в работе [10]. Поликристаллические образцы подвергали нейтронной нагрузке до дозы 0.025 сна при 323 К, затем выдерживали в дейтериевой плазме с энергией 100 эВ до дозы $(5-7) \cdot 10^{25}$ D/м² при 773 К. После ТДС-эксперимента полученный термодесорбционный спектр с одним пиком был промоделирован одним типом ловушек, равномерно распределенным по толщине образца. Энергия выхода из ловушек составила 1.8 эВ. Авторы отметили, что эту энергию выхода можно считать некой средней энергией для нескольких типов ловушек в образце, и не стали анализировать их происхождение.

Захват водорода при низких температурах в поврежденный нейтронным облучением поликристаллический вольфрам исследовался в работе [117]. Доза нейтронов составила 0.025 сна, температура образцов во время нейтронного повреждения была 323 К (50 °С); насыщение происходило при температуре 473 К (200 °С) в дейтериевой плазме с энергией 100 эВ до дозы $(5-7) \cdot 10^{25}$ D/м². Моделирование ТДС-спектров неповрежденных и облученных образцов показало, что в образцах можно предположить наличие шести ловушек с энергиями 0.9, 1.1, 1.3, 1.5, 1.75 и 2.0 эВ, причем ловушки с энергиями 1.1 и 1.3 эВ были как в неповрежденных, так и в поврежденных образцах. Авторы заключают, что существуют различные механизмы захвата изотопов водорода для неповрежденного и поврежденного вольфрама.

Кобаяси и др. облучали поликристаллические образцы вольфрама тяжелыми ионами (Fe⁺ с энергией 6.4 МэВ) и нейтронами с энергией > 0.1 МэВ в работах [126] и [11]. В работе [126] вольфрамовые образцы облучались отдельно нейтронами при температурах 1073, 1373 К и ионами железа при температурах 918 и 1079 К, затем облучали дейтериевой плазмой, а в работе [11] образцы вольфрама облучались нейтронами при температурах 918 и 1079 К и ионами железа при комнатной температуре и насыщались в атмосфере дейтерия. Моделирование ТДС-спектров проводилось в коде, разработанном самими авторами. Энергия связи с ловушками, полученная из численного моделирования для облучения мише-

ни ионами железа, составила 1.85 эВ в обоих работах, но, хотя в первой работе авторы и связывали ее с вакансионными кластерами, во второй работе они обозначили ее происхождение более общей формулировкой “радиационные дефекты”. Энергию связи водорода с ловушками, образованными в результате нейтронного повреждения, в первой работе авторы определили как 1.52 эВ, а во второй — 2.05 эВ. Значение 1.52 эВ было неожиданным для авторов, и они затруднились идентифицировать эту ловушку, но значение 2.05 эВ, полученное во второй работе, они уверенно относят к дефектам типа пустот. Таким образом, эксперименты, проведенные Кобаяси и др., крайне интересны с точки зрения моделирования нейтронных повреждений в термоядерных реакторах, но обработку результатов и полученные значения энергий выхода из ловушек для работы [126] нельзя назвать однозначными.

Нейтронные повреждения в вольфраме часто имитируют облучением тяжелыми ионами, в частности, ионами W (так называемое “самоповреждение вольфрама”). Гаспарян и др. в работе [69] повреждали до дозы 0.9 сна поликристаллические вольфрамовые образцы ионами вольфрама W^{6+} с энергиями 2–20 Мэ В. Такой диапазон энергий нужен был для того, чтобы добиться равномерного повреждения вольфрама на глубине до 2 мкм. Затем образцы облучали потоком атомов дейтерия с энергией 0.2 эВ при температурах 600, 700 и 800 К. ТДС-спектр с одним пиком был промоделирован численно. Полученная энергия связи водорода с дефектами варьировалась от 1.7 до 2.0 эВ. Дефекты авторы связали с вакансионными кластерами и пустотами, причем ТДС-спектр при температуре насыщения 600 К моделировался с энергией ловушек 1.7–1.9 эВ, а при температурах 700 и 800 К энергия связи находилась в диапазоне 1.8–2.0 эВ. Авторы предположили, что с ростом температуры вакансионные кластеры увеличиваются в размерах, а энергия выхода из этих ловушек растёт.

Детальный анализ энергий связи с ловушками в самоповрежденном вольфраме был проведен в работе [118]. Авторы моделировали ТДС-спектры из [127] и профили распределения дейтерия по глубине из [128]. В [127, 128] поликристаллический вольфрам отжигали при 2000 К для рекристаллизации, затем облучали ионами W^{6+} с энергией 20 МэВ до дозы $7.8 \cdot 10^{17} \text{ W/m}^2$ (0.5 сна в максимуме), а после облучали атомами дейтерия при 500 К до дозы $1.3 \cdot 10^{25} \text{ D/m}^2$ в первом эксперименте и атомами дейтерия и протия при 600 К до дозы 10^{24} D/m^2 во втором эксперименте. И ТДС-спектры, и профили распределения дейтерия по глубине образца, полученные методом МЯР,

были промоделированы пятью ловушками: ловушки с энергией связи 0.85 эВ и 1.00 эВ были отнесены к внутренним дефектам самого материала до повреждения, ловушки с энергией 1.65 эВ и 1.85 эВ были связаны с дислокационными дефектами и петлями с разной степенью заполненности дейтерием, а ловушка с энергией 2.06 эВ — с возникновением полостей в вольфраме в результате миграции моновакансий.

В статье [119] было показано, как захват водорода во время повреждающего облучения влияет на стабилизацию ловушек. Авторы провели две серии экспериментов: в первой серии вольфрамовые образцы сначала повреждались ионами W^{6+} , затем насыщались пучком атомов дейтерия, а во второй серии повреждение ионами вольфрама и насыщение дейтерием происходило одновременно. В обоих случаях повреждающая доза была одинакова и составила $1.4 \cdot 10^{18} \text{ W/m}^2$ (0.47 сна в максимуме) с энергией ионов 10.8 Мэ В. Для “последовательного” эксперимента повреждение происходило при температурах 300, 600, 800 и 1000 К, насыщение дейтерием до дозы $4.7 \cdot 10^{23} \text{ D/m}^2$ — при 600 К; для “одновременного” эксперимента облучение и насыщение происходило при температурах 450, 600, 800, 900 и 1000 К в течение четырех часов, затем образцы дополнительно насыщались дейтерием при температуре 600 К до дозы $3.7 \cdot 10^{23} \text{ D/m}^2$ (чтобы заполнить ловушки, которые возникли при совместном облучении). ТДС-спектры и профили концентрации дейтерия (получены методом МЯР) были промоделированы в предположении существования двух типов ловушек с энергией 1.83 и 2.10 эВ. По мнению авторов, ловушка первого типа возникает из-за образования дислокационных петель или небольших вакансионных кластеров, а ловушка второго типа — из-за вакансионных кластеров больших размеров. При этом концентрации ловушек обоих типов были выше в тех образцах, которые подверглись одновременному облучению, то есть “одновременное” облучение затрудняет отжиг ловушек. Интересно отметить, что концентрация ловушек первого типа сильнее зависела от температуры облучения, чем концентрация ловушек второго типа.

Методом возмущенных угловых корреляций (ВУК) Франсеном и др. изучалось взаимодействие водорода с вакансиями, созданными при облучении поликристаллического вольфрамового образца ^{111}In с энергией 50 кэВ [120]. В эксперименте наблюдался захват нескольких атомов водорода в одну вакансию; при этом было обнаружено, что замещенный атом ^{111}In не захватывает водород при комнатной температуре. Для первого атома водорода энергия связи с вакансией

равна 1.55(2) эВ, для второго — 1.38(2) эВ. Также в образце был обнаружен дефект с энергией связи 1.30 эВ, который, предположительно, был обусловлен пузырями, заполненными большим количеством водорода.

Свойства самоповрежденного вольфрама исследовались Огородниковой и др. в работе [121]. Исследовали вольфрам марок Goodfellow и Plansee, использовали широкий диапазон энергий повреждающего облучения (5–20 МэВ/W⁺ или 0.28–0.84 сна). Для насыщения образцов дейтерием использовался как ионный пучок (200 эВ/D⁺), так и облучение дейтериевой плазмой (38 эВ/D⁺). Поток ионов дейтерия был достаточно интенсивным, составляя $4 \cdot 10^{19}$ D/(м²·с) для ионного пучка и 10^{22} D/(м²·с) для плазмы, температура образцов во время облучения и плазмой, и ионным пучком варьировалась от 320 К до 750 К. В ТДС-спектрах неповрежденных и поврежденных образцов наблюдается два пика, которым, согласно моделированию, соответствовали ловушки с энергией связи 0.85 эВ и 1.45 эВ. Первый пик соответствует высвобождению дейтерия из границ зерен или дислокаций, а второй пик — из вакансий. На ТДС-спектре поврежденного образца появляется третий пик, который соответствует выходу дейтерия из вакансионных кластеров, и энергия связи с этим типом ловушек равна 1.85 эВ.

Эксперименты с необработанным (без полировки и без предварительного отжига) поликристаллическим вольфрамом, поврежденным пучком W⁴⁺ с энергией 12.3 МэВ, были описаны в работе [122]. В этой работе были получены ТДС-спектры неповрежденного вольфрама и вольфрама, облученного до дозы 2 сна в максимуме профиля внедрения при температуре 300 К. Насыщение проводилось плазменным облучением с температурой электронов 1.6 эВ до дозы $\sim 2.2 \cdot 10^{26}$ D/м² четырьмя импульсами по 20 секунд каждый, при потоке $\leq 5.6 \cdot 10^{24}$ D/м²·с. Было выбрано два температурных режима облучения: низкотемпературный (360 К на периферии плазменного пучка и 480 К в центре пучка) и высокотемпературный (650–950 К соответственно). ТДС-спектры удалось промоделировать ловушками с энергией 1.0 эВ (дислокации или вакансии), 1.25 и 1.7 эВ (вакансионные кластеры с разными концентрациями и заполненностью), причем концентрация ловушек каждого типа была разной для низкотемпературного и высокотемпературного режима облучения.

В статье [123] изучалась эволюция дефектов в самоповрежденном поликристаллическом вольфраме в зависимости от температуры образца во время последующего облучения дейтериевой плазмой. Образцы были предва-

рительно повреждены ионами W⁴⁺ с энергией 12.3 МэВ до дозы $3 \cdot 10^{17}$ W/м² (0.22 сна в максимуме профиля внедрения). Затем образцы подвергались периодическому воздействию дейтериевых плазменных импульсов (4 импульса по 20 секунд) с энергией ионов 1.6 эВ, при потоке $\leq 5.6 \cdot 10^{24}$ D/(м²·с), при этом температура образцов была 525, 800, 1050, 1185 и 1195 К. Образцы исследовались методами ТДС и ПАС. Численное моделирование термодесорбционного спектра образца, облученного дейтерием при 525 К, было проведено в предположении существования трех типов ловушек с энергиями связи 1.2, 1.4 и 1.85 эВ. Однако высокотемпературный пик в спектре образца, облучавшегося плазмой при температуре 1000 К, удалось промоделировать, только изменив энергию 1.85 эВ на 2.05 эВ. Авторы предполагают, что ловушки с энергиями 1.2 и 1.4 эВ связаны с моновакансиями, а ловушка с энергией 1.85 эВ обусловлена малыми вакансионными кластерами. При повышении температуры вакансии и вакансионные кластеры сливаются, образуя пустоты, поэтому энергия связи у самой “сильной” ловушки изменилась с 1.85 эВ до 2.05 эВ. Также авторами было отмечено, что с ростом температуры поверхности образцов во время насыщения плазмой захват дейтерия на поверхности резко падает, как и заполненность ловушек. По мнению авторов, это может быть связано не только с объединением малых вакансионных кластеров в большие, но и с миграцией дефектов на поверхность и их последующей аннигиляцией.

Кратом и др. [129] было изучено газовыделение дейтерия из соосажденных слоев D–W на молибденовой подложке при разных температурах осаждения. Осаждение проводилось в атмосфере Ar–D₂ при давлении газов 1.9 Па. Толщина слоя для всех температур составила 100 нм, скорость осаждения 0.4 нм/с, температура подложки во время осаждения варьировалась от ~ 293 К до 800 К. Авторы привели собственную аналитическую модель, позволяющую оценить содержание дейтерия в пленке, которая хорошо описала экспериментальные данные. Наилучшего совпадения модели с экспериментальными данными удалось добиться при энергиях связи 0.74 ± 0.08 эВ, 1.18 ± 0.12 эВ и 1.56 ± 0.16 эВ. Авторы предположили, что первая энергия связи соответствует процессу адсорбции дейтерия с поверхности вольфрамовой пленки, то есть первый пик в ТДС-спектре не связан с захватом в дефект кристаллической решетки вольфрама, а вторая и третья энергии соответствуют дефектам типа вакансий, где энергия 1.56 эВ соответствует первому атому в вакансии, а энергия 1.18 эВ — второму атому в вакансии.

4.3. Факторы, влияющие на получаемые значения энергии связи водорода с ловушкой

Рассмотрим, как получение и обработка экспериментальных данных могут повлиять на расчетную величину энергии связи водорода с ловушкой в вольфраме. Прежде всего следует отметить, что не все ловушки, которые присутствуют в вольфрамовых образцах, можно заметить на термодесорбционных спектрах. Возможны ситуации, когда один тип ловушек захватывает значительно больше водорода, чем другие. Это приводит к тому, что соответствующий пик будет доминировать в ТДС-спектре, и пики выхода водорода из других ловушек в сравнении с ним будут почти незаметны (отчасти эту проблему можно решить построением термодесорбционного спектра в логарифмических координатах). Также возможны случаи, когда ловушки разных типов имеют практически одинаковую энергию связи с водородом, и на спектре их пики сливаются; разделить такой слившийся пик на отдельные пики бывает довольно затруднительно. Количество выбранных в моделировании типов ловушек тоже влияет на результат: если пики слабо различимы, их можно описать одной энергией связи, а можно двумя или тремя типами ловушек “подогнать” один широкий пик. Выбор количества типов ловушек зависит от цели, которую ставят перед собой авторы эксперимента, – промоделировать полученные данные “в общих чертах”, чтобы получить примерное представление об энергии связи водорода с ловушкой, или исследовать тонкую структуру полученных ими ТДС-спектров, выделяя несколько отдельных типов ловушек.

Помимо упомянутых в разделе 2.1 факторов, связанных с постановкой эксперимента, на вид ТДС-спектров большое влияние оказывает наличие оксидной пленки на поверхности образцов. Если введение водорода в образец и регистрация ТДС-спектра проводятся на разных установках, то при переносе образца неизбежно контактируют с воздухом, иногда в течение значительного времени (недели или даже месяцы). Оксидная пленка на поверхности вольфрамовых образцов, при нормальных условиях имеющая толщину 1–2 нм, приводит к тому, что при регистрации ТДС-спектра [130]:

- дейтерий, который преимущественно используют в лабораторных экспериментах по взаимодействию водорода с вольфрамом, при нагреве покидает образец не только в составе D_2 или HD , но и в составе молекул воды HDO или D_2O . Особенно заметен этот эффект для низких доз насыщения вольфрама дейтерием. В связи со сложностями калибровки измерительных приборов по потокам HDO или D_2O , выделение дейтерия из

образца в составе этих газов обычно не получается определить количественно, что увеличивает погрешность регистрируемых потоков десорбции. Моделирование ТДС-спектра без учета выделения дейтерия в составе молекул воды, если оно имело место, может привести к некорректным результатам в отношении получаемых энергий связи водорода с ловушками в вольфраме;

- оксидная пленка играет роль барьера, ограничивающего свободный выход водорода из образца. Чем толще оксидная пленка на поверхности образца, тем сильнее пик десорбции водорода смещается в область более высоких температур. В [130] этот сдвиг составлял 5–20 К при толщине оксида 1–15 нм. Не учет этого фактора при моделировании приводит к систематической ошибке в определении энергии связи по термодесорбционным пикам.

Большой временной промежуток между насыщением образца водородом и термодесорбционной спектроскопией ведет не только к образованию оксидных пленок, но и к потере части водорода из образцов. Этот водород при нормальных условиях может покинуть ловушки с низкими энергиями связи, и на ТДС-спектре не будет соответствующего пика [131].

Скорость нагрева образцов в ТДС-эксперименте влияет на вид термодесорбционного спектра: при высоких скоростях нагрева водород, захваченный в ловушки с определенной энергией связи, может не успеть покинуть образец, и вклад данной ловушки будет учтен некорректно; при низких скоростях нагрева в случае небольших концентраций водорода в ловушке поток десорбции из образца может оказаться близким к пределу регистрации приборов, что ведет к сложностям в определении положения максимума пика [113].

Определенные вопросы возникают и при интерпретации пиков на термодесорбционных спектрах. В работе Заики и др. [132] показано, что десорбционные пики, наблюдаемые при ТДС-эксперименте, могут быть обусловлены не высвобождением водорода из ловушки определенного типа, а другими физическими явлениями:

- низкотемпературный пик на ТДС-спектре может быть связан с десорбцией водорода с поверхности образца;

- процесс диффузии водорода из объема образца на поверхность также может давать свой пик;

- при температурах, необходимых для разложения оксидов на поверхности образца, они начинают разрушаться, что ведет к резкому высвобождению водорода: площадь вольфрама, с которой происходит выделение водорода, начинает возрастать, и мы наблюдаем высокотемпературный пик, не связанный с высвобождением водорода из ловушек.

Таким образом, определенное из экспериментов разных авторов путем моделирования точное значение энергии выхода водорода из ловушки едва ли можно считать однозначным. Более корректно оперировать “диапазонами” энергий связи, которые наблюдаются при определенных условиях эксперимента, и использовать при моделировании значения энергий связи из этих диапазонов, не стремясь к высокой точности полученного числа.

Для уменьшения неоднозначности набора энергий связи водорода с ловушками стараются проводить серии экспериментов в схожих условиях, варьируя один из параметров, например, начальную температуру нагрева при ТДС [16].

4.4. Исследованные для вольфрама диапазоны параметров

Чтобы наглядно показать, в каких диапазонах температур и доз облучения экспериментально исследованы энергии связи ловушек водорода в вольфраме к настоящему времени, параметры описанных в литературе экспериментов с неповрежденным вольфрамом приведены на рис. 2 в координатах “температура образца во время насыщения водородом”, К — “доза облучения образца водородом”, D/m^2 .

Из рис. 2 видно, что на данный момент энергии связи водорода с ловушками в вольфраме исследованы в основном для дейтерия в диапазоне температур от 293 К до 520 К и в диапазоне доз от

10^{21} до 10^{28} D/m^2 . Согласно оценкам из [133], при достижении допустимого предела накопления трития в установке ИТЭР (700 г) в вольфраме диверторной области захват составит $\sim 2 \cdot 10^{24}$ T/m^2 . Таким образом, захват изотопов водорода исследован в актуальном диапазоне доз.

Работы по захвату водорода в предварительно поврежденном вольфраме собраны на рис. 3 в координатах “температура образца во время насыщения водородом”, К — “доза повреждения образца”, сна. На графике цветом выделены области рабочих температур [134] и ожидаемых доз повреждений [135, 136] для вольфрамового дивертора токамака ИТЭР.

Из рис. 3. видно, что в настоящее время захват в вольфрам изучен в широком диапазоне повреждений — от 0.005 до 2 сна. Между тем максимальная температура, при которой исследованы энергии связи водорода с ловушками в вольфраме, составляет 1000 К, в то время как в диверторе ИТЭР ожидаемая рабочая температура может достигать до 1500 К (а пиковая — до 2300 К). Также следует подчеркнуть, что было проведено относительно мало экспериментов, в которых было бы задействовано нейтронное облучение. Хотя нейтронное облучение можно имитировать повреждением вольфрама тяжелыми ионами, механизм образования дефектов в этих двух случаях, тем не менее, разный [60], и максимально полную информацию о возможных типах ловушек в нейтронно-поврежденном вольфраме можно

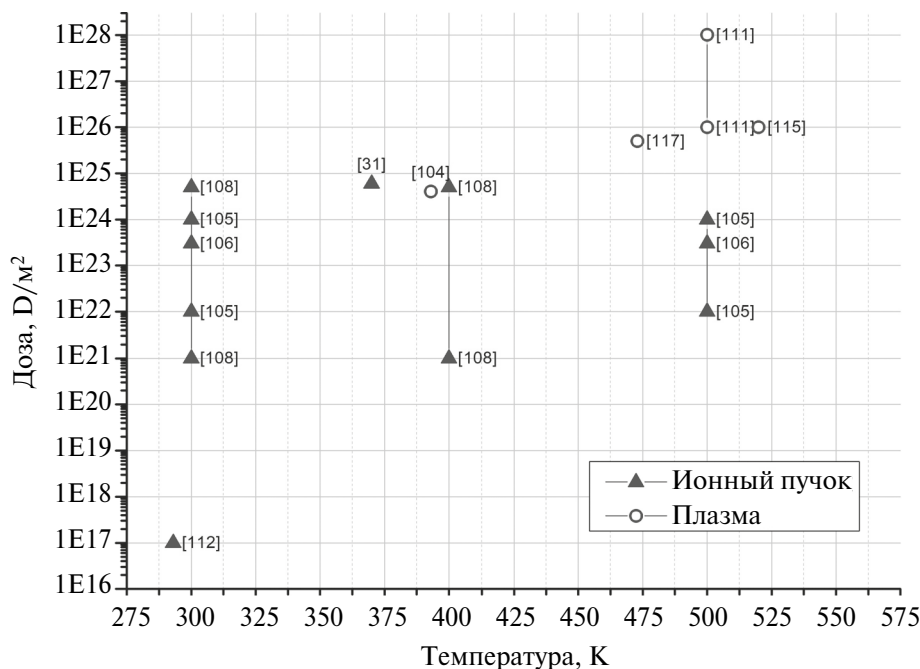


Рис. 2. Условия экспериментов, в которых исследовали захват дейтерия при облучении неповрежденного вольфрама. По оси абсцисс отложена температура образца во время его облучения водородом, К, по оси ординат — доза облучения, D/m^2 . Треугольниками обозначены эксперименты, в которых облучение осуществляли ионным пучком, кружками — эксперименты с плазменным облучением.

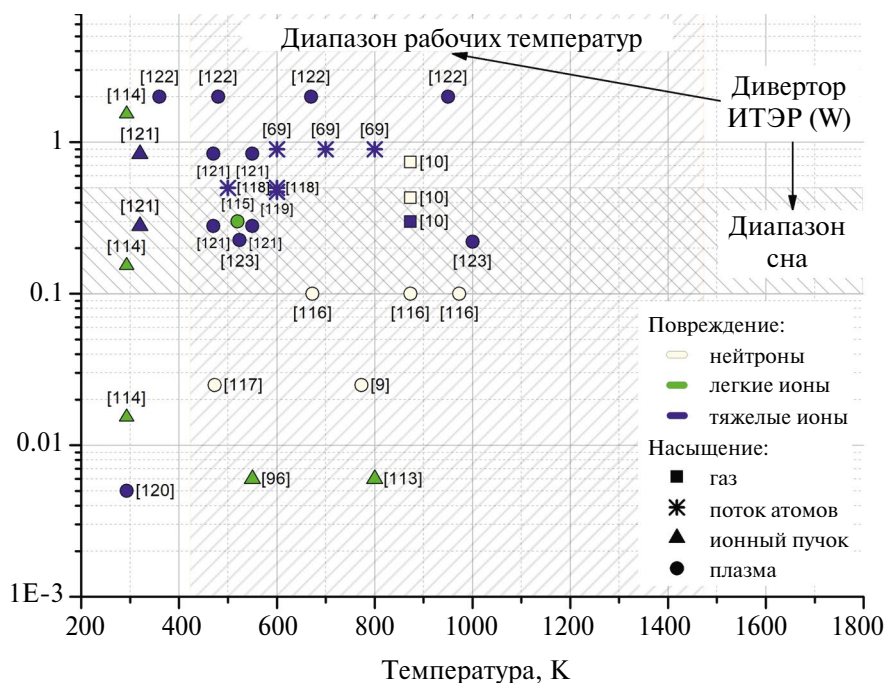


Рис. 3. Параметры экспериментов, в которых исследовался захват в предварительно поврежденный вольфрам. По оси абсцисс отложена температура образца во время его насыщения водородом (К), по оси ординат — доза повреждения (сна); в квадратных скобках указан номер статьи из списка использованной литературы. Цветом символов обозначен тип частиц, которыми образец был предварительно поврежден: молочный — повреждение нейтронами, зеленый — легкими ионами, синий — тяжелыми ионами. Квадратами обозначены эксперименты, в которых ввод водорода осуществлялся путем насыщения в газовой среде, звездочками — облучением атомарным пучком, треугольниками — облучением ионным пучком, кружками — плазменным облучением. Заштрихованной областью показан диапазон ожидаемых температур в диверторе ИТЭР и ожидаемый в нем уровень повреждений.

получить только из экспериментов с образцами, поврежденными нейтронным облучением. На данный момент все эти эксперименты проводились с тепловыми или быстрыми нейтронами, в то время как нейтронный спектр ТЯР будет другим.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. Диапазоны получаемых энергий связи водорода с ловушками различных типов в вольфраме

В ходе работы по обобщению доступной в литературе информации о энергиях связи водорода с ловушками в вольфраме было отобрано и рассмотрено около 30 публикаций, в которых обсуждаются ловушки шести типов: дислокации, вакансии, дислокационные структуры, вакансионные кластеры, полости. Авторы этих работ опубликовали в общей сложности 83 значения энергии связи водорода с ловушками, находящиеся в пределах от 0.65 эВ до 2.46 эВ. Группировка энергий связи по типам дефектов кристаллической решетки дает следующие результаты:

- для дислокаций среднее значение составляет ~1.0 эВ, разброс значений по публикациям в пределах 0.65–1.25 эВ,

- для 1-го атома водорода в вакансии среднее значение составляет ~1.4 эВ, разброс значений по публикациям в пределах 1.05–1.55 эВ,

- для 2-го и т.д. атома водорода в вакансии это значение равно ~1.2 эВ в пределах 1.00–1.35 эВ,

- для дислокационных структур ~1.8 эВ в пределах 1.65–1.85 эВ,

- для вакансионных кластеров ~2.0 эВ в пределах 1.70–2.25 эВ,

- для пустот ~2.2 эВ в пределах 2.05–2.45 эВ.

Сводная информация по энергиям связи с ловушками различных типов представлена на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что на основании литературных данных каждому типу дефектов сложно сопоставить некий диапазон возможных значений энергии связи (разброс 0.20–0.66 эВ). В некоторых случаях эти диапазоны пересекаются или накладываются друг на друга, из-за чего исследователю, получившему определенное значение энергии связи водорода с ловушкой, может быть довольно затруднительно отнести ее к определенному типу дефектов кристаллической решетки вольфрама.

Большой разброс в значениях энергии связи водорода с вакансиями в вольфраме связан с тем, что некоторые авторы предполагали в своих экспериментах захват водорода в вакансию, но не

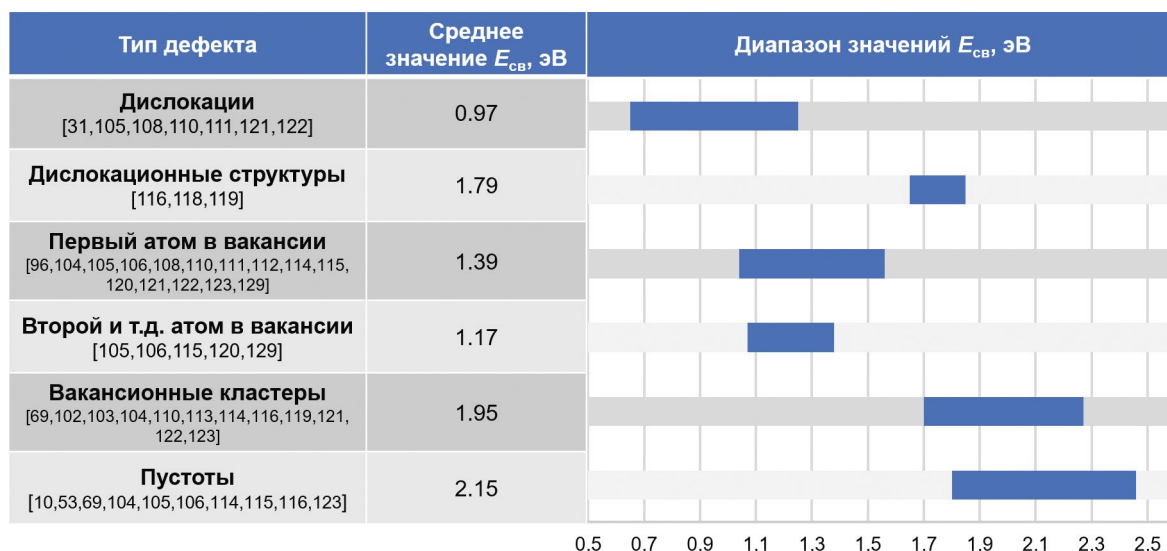


Рис. 4. Диапазоны значений энергии связи водорода с ловушками разного типа в вольфраме.

углублялись в вопрос о том, какой именно атом был захвачен в вакансию для данной ловушки (первый, второй, третий и т.д.). Границу между вакансионными кластерами и пустотами в материале каждый коллектив авторов проводит по-своему, иногда вовсе не разделяя эти группы дефектов. Как правило, дефекты типа пустот наблюдаются при помощи СЭМ или оптического микроскопа.

Следует помнить, что авторами могут быть выделены не все энергии связи для наблюдаемых типов ловушек: например, если термодесорбционный пик, связанный с ловушкой какого-то типа, пренебрежимо мал или “слился” с другими пиками. Результаты определения энергии связи с ловушкой косвенно зависят от того, сколько типов ловушек выбрали авторы для описания своего эксперимента.

Главный недостаток группировки по типам дефектов состоит в том, что авторы в ряде случаев не знают достоверно, а лишь предполагают, какой тип дефектов обуславливает захват водорода с конкретной энергией связи. Некоторые авторы [10, 109, 117], определив энергию связи, не связывают ее ни с каким типом дефектов, поэтому их результаты нельзя классифицировать с этой точки зрения. Иногда энергии связи, довольно близкие по значению и полученные в похожих условиях эксперимента, разные авторы относят к абсолютно разным типам дефектов. Приведем пример: в [104] значение энергии выхода из ловушки 1.04 эВ авторы отнесли к захвату водорода в вакансию; в [105] авторы связали значение 1.07 эВ с энергией выхода 2-го атома водорода из вакансии; в работе [115] значение 1.13 эВ ассоциируется авторами с энергией выхода 4–6-го атома из вакансии; а в работе [111] величина

1.10 эВ соотносится с дислокациями. Подытоживая, можно утверждать, что на данный момент в научном сообществе нет единого мнения о том, какая энергия связи соответствует тем или иным типам дефектов. Нельзя исключать, что энергия связи атома водорода с дислокациями и с частично заполненной вакансией действительно может примерно совпадать. В некоторых случаях можно достоверно связать дефект и энергию связи с ним (этот вопрос рассмотрен в п. 5.2.3), но таких случаев меньшинство. Поэтому осторожные авторы делают несколько предположений о природе наблюдаемой ловушки, не отдавая предпочтение ни одному из них [116, 119].

В качестве альтернативы можно предложить сфокусироваться не на типах дефектов кристаллической решетки, а исходить из характерных условий эксперимента, для которых можно очертить свой “набор” энергий связи водорода с ловушками.

5.2. Связь условий эксперимента и получаемых значений энергии выхода водорода из ловушек

5.2.1. Температура при взаимодействии с водородом

Особенностью вольфрама является его тугоплавкость (температура плавления $T_{\text{плав}} \sim 3700$ К). Такая высокая температура плавления приводит к тому, что залечивание дефектов кристаллической решетки в вольфраме происходит при температурах > 1300 К и находится в диапазоне (0.5–0.7) $T_{\text{плав}} = 1800–2600$ К [137]. Экспериментально полный отжиг радиационных дефектов наблюдается при температуре > 1800 К [48].

Можно выделить несколько характерных температурных диапазонов, в которых происходит залечивание дефектов в вольфраме [137]. В диапазоне температур 523–773 К вакансии в вольфраме становятся подвижными и начинают мигрировать в кристаллической решетке материала, образуя небольшие вакансионные кластеры или исчезая на стоках (стоками могут быть границы зерен, дислокации, поверхность образца). При температурах 720–1150 К в свою очередь начинают мигрировать вакансионные кластеры: они объединяются в кластеры больших размеров или становятся термически нестабильными и распадаются. После 1300 К все вакансионные кластеры становятся нестабильными и в конце концов исчезают. Границы этих температурных диапазонов могут варьироваться в зависимости от количества примесей в вольфрамовом образце, от изначального количества дефектов в нем и от времени, в течение которого проводится отжиг. Согласно правилу Бочвара [138], связывающему температуру начала рекристаллизации металла и температуру его плавления (для вольфрама $T_{\text{рек}} \approx 0.4 \cdot T_{\text{плав}}$), рекристаллизация вольфрама начинается при температурах ≥ 1500 К.

Таким образом, температура, при которой происходит облучение вольфрамовых образцов, напрямую влияет на типы и концентрации ловушек водорода в вольфраме. Это хорошо видно в тех экспериментах, где специально варьировалась температура образца после повреждения: в работе [96] вольфрам повреждали пучком D^+ с энергией 10 кэВ, после чего выдерживали при температуре 550 К, а в работе [113] при тех же условиях выдерживали при 800 К; в первом случае энергия связи водорода с созданной ловушкой была равна 1.56 эВ, а во втором — уже 2.10 эВ, в связи с образованием более крупных вакансионных кластеров. Тенденция увеличения энергии связи водород-ловушка с ростом температуры образца наблюдалась также в работах [69, 105, 106, 123]: например, в последней из работ при 525 К высокотемпературному пику соответствовала энергия связи 1.85 эВ, а при температуре 1000 К высокотемпературный пик не удалось описать той же энергией связи, и более подходящим оказалось значение 2.05 эВ. При температурах 773–950 К в неповрежденных образцах получили энергию связи водород-ловушка, равную 1.70–2.18 эВ [53, 102, 103, 104]. Следует подчеркнуть, что в образцах при этих температурах могут существовать и другие дефекты с такими энергиями связи. Однако в экспериментах неоднократно наблюдалось, что в неповрежденном поликристаллическом вольфраме при температурах ≥ 800 К образуются крупные вакансионные кластеры. Их возникновение после выдержки

образцов при высоких температурах было показано с помощью СЭМ, например, в работе [53]. Возникновение таких крупных дефектов на этапе производства исключено, поэтому их появление хорошо согласуется с описанной выше эволюцией вакансионных кластеров с ростом температуры в вольфраме.

Если в ловушке присутствует водород, отжиг дефектов затрудняется и происходит при более высоких температурах, чем это было бы в не насыщенном водородом образце [119]. В случае вакансий это объясняется повышением энергии миграционного барьера для комплекса вакансии-водород в вольфраме по сравнению с энергией миграционного барьера для пустой вакансии.

5.2.2. Способ ввода водорода

Существует несколько способов ввода водорода в вольфрамовые образцы. Обычно используют облучение ионным пучком или плазмой, а также выдержку образца в газовой среде при повышенной температуре. Реже используют облучение атомарным водородом с энергией 0.2–0.3 эВ, образовавшимся при термической диссоциации молекулы водорода на вольфрамовом капилляре [118, 119].

Ввод водорода в образец с помощью ионного пучка или плазмы позволяет контролировать дозу внедренного водорода и провести само насыщение достаточно быстро. С помощью плазменных установок имитируют облучение вольфрама плазмой с параметрами, ожидаемыми в термоядерном реакторе (в первую очередь в реакторе ИТЭР) или в будущих термоядерных источниках нейтронов (ТИН).

При плазменном облучении образец облучается смесью ионов, образовавшихся из рабочего газа. В частности, при облучении образца дейтериевой плазмой на его поверхность попадает смесь ионов D^+ , D_2^+ , D_3^+ в соотношении, уникальном для каждой установки и, кроме того, меняющемся от эксперимента к эксперименту. Также в плазме будут присутствовать ионы примесей с энергией, которая определяется приложенным к образцу вытягивающим потенциалом. Таким образом, даже при чистом газе поверхность одновременно облучают ионы с разными энергиями. В рассмотренных в данном обзоре публикациях на плазменных установках в настоящий момент достигнуты дозы облучения до 10^{28} D/m² [111].

Ионный пучок представляет собой сепарированный поток моноэнергетичных ионов строго определенной массы, что существенно упрощает интерпретацию результатов. Однако при облучении ионным пучком поток ионов на поверхность и достижимые дозы облучения существен-

но меньше, чем при плазменном облучении, так как при создании ионного пучка “отсекаются” все ионы, не обладающие требуемой массой, а при прохождении ионного тракта часть ионов рассеивается и обрезается диафрагмами для обеспечения максимальной однородности потока в зоне облучения. В рассмотренных в данном обзоре работах максимальные дозы облучения моноэнергетичным ионным пучком составляли 10^{25} D/м² [110]. При ионном и плазменном облучении концентрации водорода на глубине внедрения легко превышают пределы растворимости водорода в вольфраме. Вследствие перенасыщения вакансий водородом происходит образование дивакансий и рост напряжений в кристаллической решетке вольфрама, которые провоцируют появление дислокаций и новых вакансионных кластеров [108]. Высокие дозы облучения водородом приводят к возникновению новых дефектов в приповерхностном слое вольфрама (газонаполненных полостей, блистеров, трещин).

Перенасыщение вакансий проявляется в захвате нескольких атомов водорода в один дефект, поэтому для экспериментов с ионным и плазменным облучением характерно появление разных энергий связи водорода с комплексом вакансии-водород в зависимости от числа атомов, захваченных в одну вакансию (в теории в одну вакансию может быть захвачено до 6 атомов [139]). Чем выше степень заполненности одной вакансии водородом, тем меньше энергия связи водорода с этим комплексом. Как было сказано в п. 5.1, интервал энергий связи водорода с вакансией составляет 1.0–1.5 эВ, с частично заполненной — 1.0–1.35 эВ.

Если энергия облучающих ионов выше определенного значения, ион водорода может выбить атом вольфрама из узла кристаллической решетки, образуя пары Френкеля (вакансию и междоузельный атом). Вакансия является более устойчивым дефектом, чем междоузельный атом [60]. Для иона дейтерия пороговая энергия образования пар Френкеля в вольфраме теоретически составляет 930 эВ [140], хотя на практике создание вакансий наблюдается и при более низкой энергии падающих ионов (215 эВ) [141].

Процесс ввода водорода из газовой среды не повреждает поверхность образцов и не создает в нем внутренних дефектов, так как при таком способе насыщения образца водородом действует только механизм диффузии атомов в объеме кристаллической решетки вольфрама. С другой стороны, вероятность диссоциации молекул водорода на поверхности образцов зависит от качества подготовки поверхности и уменьшается в присутствии оксидных пленок [132]. Диффузия водорода в вольфраме при низкой тем-

пературе довольно медленная, поэтому, чтобы ускорить эксперименты с насыщением вольфрама в газовой среде, их проводят при температурах от ~700 К, при которых ловушки с наименьшими энергиями связи в этих условиях могут не захватывать водород.

Способ ввода водорода облучением тепловыми атомами считается самым “деликатным”: атомы водорода с энергией 0.2–0.3 эВ не повреждают кристаллическую решетку вольфрама, при этом они не проходят этап диссоциации на поверхности металла, поэтому чистота поверхности не влияет на внедрение водорода. Такой способ обычно используется в тех экспериментах, где важно изучить заранее созданные в образце ловушки и исключить повреждающее влияние ионных пучков.

В работе [142] показано, что при плазменном облучении в одну ловушку может быть захвачено больше атомов водорода, чем это было бы при насыщении образца атомарным потоком. Это связано как с большей плотностью потока ионов в сравнении с потоком атомов, так и с прямым внедрением ионов водорода в объем материала, что ведет к возникновению напряжений в кристаллической решетке. Концентрация дейтерия в приповерхностном слое вольфрама после облучения атомарным пучком имеет значение 0.3–0.5 ат. % при дозе $\sim 10^{20}$ D/м² [142], в то время как от ионного пучка с энергией 200 эВ/D⁺ она может достигать 3–5 ат. % при дозе облучения $\sim 10^{24}$ D/м² [143]. Для газа концентрация составляет ~0.4 ат. % [144], а для плазмы — 2–2.5 ат. % (доза облучения $\sim 10^{26}$ D/м²) [145].

5.2.3. Повреждающее облучение

В реакции (1) образуется гелий, поэтому обращенные к плазме поверхности ТЯР будут облучаться ионами гелия, также гелий образуется в результате радиоактивного распада трития. В лабораторных экспериментах исследуют влияние предварительного облучения гелием или совместного облучения ионами гелия и дейтерия на захват дейтерия. Энергии связи водорода с ловушками, индуцированными облучением гелием с энергией 3 кэВ и 20 кэВ, получены в работах [114] и [115] соответственно. В работе [115] авторы также исследовали захват водорода в дефекты, образованные под облучением вольфрама инертными газами (Ne, Ar). Более подробному обсуждению захвата атомов водорода и гелия в дефекты кристаллической решетки облученного гелием вольфрама посвящена, например, работа [146]. Тема одновременного воздействия водорода и гелия на вольфрам достаточно обширна и находится за пределами данного обзора.

Так как на данный момент не существует установок с термоядерным спектром нейтронов, нейтронные повреждения часто имитируют путем облучения тяжелыми ионами того же вещества, что и образец. Имитация эта не идеальна, так как, во-первых, при нейтронном повреждении дефекты создаются по всему объему, а при облучении вольфрама ионами вольфрама создаваемые дефекты имеют некое распределение на малой глубине [60]. Во-вторых, нейтронное облучение вольфрама будет приводить к трансмутации атомов решетки и активации материала, а ионное – нет.

Существуют эксперименты ([69, 96, 113, 118, 119]), направленные на исследование конкретных типов дефектов кристаллической решетки. Повреждая образец пучком ионов, авторы предполагают, что создают в материале определенные дефекты, например, вакансии или вакансионные кластеры, и, определяя из эксперимента энергию связи, могут утверждать, что найденное значение соответствует конкретному типу дефектов. Как правило, в таких экспериментах стремятся снизить начальную концентрацию дефектов в образце путем полировки, отжига дефектов, рекристаллизации при прогреве.

Все доступные на данный момент публикации, в которых были определены энергии связи с дефектами, возникающими в результате нейтронного облучения смешанного спектра, относятся к 40-летней японо-американской программе [147] по изучению влияния нейтронных потоков на те материалы, которые будут применяться в ТЯР и ТИН. По результатам работы этой программы [10, 11, 116, 117, 126] можно сказать, что для вольфрама под нейтронным облучением характерно образование крупных вакансионных кластеров с энергией связи от 1.8 эВ до 2.46 эВ по всей толщине образца даже при относительно малых дозах облучения (0.025 сна).

5.2.4. Остальные параметры

5.2.4.1. Изотопный эффект

В работах [103] и [104] исследовалась энергия выхода трития и дейтерия соответственно при одинаковых условиях эксперимента. При насыщении образцов газообразным тритием найденная энергия связи составила 2.18 эВ, а в случае дейтерия – 2.17 эВ, что укладывается в погрешность ± 0.22 эВ, рассчитанную авторами. Хотя одной серии экспериментов недостаточно для того, чтобы ответить на вопрос о связи между энергией выхода водорода из ловушки и массой используемого изотопа, считается, что такая зависимость не слишком значительна,

и параметры захвата и высвобождения трития из ловушек можно определить в экспериментах с дейтерием.

5.2.4.2. Отжиг

Некоторые дефекты, которые возникли в вольфраме на этапе производства, можно устранить отжигом в лабораторных условиях; отжиг в вакууме уменьшает влияние тех напряжений, которые могли возникнуть в образцах после полировки. Его применяют и в тех случаях, когда исследователям необходимо удалить из образцов водород и дефекты, накопившиеся в этих образцах после предыдущих экспериментов. От температуры, длительности и вакуумных условий этого отжига будут зависеть результаты последующих экспериментов. Отжиг также используют, когда нужно добиться укрупнения зерен кристаллической структуры вольфрама.

Влияние размера зерен на захват водорода в вольфрамовые образцы было исследовано в работе [148]. В исследовании использовалось три образца поликристаллического вольфрама (1 – размер зерна ~ 1.4 мкм, вытянутые зерна ориентированы вдоль поверхности; 2 – размер зерна ~ 1.6 мкм; зерна ориентированы перпендикулярно к поверхности; 3 – размер зерна ~ 17.3 мкм) и один образец монокристаллического вольфрама. Все образцы были повреждены пучком ионов W^{6+} с энергией 20 МэВ до дозы $\sim 10^{18}$ W/m². Далее образцы облучали при 600 К пучком атомов с энергией 0.27 эВ в течение 70 часов. Поток атомов на поверхность составлял $4 \cdot 10^{18}$ D/(m²·с). По результатам ТДС и МЯР был сделан вывод, что влиянием размера зерна и, соответственно, границ зерен на захват при температуре 600 К можно пренебречь (форма ТДС-спектров у всех четырех образцов оказалась одинаковой в пределах погрешности). Интересно добавить, что максимальная концентрация дейтерия по глубине внедрения для всех образцов оказалась примерно одинаковой, в то время как полный захват был выше у образца с размером зерен 1.4 мкм, а самый низкий – у монокристаллического вольфрама. Авторы связывают это с разными транспортными свойствами вольфрама по отношению к водороду при разных размерах зерна, а не с захватом водорода в границы зерен. Таким образом, ловушкой, связанной с границами зерен, можно пренебречь в сравнении с ловушками, которые возникают под действием повреждающего облучения.

5.2.5. Особые случаи

В большинстве работ по изучению ловушек водорода в вольфраме изучают поли- и монокристаллический вольфрам. Вольфрамовое защитное

покрытие в ТЯР может быть изготовлено путем напыления вольфрама на поверхность, поэтому захват водорода в вольфрамовых покрытиях также привлекает внимание исследователей.

В работе [110] были исследованы ТДС-спектры вольфрамовых покрытий, напыленных на углеродную подложку. Соосаждение распыленного вольфрама и дейтерия было изучено в работе [129].

5.3. Группировка ловушек водорода в вольфраме по предистории образцов и типам эксперимента

Попробуем ответить на вопрос, ловушки с какими энергиями связи выбрать для моделирования экспериментальных результатов или оценочных расчетов проектируемых установок. Исходя из условий эксперимента или эксплуатации установки можно предложить следующие диапазоны энергий связи для вольфрамовых материалов.

Ловушки с энергией выхода в диапазоне 0.65–1.00 эВ присутствуют в вольфраме практически всегда, но вклад этих ловушек в захват водорода, как правило, существенно меньше в сравнении с захватом в другие типы ловушек. Этот диапазон стоит учитывать в моделировании прежде всего неповрежденных образцов, для которых ввод водорода осуществляется через газообразную среду или атомарный пучок.

Захват в ловушки в интервале энергий связи 1.00–1.30 эВ характерен, как правило, для ввода водорода в вольфрам через плазму или ионный пучок, особенно для высоких доз насыщения водородом (от 10^{23} D/м²). Эти ловушки идут в паре с ловушками из диапазона 1.30–1.55 эВ и не наблюдаются отдельно от них.

Интервал 1.30–1.55 эВ характерен для большинства случаев взаимодействия водорода с вольфрамом и подходит для моделирования ловушек, создаваемых легкими ионами высоких энергий, а также для вольфрамовых пленок.

Для неповрежденных образцов при температурах выше 773 К у поликристаллического вольфрама и выше 500 К у монокристаллического вольфрама характерно появление ловушки с энергией связи 2.05–2.20 эВ.

Диапазоны для ловушек с высокими энергиями связи (от 1.65 эВ до 2.46 эВ), по-видимому, соответствуют вакансионным кластерам разных размеров (начиная от дивакансий и заканчивая пустотами), поэтому их сложно формально разделить друг от друга. Ситуации, при которых в вольфраме могут сосуществовать вакансионные кластеры разных размеров, крайне разнообразны. Если вольфрам не был предварительно поврежден, то динамику роста размеров ваканси-

онных кластеров можно связать с ростом температуры, но если вольфрам был под воздействием повреждающего облучения, то отследить баланс концентраций “индуцированных” и формирующихся с повышением температуры вакансионных кластеров становится гораздо сложнее. В целом такие случаи можно исчерпывающе описать высокоэнергетичными ловушками с энергиями связи ~1.7, ~1.85, ~2.0 и ~2.15 эВ, причем в каждом конкретном случае могут присутствовать как все четыре перечисленные энергии связи, так и некоторые из них. В целом справедливо утверждение, что с ростом температуры энергия связи смещается от 1.7 эВ в сторону 2.15 эВ. К сожалению, из представленной на данный момент временной экспериментальной базы по энергиям связи водорода с ловушками невозможно выделить более явные закономерности для поврежденного вольфрама.

Перечисленные выше диапазоны энергий связи носят рекомендательный характер. Они служат “отправной точкой” для исследователей, которые хотят промоделировать захват водорода в вольфраме.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен обзор литературы, посвященной энергиям связи водорода с ловушками в вольфраме. Описаны экспериментальные способы исследования ловушек водорода в вольфраме, математические модели захвата водорода в ловушки, существующие программные коды для расчета этих процессов. Рассмотрены основные способы определения энергии связи водорода с ловушкой, указаны факторы, которые могут исказить результаты исследований. Проведен литературный обзор публикаций, в которых авторы определяли энергии связи атома водорода с ловушками в вольфраме. Описанные в этих статьях эксперименты сведены в таблицу с указанием основных параметров образцов и экспериментов. Наглядно показано, какие диапазоны температур, доз повреждения и насыщения экспериментально исследованы на данный момент в контексте энергии связи водорода с дефектами в вольфраме. Выделены интервалы энергий связи с различными типами дефектов кристаллической решетки, указаны недостатки классификации экспериментально полученных энергий связи по типам дефектов кристаллической решетки. Подробно рассмотрено влияние постановки эксперимента на определяемые из экспериментальных данных энергии связи водорода с ловушкой. Даны рекомендации по выбору оптимальных значений энергии связи водорода с ловушками в зависимости от условий эксперимента или эксплуатации.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Philipps V., Mertens Ph., Matthews G.F., Maier H., Edwards P., Loving A., Riccardo V., Greuner H., Neu R., Schmidt A., Rubel M., Ruset C., Villedieu E. and JET-EFDA contributors. Overview of the JET ITER-like Wall Project // *Fusion Eng. and Design*. 2010. V. 85. № 7–9. P. 1581–1586.
2. Missirlian M., Firdaouss M., Richou M., Hernandez C., Gargiulo L., Bucalossi J., Corre Y., Delmas E., Greuner H., Gunn J., Hatchressian J.-C., Jalageas R., Li Q., Lipa M., Luo G., Roche H., Saille A., Tsiirone E., Wang W., Zago B. Manufacturing, testing and installation of the full tungsten actively cooled ITER-like divertor for WEST tokamak /32nd Symposium on Fusion Technology (SOFT 2022). 2022.
3. Hirai T., Escourbiac F., Barabash V., Durocher A., Fedosov A., Ferrand L., Jokinen T., Komarov V., Merola M., Carpentier-Chouchana S., Arkhipov N., Kuznetsov V., Volodin A., Suzuki S., Ezato K., Seki Y., Riccardi B., Bednarek M., Gavila P. Status of technology R&D for the ITER tungsten divertor monoblock // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 463. P. 1248–1251.
4. Михайлов В.Н., Евтихин В.А., Люблинский И.Е., Вертков А.В., Чуманов А.Н. Литий в термоядерной и космической энергетике XXI века. М.: Энергоатомиздат, 1999. с.
5. Alefeld G., Völkl J. Hydrogen in metals I – Basic properties / *Topics in Appl. Phys.* V. 28. Berlin and New York, 1978. 428 p.
6. Писарев А.А. Проницаемость водорода через металлы: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
7. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
8. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 202 с.
9. Causey R.A., Venhaus T.J. The use of tungsten in fusion reactors: a review of the hydrogen retention and migration properties // *Phys. Scripta*. 2001. V. 2001. № T94. P. 9–15.
10. Hatano Y., Shimada M., Alimov V.Kh., Shi J., Hara M., Nozaki T., Oya Y., Kobayashi M., Okuno K., Oda T., Cao G., Yoshida N., Futagami N., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Takagi I., Hatakeyama M., Kurishita H., Sokolov M.A. Trapping of hydrogen isotopes in radiation defects formed in tungsten by neutron and ion irradiations // *J. Nuclear Mater.* 2013. V. 438. P. 114–119.
11. Kobayashi M.I., Shimada M., Taylor C.N., Nobuta Y., Hatano Y., Oya Y. Numerical analysis of deuterium migration behaviors in tungsten damaged by fast neutron by means of gas absorption method // *Fusion Eng. and Design*. 2021. V. 168. P. 112635.
12. Van Gorkum A.A., Kornelsen E.V. Quantitative thermal desorption spectrometry of ionically implanted inert gases – I. Fundamental aspects // *Vacuum*. 1981. V. 31. № 2. P. 89–98.
13. Kornelsen E.V., Van Gorkum A.A. Quantitative thermal desorption spectrometry of ionically implanted inert gases – II. Technical requirements // *Vacuum*. 1981. V. 31. № 2. P. 99–111.
14. Myers S.M., Richards P.M., Wampler W.R., Besenbacher F. Ion-beam studies of hydrogen-metal interactions // *J. of Nuclear Mater.* 1989. V. 165. № 1. P. 9–64.
15. Zibrov M. The influence of radiation, mechanical, and plasma-induced damage on deuterium retention in tungsten: дис. Ghent University, 2018. 182 p.
16. Ефимов В.С., Гаспарян Ю.М., Писарев А.А. Исследование тонкой структуры спектров термодесорбции дейтерия из вольфрама // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 5. С. 79–79.
17. Rusinov A., Gasparyan Y., Trifonov N., Pisarev A., Lindig S., Sakamoto M. Investigation of hydrogen-defect interaction in tungsten by the probe fluence method // *J. of Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S645–S648.
18. Бекман И.Н. Высшая математика: математический аппарат диффузии: учебник для вузов / И.Н. Бекман. – 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2023. 459 с.
19. Frauenfelder R. Solution and diffusion of hydrogen in tungsten // *J. of Vacuum Sci. Technology*. 1969. V. 6. № 3. P. 388–397.
20. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Потанов С.В., Агафонова Н.Н., Немец В.М. Масс-спектральные методы прямого элементного и изотопного анализа твердотельных материалов // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 4. С. 427–444.
21. Hollingsworth A., Lavrentiev M.Yu., Watkins R., Davies A.C., Davies S., Smith R., Mason D.R., Baron-Wiechec A., Kollo Z., Hess J., Jepsu I., Likonen J., Heinola K., Mizohata K., Meslin E., Barthe M.-F., Widdowson A., Grech I.S., Abraham K., Pender E., McShee A., Martynova Y., Freisinger M., De Backer A. Comparative study of deuterium retention in irradiated Eurofer and Fe–Cr from a new ion implantation materials facility // *Nuclear Fusion*. 2019. V. 60. № 1. P. 016024.
22. Haasz A.A., Poon M., Macaulay-Newcombe R.G., Davis J.W. Deuterium retention in single crystal tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2001. V. 290. P. 85–88.
23. Coad J.P., Likonen J., Rubel M., Vainonen-Ahlgren E., Hole D.E., Sajavaara T., Renvall T., Matthews G.F., JET EFDA Contributors. Overview of material re-deposition and fuel retention studies at JET with the Gas Box divertor // *Nuclear Fusion*. 2006. V. 46. № 2. P. 350.
24. Karhunen J., Hakola A., Likonen J., Lissowski A., Laan M., Paris P., JET EFDA Contributors. Applica-

- bility of LIBS for in situ monitoring of deposition and retention on the ITER-like wall of JET-comparison to SIMS // *J. Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 931–935.
25. Mayer M., Rohde V., Likonen J., Vainonen-Ahlgren E., Krieger K., Gong X., Chen J., ASDEX Upgrade Team. Carbon erosion and deposition on the ASDEX Upgrade divertor tiles // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 337. P. 119–123.
 26. Pavlyak F. Investigation of hydrogen sensitivity of SIMS method // *Surface Interface Analysis.* 1992. V. 19. № 1–12. P. 232–236.
 27. Wilde M., Fukutani K. Hydrogen detection near surfaces and shallow interfaces with resonant nuclear reaction analysis // *Surface Sci. Reports.* 2014. V. 69. № 4. P. 196–295.
 28. Mayer M. SIMNRA user's guide. 1997.
 29. Alimov V.K., Roth J., Mayer M. Depth distribution of deuterium in single- and polycrystalline tungsten up to depths of several micrometers // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 337. P. 619–623.
 30. Langley R.A., Picraux S.T., Vook F.L. Depth distribution profiling of deuterium and sup 3He / Sandia Labs., Albuquerque, N. Mex. (USA), 1974.
 31. Alimov V.K., Mayer M., Roth J. Differential cross-section of the D (3He, p) 4He nuclear reaction and depth profiling of deuterium up to large depths // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2005. V. 234. № 3. P. 169–175.
 32. Manhard A. Deuterium inventory in tungsten after plasma exposure: a microstructural survey: дис. Universität Augsburg, 2012. 199 p.
 33. Wright G.M., Whyte D.G., Lipschultz B. Measurement of hydrogenic retention and release in molybdenum with the DIONISOS experiment // *J. Nuclear Mater.* 2009. V. 390. P. 544–549.
 34. Алимов В.Х., Бобырь Н.П., Спицын А.В., Черкез Д.И. Удержание дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез.* 2017. Т. 40. № 4. С. 25–39.
 35. Lhuillier P.E., Belhabib T., Desgardin P., Courtois B., Sauvage T., Barthe M.F., Thomann A.L., Brault P., Tessier Y. Helium retention and early stages of helium-vacancy complexes formation in low energy helium-implanted tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2013. V. 433. № 1–3. P. 305–313.
 36. Takagi I., Nomura S., Minamimoto T., Akiyoshi M., Kobayashi T., Sasaki T. Hydrogen–deuterium exchange on plasma-exposed W and SS surface // *J. of Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 1125–1128.
 37. Alimov V.K., Tyburska-Püschel B., Roth J., Hatano Y., Isobe K., Matsuyama M., Yamanishi T. Hydrogen isotope exchange in tungsten irradiated sequentially with low-energy deuterium and protium ions // *Physica Scripta.* 2011. V. 2011. № T145. P. 014037.
 38. Ogorodnikova O.V., Dubov L.Yu., Stepanov S.V., Terentyev D., Funtikov Yu.V., Shtotsky Yu.V., Stolbunov V.S., Efimov V., Gutorov K. Annealing of radiation-induced defects in tungsten: positron annihilation spectroscopy study // *J. of Nuclear Mater.* 2019. V. 517. P. 148–151.
 39. Selim F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials-a review // *Mater. Characterization.* 2021. V. 174. P. 110952.
 40. Dupasquier A., Manninen M.J. Positrons in solids. Berlin: Springer, 1979. T. 12. 258 c.
 41. Eldrup M., Singh B.N. Studies of defects and defect agglomerates by positron annihilation spectroscopy // *J. Nuclear Mater.* 1997. V. 251. P. 132–138.
 42. Jean J.Y., Mallon P.E., Schrader D.M. Principles and application of positron & positronium chemistry. Pte. Ltd, Singapore, 2003. 406 c.
 43. Shu W.M., Kawasuso A., Miwa Y., Wakai E., Luo G.N., Yamanishi T. Microstructure dependence of deuterium retention and blistering in the near-surface region of tungsten exposed to high flux deuterium plasmas of 38 eV at 315 K // *Physica Scripta.* 2007. V. 2007. № T128. P. 96–99.
 44. Eleveld H., Van Veen A. Void growth and thermal desorption of deuterium from voids in tungsten // *J. Nuclear Mater.* 1994. V. 212. P. 1421–1425.
 45. Debelle A., Barthe M.F., Sauvage T. First temperature stage evolution of irradiation-induced defects in tungsten studied by positron annihilation spectroscopy // *J. Nuclear Mater.* 2008. V. 376. № 2. P. 216–221.
 46. Zhu S., Xu Y., Wang Z., Zheng Y., Zhou D., Du E., Yuan D., Fukuda M., Mihara M., Matsuta K., Minamisono T. Positron annihilation lifetime spectroscopy on heavy ion irradiated stainless steels and tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2005. V. 343. № 1–3. P. 330–332.
 47. Liu F., Xu Y., Zhou H., Li X.-C., Song Y., Zhang C., Li Q., He C., Luo G.-N. Defect production and deuterium retention in quasi-homogeneously damaged tungsten // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2015. T. 351. C. 23–26.
 48. Zibrov M., Egger W., Heikinheimo J., Mayer M., Tuomisto F. Vacancy cluster growth and thermal recovery in hydrogen-irradiated tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 531. P. 152017.
 49. Гоулдстейн Дж., Ньюберри Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 303 с.
 50. Falsafi S.R., Rostamabadi H., Assadpour E., Jafari S.M. Morphology and microstructural analysis of bioactive-loaded micro/nanocarriers via microscopy techniques; CLSM/SEM/TEM/AFM // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2020. V. 280. P. 102166.
 51. Manhard A., Matern G., Balden M. A step-by-step analysis of the polishing process for tungsten specimens // *Practical Metallography.* 2013. V. 50. № 1. P. 5–16.
 52. Голубева А.В., Курнаев В.А., Майер М., Пот И. Захват дейтерия в плазменно-напыленный воль-

- фрам // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2007. № 2. С. 18–25.
53. *Gasparyan Y., Rasinski M., Mayer M., Pisarev A., Roth J.* Deuterium ion-driven permeation and bulk retention in tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 417. № 1–3. P. 540–544.
 54. *Гаспарян Ю.М.* Захват и газовыделение дейтерия при ионном внедрении в вольфрам: дис. Нац. иссл. ядер. ун-т “МИФИ”, 2009. 125 с.
 55. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
 56. *Reimer L.* Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. SSOS. V.36. Springer, 2013. 547p.
 57. *Хрипунов Б.И., Койдан В.С., Рязанов А.И., Гурев В.М., Корниенко С.Н., Латушкин С.Т., Муксунув А.М., Семенов Е.В., Столярова В.Г., Унжегов В.Н.* Радиационно-поврежденный вольфрам: получение и исследование в потоке стационарной плазмы // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2017. Т. 40. № 4. С. 40–49.
 58. *Zibrov M., Balden M., Dickmann M., Dubinko A., Egger W., Mayer M., Terentyev D., Wirtz M.* Deuterium trapping by deformation-induced defects in tungsten // *Nuclear Fusion*. 2019. V. 59. № 10. P. 106056.
 59. *Chrominski W., Ciupinski L., Bazarnik P., Markelj S., Schwarz-Selinger T.* TEM investigation of the influence of dose rate on radiation damage and deuterium retention in tungsten // *Mater. Characterization*. 2019. V. 154. P. 1–6.
 60. *Pečovnik M.* The influence of hydrogen isotopes on the behaviour of crystal lattice defects in tungsten: дис. Univerza v Ljubljani, 2021. 169 с.
 61. *Wang P., Cao Q., Hou J., Kong X.S., Chen L., Xie Z.M.* Implantation and desorption of H isotopes in W revisited by object kinetic Monte Carlo simulation // *J. Nuclear Mater.* 2022. V. 561. P. 153576.
 62. *Becquart C.S., Domain C., Sarkar U., Debacker A., Hou M.* Microstructural evolution of irradiated tungsten: Ab initio parameterisation of an OKMC model // *J. Nuclear Mater.* 2010. V. 403. № 1–3. P. 75–88.
 63. *Jiménez F., Ortiz C.J.* A GPU-based parallel Object kinetic Monte Carlo algorithm for the evolution of defects in irradiated materials // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 113. P. 178–186.
 64. *McNabb A., Foster P.K.* A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels // *Trans. Met. Soc. AIME*. 1963. V. 227. № 3. P. 618–627.
 65. *Myers S.M., Wampler W.R., Besenbacher F.* Trapping and surface recombination of ion-implanted deuterium in stainless steel // *J. Appl. Phys.* 1984. V. 56. № 6. P. 1561–1571.
 66. *Longhurst G.R.* TMAP7 User Manual. Idaho National Laboratory (INL). 2008. 79 с.
 67. *Merrill B.J., Shimada M., Humrickhouse P.W.* Simulating tritium retention in tungsten with a multiple trap model in the TMAP code // *J. Plasma and Fusion Research SERIES*. 2013. V. 10. P. 71–75.
 68. *Simmonds M.J.* Investigating Fusion Relevant Plasma Material Interactions: Analyzing Hydrogenic Isotope Retention in Heavy-Ion Damaged Tungsten. University of California, San Diego, 2018.
 69. *Gasparyan Yu.M., Ogorodnikova O.V., Efimov V.S., Mednikov A., Marenkov E.D., Pisarev A.A., Markelj S., Čadež I.* Thermal desorption from self-damaged tungsten exposed to deuterium atoms // *J. Nuclear Mater.* 2015. V. 463. P. 1013–1016.
 70. *Guterl J., Smirnov R.D., Krashenninnikov S.I., Zibrov M., Pisarev A.A.* Theoretical analysis of deuterium retention in tungsten plasma-facing components induced by various traps via thermal desorption spectroscopy // *Nuclear Fusion*. 2015. V. 55. № 9. P. 093017.
 71. *Oya Y., Li X., Sato M., Yuyama K., Zhang L., Kondo S., Hinoki T., Hatano Y., Watanabe H., Yoshida N., Chikada T.* Thermal desorption behavior of deuterium for 6 MeV Fe ion irradiated W with various damage concentrations // *Journal of Nuclear Materials*. 2015. V. 461. P. 336–340.
 72. *Pick M.A., Sonnenberg K.* A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation // *J. Nuclear Mater.* 1985. V. 131. № 2–3. P. 208–220.
 73. *Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M.* Deuterium retention in tungsten in dependence of the surface conditions // *J. Nuclear Mater.* 2003. V. 313. P. 469–477.
 74. *Hu A., Hassanein A.* Modeling hydrogen isotope behavior in fusion plasma-facing components // *J. Nuclear Mater.* 2014. V. 446. № 1–3. P. 56–62.
 75. *Hindmarsh A.C., Brown P.N., Grant K.E., Lee S.L., Serban R., Shumaker D.E., Woodward C.S.* SUNDIALS: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers // *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*. 2005. V. 31. № 3. P. 363–396.
 76. *Ahlgren T., Heinola K., Vörtler K., Keinonen J.* Simulation of irradiation induced deuterium trapping in tungsten // *Journal of nuclear materials*. 2012. V. 427. № 1–3. P. 152–161.
 77. *Grigorev P., Matveev D., Bakaeva A., Terentyev D., Zhurkin E.E., Van Oost G., Noterdaeme J.M.* Modeling deuterium release from tungsten after high flux high temperature deuterium plasma exposure // *J. Nuclear Mater.* 2016. V. 481. P. 181–189.
 78. *Sang C., Bonnin X., Warrior M., Rai A., Schneider R., Sun J., Wang D.* Modelling of hydrogen isotope inventory in mixed materials including porous deposited layers in fusion devices // *Nuclear Fusion*. 2012. V. 52. № 4. P. 043003.
 79. *Wang Z., Sang C., Wang D.* Modelling of deuterium retention and outgassing in self-damaged tungsten under low-energy atomic D flux irradiation: the effects of surface processes // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 540. P. 152390.

80. Oberkofler M., Reinelt M., Linsmeier C. Retention and release mechanisms of deuterium implanted into beryllium // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2011. V. 269. № 11. P. 1266–1270.
81. Matveev D., Wensing M., Möller S., Kreter A., Brezinsek S., Linsmeier C. Hydrogen outgassing following plasma exposure // EUROFUSION WPPFC–CP(16). 2016. P. 14877.
82. Buzi L. Influence of the particle flux on surface modifications of tungsten: дис. — Université de Lorraine, 2015. 162 с.
83. Piechoczek R., Reinelt M., Oberkofler M., Allouche A., Linsmeier C. Deuterium trapping and release in Be (0 0 0 1), Be (11–20) and polycrystalline beryllium // J. Nuclear Mater. 2013. V. 438. P. S1072–S1075.
84. Hodille E.A., Bonnin X., Bisson R., Angot T., Becquart C.S., Layet J.M., Grisolia C. Macroscopic rate equation modeling of trapping/detrapping of hydrogen isotopes in tungsten materials // J. Nuclear Mater. 2015. V. 467. P. 424–431.
85. Hodille E.A., Ferro Y., Fernandez N., Becquart C.S., Angot T., Layet J.M., Bisson R., Grisolia C. Study of hydrogen isotopes behavior in tungsten by a multi trapping macroscopic rate equation model // Physica Scripta. 2016. V. 2016. № T. 167. P. 014011.
86. Hodille E.A., Markelj S., Pecovnik M., Ajmalghan M., Piazza Z.A., Ferro Y., Schwarz-Selinger T., Grisolia C. Kinetic model for hydrogen absorption in tungsten with coverage dependent surface mechanisms // Nuclear Fusion. 2020. V. 60. № 10. P. 106011.
87. Pecovnik M., Schwarz-Selinger T., Markelj S. Experiments and modelling of multiple sequential MeV ion irradiations and deuterium exposures in tungsten // J. Nuclear Mater. 2021. V. 550. P. 152947.
88. Delaporte-Mathurin R., Hodille E.A., Mougenot J., Charles Y., Grisolia C. Finite element analysis of hydrogen retention in ITER plasma facing components using FESTIM // Nuclear Mater. Energy. 2019. V. 21. P. 100709.
89. Benannoune S., Charles Y., Mougenot J., Gaspérini M., De Temmerman G. Numerical simulation by finite element modelling of diffusion and transient hydrogen trapping processes in plasma facing components // Nuclear Mater. Energy. 2019. V. 19. P. 42–46.
90. ABAQUS User Subroutines Reference Manual. Simulia, Dassault Système, 2011.
91. Schmid K., Rieger V., Manhard A. Comparison of hydrogen retention in W and W/Ta alloys // J. Nuclear Mater. 2012. V. 426. № 1–3. P. 247–253.
92. Schmid K. Diffusion-trapping modelling of hydrogen recycling in tungsten under ELM-like heat loads // Physica Scripta. 2016. V. 2016. № T167. P. 014025.
93. Schmid K., Von Toussaint U., Schwarz-Selinger T. Transport of hydrogen in metals with occupancy dependent trap energies // J. Applied Physics. 2014. V. 116. № 13. P. 134901.
94. Schmid K., Zibrov M. On the use of recombination rate coefficients in hydrogen transport calculations // Nuclear Fusion. 2021. T. 61. № 8. P. 086008.
95. Kissinger H.E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1956. V. 57. № 4. P. 217–221.
96. Zibrov M., Ryabtsev S., Gasparyan Y., Pisarev A. Experimental determination of the deuterium binding energy with vacancies in tungsten // J. Nuclear Mater. 2016. V. 477. P. 292–297.
97. Wei F.G., Enomoto M., Tsuzaki K. Applicability of the Kissinger's formula and comparison with the McNabb–Foster model in simulation of thermal desorption spectrum // Comp. Mater. Sci. 2012. V. 51. № 1. P. 322–330.
98. Cheng L., Enomoto M., Wei F.G. Further assessment of the Kissinger formula in simulation of thermal desorption spectrum of hydrogen // ISIJ international. 2013. V. 53. № 2. P. 250–256.
99. Зибров М.С., Шубина А.С., Гаспарян Ю.М., Писарев А.А. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева // ВАХТ. Серия “Термоядерный синтез”. 2015. Т. 38. № 1. С. 32–41.
100. Oriani R.A. The diffusion and trapping of hydrogen in steel // Acta Metal. 1970. V. 18. № 1. P. 147–157.
101. Шишкова Т.А., Голубева А.В., Розенкевич М.Б. Изотопный эффект при взаимодействии водорода с материалами термоядерных реакторов // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1371–1392, в печати.
102. Liu F., Zhou H., Li X.-C., Xu Y., An Z., Mao H., Xing W., Hou Q., Luo G.-N. Deuterium gas-driven permeation and subsequent retention in rolled tungsten foils // J. Nuclear Mater. 2014. V. 455. № 1–3. P. 248–252.
103. Ye X., Li G., Liang C., Ma B., Xiang X., Zheng Z., Ni M., Chen C. Determination of the detrapping energy of tritium in tungsten // J. Nuclear Mater. 2021. V. 544. P. 152662.
104. Ye X., Wang W., Pan Q., Jiang C., Wang Y., Chen X., Wu J., Chen C. Comparison of deuterium retention in tungsten exposed to deuterium plasma and gas // Nuclear Mater. Energy. 2020. V. 24. P. 100775.
105. Poon M., Haasz A.A., Davis J.W. Modelling deuterium release during thermal desorption of D⁺-irradiated tungsten // J. Nuclear Mater. 2008. V. 374. № 3. P. 390–402.
106. Roszell J.P., Davis J.W., Haasz A.A. Temperature dependence of deuterium retention mechanisms in tungsten // J. Nuclear Mater. 2012. V. 429. № 1–3. P. 48–54.
107. Anderl R.A., Holland D.F., Longhurst G.R., Pawelko R.J., Trybus C.L., Sellers C.H. Deuterium transport and trapping in polycrystalline tungsten // Fusion Technology. 1992. V. 21. № 2P2. P. 745–752.
108. Ogorodnikova O.V., Roth J., Mayer M. Ion-driven deuterium retention in tungsten // J. Applied Phys. 2008. V. 103. № 3. P. 034902.

109. Nakamura H., Hayashi T., Iwai Y., Nishi M. The effect of annealing on the transient deuterium permeation characteristics of tungsten // *Fusion technology*. 2001. V. 39. № 2P2. P. 894–898.
110. Ogorodnikova O.V., Sugiyama K., Schwarz-Selinger T., Dürbeck T., Balden M. Ion-induced deuterium retention in tungsten coatings on carbon substrate // *Journal of nuclear materials*. 2011. V. 419. № 1–3. P. 194–200.
111. Liu M., Guo W., Cheng L., Wang J., Wang S., Yin H., Wang T., Huang Y., Yuan Y., Schwarz-Selinger T., De Temmerman G., Cao X.-Z., Luo G.-N., Lu G.-H. Blister-dominated retention mechanism in tungsten exposed to high-fluence deuterium plasma // *Nuclear Fusion*. 2020. V. 60. № 12. P. 126034.
112. Eleveld H., Van Veen A. Deuterium interaction with impurities in tungsten studied with TDS // *J. Nuclear Mater.* 1992. V. 191. P. 433–438.
113. Ryabtsev S., Gasparyan Y., Zibrov M., Shubina A., Pisarev A. Deuterium thermal desorption from vacancy clusters in tungsten // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2016. V. 382. P. 101–104.
114. Harutyunyan Z., Gasparyan Y., Ryabtsev S., Efimov V., Ogorodnikova O., Pisarev A., Kanashenko S. Deuterium trapping in the subsurface layer of tungsten pre-irradiated with helium ions // *J. Nuclear Mater.* 2021. V. 548. P. 152848.
115. Qin S.Y., Jin S., Zou D.R., Cheng L., Shu X.L., Hou Q., Lu G.H. The effect of inert gas pre-irradiation on the retention of deuterium in tungsten: a TMAP investigation combined with first-principles method // *Fusion Engineering and Design*. 2017. V. 121. P. 342–347.
116. Oya Y., Sun F., Yamauchi Y., Nobuta Y., Shimada M., Taylor C.N., Wampler W.R., Nakata M., Garrison L.M., Hatano Y. D retention and depth profile behavior for single crystal tungsten with high temperature neutron irradiation // *J. Nuclear Mater.* 2020. V. 539. P. 152323.
117. Shimada M., Cao G., Hatano Y., Oda T., Oya Y., Hara M., Calderoni P. The deuterium depth profile in neutron-irradiated tungsten exposed to plasma // *Physica Scripta*. 2011. V. 2011. № T145. P. 014051.
118. Hodille E.A., Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Becquart C.S., Bisson R., Grisolia C. Simulations of atomic deuterium exposure in self-damaged tungsten // *Nuclear Fusion*. 2017. V. 57. № 5. P. 056002.
119. Hodille E.A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Založnik A., Pečovnik M., Kelemen M., Grisolia C. Stabilization of defects by the presence of hydrogen in tungsten: simultaneous W-ion damaging and D-atom exposure // *Nuclear Fusion*. 2018. V. 59. № 1. P. 016011.
120. Fransens J.R., Abd El Keriem M.S., Pleiter F. Hydrogen-vacancy interaction in tungsten // *J. Physics: Condensed Matter*. 1991. V. 3. № 49. P. 9871.
121. Ogorodnikova O.V., Tyburska B., Alimov V.K., Ertl K. The influence of radiation damage on the plasma-induced deuterium retention in self-implanted tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S661–S666.
122. Wright G.M., Mayer M., Ertl K., de Saint-Aubin G., Rapp J. TMAP7 simulations of deuterium trapping in pre-irradiated tungsten exposed to high-flux plasma // *J. Nuclear Mater.* 2011. V. 415. № 1. P. S636–S640.
123. 't Hoen M.H.J., Mayer M., Kleyn A.W., Schut H., Zeijlmans van Emmichoven P.A. Reduced deuterium retention in self-damaged tungsten exposed to high-flux plasmas at high surface temperatures // *Nuclear Fusion*. 2013. V. 53. № 4. P. 043003.
124. Quastel A.D., Davis J.W., Haasz A.A., Macaulay-Newcombe R.G. Effect of post-D⁺-irradiation time delay and pre-TDS heating on D retention in single crystal tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2006. V. 359. № 1–2. P. 8–16.
125. Nakamura H., Hayashi T., Nishi M., Arita M., Okuno K. Implantation driven permeation behavior of deuterium through pure tungsten // *Fusion engineering and design*. 2001. V. 55. № 4. P. 513–520.
126. Kobayashi M., Shimada M., Taylor C.N., Buchenauer D., Kolasinski R., Koyanagi T., Nobuta Y., Hatano Y., Oya Y. Influence of dynamic annealing of irradiation defects on the deuterium retention behaviors in tungsten irradiated with neutron // *Fusion Engineering and Design*. 2019. V. 146. P. 1624–1627.
127. Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Ciupiński Ł., Grzonka J., Vavpetič P., Pelicon P. The influence of the annealing temperature on deuterium retention in self-damaged tungsten // *Physica Scripta*. 2016. V. 2016. № T167. P. 014031.
128. Markelj S., Založnik A., Schwarz-Selinger T., Ogorodnikova O.V., Vavpetič P., Pelicon P., Čadež I. In situ NRA study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms // *J. Nuclear Mater.* 2016. T. 469. C. 133–144.
129. Krat S., Gasparyan Y., Vasina Y., Davletiyarova A., Pisarev A. Tungsten-deuterium co-deposition: Experiment and analytical description // *Vacuum*. 2018. V. 149. P. 23–28.
130. Kremer K., Brucker M., Jacob W., Schwarz-Selinger T. Influence of thin surface oxide films on hydrogen isotope release from ion-irradiated tungsten // *Nuclear Mater. Energy*. 2022. V. 30. P. 101137.
131. Moshkunov K.A., Schmid K., Mayer M., Kurnaev V.A., Gasparyan Y.M. Air exposure and sample storage time influence on hydrogen release from tungsten // *J. Nuclear Mater.* 2010. V. 404. № 3. P. 174–177.
132. Заика Ю.В., Костикова Е.К., Нечаев Ю.С. Пики термодесорбции водорода: моделирование и интерпретация // *Журнал технич. физики*. 2021. T. 91. № 2. С. 222–231.
133. Roth J., Tsitrone E., Loarer T., Philipps V., Brezinsek S., Loarte A., Counsell G.F., Doerner R.P., Schmid K., Ogorodnikova O.V., Causey R.A. Tritium inventory in ITER plasma-facing materials and tritium removal procedures // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. 2008. V. 50. № 10. P. 103001.
134. You J.H., Visca E., Barrett T., Böswirth B., Crescenzi F., Domptail F., Fursdon M., Gallay F., Ghidersa B.-E., Gre-

- uner H., Li M., Müller A.v., Reiser J., Richou M., Roccella S., Vorpahl Ch. European divertor target concepts for DEMO: Design rationales and high heat flux performance // Nuclear Mater. Energy. 2018. V. 16. P. 1–11.
135. Villari R., Barabash V., Escourbiac F., Ferrand L., Hirai T., Komarov V., Loughlin M., Merola M., Moro F., Petrizzi L., Podda S., Polunovsky E., Brolatti G. Nuclear analysis of the ITER full-tungsten divertor // Fusion Engineering and Design. 2013. V. 88. № 9–10. P. 2006–2010.
 136. Roth J., Tsitrone E., Loarte A., Loarer Th., Counsell G., Neu R., Philipps V., Brezinsek S., Lehnen M., Coad P., Grisolia Ch., Schmid K., Krieger K., Kallenbach A., Lipschultz B., Doerner R., Causey R., Alimov V., Shu W., Ogorodnikova O., Kirschner A., Federici G., Kukushkin A., EFDA PWI Task Force, ITER PWI Team, Fusion for Energy, ITPA SOL/DIV. Recent analysis of key plasma wall interactions issues for ITER // J. Nuclear Mater. 2009. V. 390. P. 1–9.
 137. Ogorodnikova O.V., Sugiyama K. Effect of radiation-induced damage on deuterium retention in tungsten, tungsten coatings and Eurofer // J. Nuclear Mater. 2013. V. 442. № 1–3. P. 518–527.
 138. Будаев В.П. Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в ИТЭР и токамаках реакторного масштаба (обзор) // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. 5–33.
 139. Lu G.H., Zhou H.B., Becquart C.S. A review of modelling and simulation of hydrogen behaviour in tungsten at different scales // Nuclear Fusion. 2014. V. 54. № 8. P. 086001.
 140. Gao L., Wilde M., Manhard A., von Toussaint U., Jacob W. Hydrogen atom-ion synergy in surface lattice modification at sub-threshold energy // Acta Materialia. 2020. V. 201. P. 55–62.
 141. Gao L., Jacob W., Von Toussaint U., Manhard A., Balden M., Schmid K., Schwarz-Selinger T. Deuterium supersaturation in low-energy plasma-loaded tungsten surfaces // Nuclear Fusion. 2016. V. 57. № 1. P. 016026.
 142. Založnik A., Markelj S., Schwarz-Selinger T., Schmid K. Deuterium atom loading of self-damaged tungsten at different sample temperatures // J. Nuclear Mater. 2017. V. 496. P. 1–8.
 143. Alimov V.K., Roth J. Hydrogen isotope retention in plasma-facing materials: review of recent experimental results // Phys. Scripta. 2007. V. 2007. № T128. P. 6–13.
 144. Alimov V.Kh., Hatano Y., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Shi J., Matsuyama M., Isobe K., Yamanishi T. The effect of displacement damage on deuterium retention in tungsten exposed to D neutrals and D₂ gas // J. Nuclear Mater. 2013. V. 438. P. 959–962.
 145. Alimov V.Kh., Hatano Y., Sugiyama K., Roth J., Tyburska-Püschel B., Dorner J., Shi J., Matsuyama M., Isobe K., Yamanishi T. Deuterium retention in self-damaged tungsten // J. Nuclear Mater. 2009. V. 395. № 1–3. P. 150–155.
 146. Арутюнян З.Р. Влияние гелия на захват ионов дейтерия в вольфраме и вольфрамовых сплавах W-Cr-Y: дис. канд. физ.-тех. наук: 01.04.08 Нац. исслед. ядер. ун-т “МИФИ”, 2022. 147 с.
 147. Muroga T., Hatano Y., Clark D., Katoh Y. Characterization and qualification of neutron radiation effects – Summary of Japan-USA Joint Projects for 40 years // J. Nuclear Mater. 2022. V. 560. P. 153494.
 148. Pečovnik M., Markelj S., Založnik A., Schwarz-Selinger T. Influence of grain size on deuterium transport and retention in self-damaged tungsten // J. Nuclear Mater. 2019. V. 513. P. 198–208.

Hydrogen Traps in Tungsten: A Review

A. P. Persianova^{1,*}, A. V. Golubeva¹

¹ National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: Persianova_AP@nrcki.ru

Abstract – Tungsten is currently the most promising material for plasma-facing in FRs. The accumulation of radioactive tritium in tungsten is caused by presence of hydrogen traps in this metal. This paper analyzes literature data on the parameters of hydrogen traps in tungsten. The review results can predict the accumulation of tritium in tungsten cladding of fusion reactors, ensuring their radiation safety.

Keywords: hydrogen, deuterium, tritium, hydrogen isotopes, tungsten, retention, trap, defect, binding energy, TMAP7

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 544.622:539.143.43:539.171.115

РЕОРИЕНТАЦИИ АНИОНОВ И ДИФФУЗИЯ КАТИОНОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КЛОЗО-БОРАТАХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЯМР И КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2024 г. А. В. Скрипов^{а,*}, О. А. Бабанова^а, Р. В. Скорюнов^а, А. В. Солонинин^а

^а Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

* e-mail: skripov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.

После доработки 13.11.2023 г.

Принята к публикации 03.12.2023 г.

Методами ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов изучены динамические свойства клозо-бората натрия $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы на основе SiO_2 , в широком диапазоне температур. Обнаружено, что внедрение клозо-бората в нанопоры приводит к подавлению фазового перехода порядок — беспорядок и к сохранению ориентационно-разупорядоченной фазы с высокой реориентационной подвижностью анионов и высокой диффузионной подвижностью катионов вплоть до низких температур. Статья подготовлена по материалам доклада на конференции РНИКС-2023.

Ключевые слова: ионные проводники, диффузия, реориентации, ядерный магнитный резонанс, рассеяние нейтронов

DOI: 10.31857/S0015323024030099, **EDN:** WTMTLK

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к исследованию динамических свойств клозо-боратов щелочных металлов обусловлен тем, что некоторые из этих соединений обнаруживают высокую ионную проводимость [1], что делает их перспективными твердыми электролитами для электрохимических источников тока. Как правило, высокая ионная проводимость появляется выше температур структурных фазовых переходов порядок — беспорядок, тогда как в упорядоченных низкотемпературных фазах ионная проводимость остается низкой. Для большинства исследованных клозо-боратов щелочных металлов фазовые переходы порядок — беспорядок наблюдаются при температурах выше комнатной; поэтому для практического использования этих соединений в качестве твердых электролитов необходимо каким-либо образом понизить температуру фазовых переходов или же полностью подавить их. В качестве возможных методов стабилизации неупорядоченной фазы с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре использовали измельчение клозо-боратов в шаровой мельнице [2] и приготовление твердых растворов со смешанными анионами [3–5]. Еще один метод стабилизации неупорядо-

ченной фазы, предложенный в недавней работе [6], основан на внедрении клозо-бората в нанопористую матрицу.

Кристаллические клозо-бораты являются ионными соединениями, состоящими из катионов щелочных металлов и комплексных двухвалентных (таких как $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$) или одновалентных (таких как $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$) анионов. Особенность динамики этих соединений состоит в том, что комплексные анионы участвуют в очень быстром реориентационном (вращательном) движении, которое может быть связано и с трансляционной диффузией катионов [7, 8]. Как правило, переход из ориентационно-упорядоченной низкотемпературной фазы в ориентационно-разупорядоченную высокотемпературную фазу клозо-боратов щелочных металлов сопровождается как резким ускорением (более чем на два порядка величины) реориентаций комплексных анионов, так и резким увеличением частоты диффузионных перескоков катионов [7, 8]. Для карбозамещенного клозо-бората натрия $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, который будет рассмотрен в данной работе, такой фазовый переход первого рода наблюдается вблизи 370 К [9, 10]. Схематический вид икосаэдрического аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^{-}$ представлен на рис. 1. В разупо-

порядоченной фазе $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ такие анионы образуют объемноцентрированную кубическую решетку, а катионы Na^+ занимают междоузлия этой решетки [9].

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет получить микроскопическую информацию о частотах атомных перескоков (в диапазоне 10^4 – 10^{11} с $^{-1}$) как для реориентаций анионов, так и для диффузионного движения катионов. Этот метод широко использовали для исследования динамических свойств клозо-боратов щелочных металлов [8]. Измерения методом ЯМР полезно дополнить экспериментами по некогерентному квазиупругому рассеянию нейтронов (КУРН), которые дают информацию как о частотах атомных перескоков (в диапазоне 10^8 – 10^{12} с $^{-1}$), так и о пространственных аспектах атомного движения [11]. Поскольку сечение некогерентного рассеяния нейтронов на протонах (^1H) более чем на порядок величины превышает соответствующие сечения рассеяния на всех остальных ядрах, рассеяние на протонах дает доминирующий вклад в измеряемое рассеяние для соединений, содержащих атомы водорода. Это означает, что метод КУРН может быть весьма эффективен для изучения быстрых реориентаций комплексных анионов в клозо-боратах, но неэффективен для исследования диффузии катионов щелочных металлов.

В настоящей работе методы ЯМР и КУРН использованы для изучения динамических свойств клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы трех различных типов на осно-

ве SiO_2 (SBA-15, KCC-1 и аморфно-упакованные наносферы). Часть результатов, относящихся к матрицам SBA-15 и KCC-1, была опубликована в нашей предшествующей работе [6]. Сравнительный анализ данных, полученных на исходном и пространственно-ограниченном клозо-борате, показал, что внедрение в нанопоры является универсальным и эффективным методом подавления фазового перехода порядок – беспорядок и сохранения высокой диффузионной подвижности при комнатной температуре.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходный клозо-борат $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ был получен от компании Katchem. Нанопористая матрица SBA-15 (Sigma Aldrich) из SiO_2 с удельной площадью поверхности около 500 м 2 /г образует набор параллельных цилиндрических пор со средним диаметром 8 нм. Нанопористая матрица KCC-1 [12], полученная от компании Strem, представляет из себя набор наносфер из SiO_2 с характерными “отростками” (фибрами), обеспечивающими большую удельную площадь поверхности (700 м 2 /г). Третья использованная матрица образует набор аморфно-упакованных наносфер из SiO_2 со средним диаметром 7 нм. В дальнейшем для краткости мы будем обозначать эту матрицу APN-7. Внедрение $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопоры проводили путем инфильтрации водного раствора клозо-бората с последующим удалением воды в вакууме при температуре 473 К. После удаления воды образцы запаивали в вакууме в кварцевые ампулы. Как показали рентгеновские дифракционные исследования, в условиях пространственного ограничения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ сохраняет базовые структурные особенности своей неупорядоченной фазы.

Низкополевые измерения параметров ЯМР ^1H проводили на импульсном спектрометре, описанном в работе [7], на частотах $\omega/2\pi = 14$ и 28 МГц. Типичные длительности 90°-ных радиочастотных импульсов составляли 2–3 микросекунды. Резонансную ячейку с образцом помещали в проточный криостат Oxford Instruments CF1200, использующий жидкий азот и жидкий гелий в качестве охлаждающих агентов. Температура образца, измеряемая термпарой хромель – (Au-Fe), стабилизировалась в пределах ± 0.1 К. Высокополевые измерения параметров ЯМР ^{23}Na проводили на импульсном спектрометре Bruker AVANCE III 500 на частоте 132.3 МГц. Скорости спин-решеточной релаксации ядерных спинов измеряли методом насыщения–восстановления. Спектры ЯМР регистрировали с помощью преобразования Фурье от сигналов спинового солид-эха. Все эксперименты по квазиупругому рассеянию

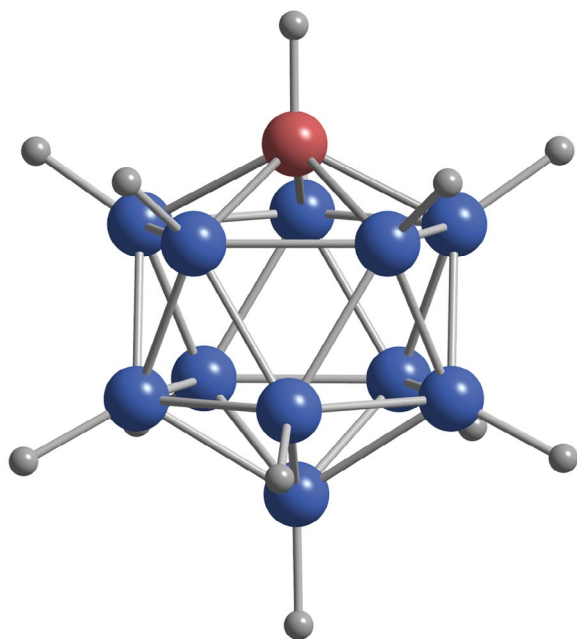


Рис. 1. Схематический вид икосаэдрического аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$. Большие синие сферы: атомы В; большая красная сфера: атом С; малые серые сферы: атомы Н.

нейтронов проводили в Национальном институте стандартов и технологии (NIST) в США на спектрометре обратного рассеяния HFBS с разрешением по энергии 0.8×10^{-6} эВ и на время-пролетном спектрометре DCS в двух различных конфигурациях с разрешением по энергии 17×10^{-6} эВ и 30×10^{-6} эВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее эффективным инструментом зондирования реориентационного движения анионов является измерение скорости спин-решеточной релаксации протонов, R_1^H , в широких интервалах температур и на различных резонансных частотах. На рис. 2 представлены результаты измерения R_1^H для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры на частотах 14 и 28 МГц. Для сравнения показано поведение R_1^H в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [10], в котором реализуется фазовый переход порядок–беспорядок вблизи 370 К. Этот переход из упорядоченной фазы в разупорядоченную сопровождается резким увеличением частоты реориентационных перескоков, τ^{-1} .

Как видно из рис. 2, поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов для клозо-бората, внедренного в нанопористую матрицу, радикально отличается от соответствующего поведения для исходного клозо-бората. Для систем

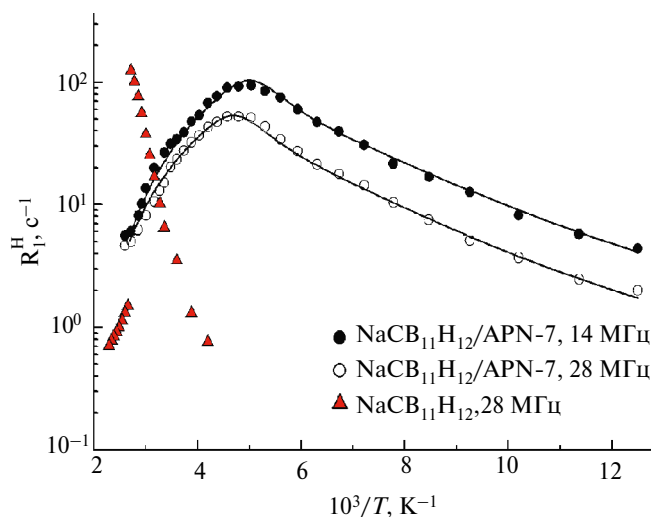


Рис. 2. Скорости спин-решеточной релаксации протонов для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации данных в трехпиковой модели. Для сравнения показано поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [10] на частоте 28 МГц.

с быстро реориентирующимися анионами доминирующий вклад в измеряемые значения R_1^H дает механизм, связанный с модуляцией диполь-дипольных взаимодействий между ядерными спинами за счет перескоков атомов H [13]. Для этого механизма скорость релаксации $R_1^H(T)$ должна проходить через максимум при температуре, при которой частота перескоков τ^{-1} становится приблизительно равной резонансной частоте ω . Таким образом, положение максимума $R_1^H(T)$ позволяет сравнить атомную подвижность в различных системах: в системах с более высокой подвижностью максимум должен быть сдвинут в сторону низких температур. Для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, максимум скорости релаксации наблюдается вблизи 200 К (рис. 2); это означает, что уже при такой температуре частота реориентационных перескоков τ^{-1} достигает приблизительно 10^8 с^{-1} . Для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ максимум скорости релаксации не достигается вплоть до температуры 370 К, при которой происходит скачкообразное уменьшение R_1^H и изменение знака ее температурной зависимости (рис. 2), что свидетельствует о резком увеличении частоты реориентационных перескоков при фазовом переходе порядок–беспорядок. Таким образом, сравнение результатов, полученных для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ и исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ позволяет сделать вывод, что внедрение в нанопористую матрицу APN-7 приводит к подавлению фазового перехода и к сохранению высокой реориентационной подвижности анионов вплоть до низких температур. Подобный вывод был сделан ранее для этого клозо-бората, внедренного в нанопористую матрицу SBA-15 [6].

Сохранение быстрых реориентаций анионов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ вплоть до низких температур согласуется также с данными по ширине линии ЯМР ^1H , представленными на рис. 3. В области температур, где реориентационное движение “заморожено” на шкале частот ЯМР, ширина линии на половине высоты, Δ_H , определяется вторым моментом для диполь-дипольных взаимодействий спинов ^1H в “жесткой” решетке [13]. Для клозо-боратов типичные значения Δ_H при низких температурах составляют 45–55 кГц [8]. При повышении температуры происходит сужение линии ЯМР ^1H , поскольку диполь-дипольные взаимодействия спинов ^1H частично усредняются за счет реориентационных перескоков протонов. Существенное сужение линии наблюдается при температурах, при которых частота перескоков становится сравнимой с низкотемпературным значением Δ_H [13]; при этих температурах зависи-

мость $\Delta_H(T)$ обнаруживает характерную “ступеньку”. Таким образом, положение данной “ступеньки” указывает на область температур, в которой значения τ^{-1} достигают приблизительно 10^5 с^{-1} . Для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ такая “ступенька” наблюдается вблизи 230 К (рис. 3). Для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ область существенного сужения линии ЯМР ^1H сдвинута в сторону низких температур (рис. 3), что свидетельствует о сохранении достаточно высокой реориентационной подвижности анионов в пространственно-ограниченной системе вплоть до криогенных температур. Следует также отметить, что, в отличие от диффузии на далекие расстояния, реориентационное движение анионов приводит лишь к частичному усреднению диполь-дипольных взаимодействий спинов ^1H [8]; поэтому при $T > 380 \text{ К}$ ширина линии ЯМР не падает до очень малых значений, а выходит на плато (рис. 3).

Стандартная модель спин-решеточной релаксации за счет модуляции диполь-дипольных взаимодействий [13] предсказывает, что в пределе медленного движения ($\omega\tau \gg 1$) скорость релаксации R_1^H пропорциональна $\omega^{-2}\tau^{-1}$, а в пределе быстрого движения ($\omega\tau \ll 1$) R_1^H пропорциональна τ и не зависит от резонансной частоты ω . Если частота перескоков меняется с температурой по обычному аррениусовскому закону

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(-E_a / k_B T), \quad (1)$$

где E_a — энергия активации движения, k_B — постоянная Больцмана, можно ожидать, что график зависимости $\ln R_1^H$ от $1/T$ будет линейным в пределах как медленного, так и быстрого движения

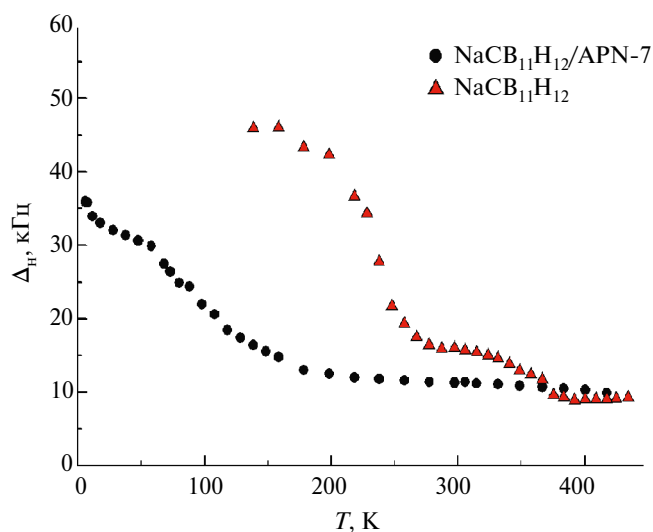


Рис. 3. Температурные зависимости ширины линии ЯМР ^1H на половине высоты, измеренные на частоте 28 МГц, для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7, и для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$.

с наклоном $-E_a/k_B$ и E_a/k_B соответственно. Как видно из рис. 2, поведение скорости спин-решеточной релаксации протонов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ значительно отклоняется от предсказаний стандартной модели. Во-первых, на графике зависимости $\ln R_1^H$ от $1/T$ наблюдаемый высокотемпературный склон оказывается круче, чем низкотемпературный склон. Во-вторых, на этом графике имеются точки перегиба. В-третьих, частотная зависимость R_1^H на низкотемпературном склоне оказывается существенно слабее, чем предсказанная зависимость ω^{-2} . Все эти особенности можно удовлетворительно описать в рамках трехпиковой модели [14], предполагающей сосуществование трех типов ($i = 1, 2, 3$) реориентационного движения с различными характерными частотами и присутствие некоторого распределения частот перескоков для наиболее быстрого реориентационного процесса ($i = 1$). В качестве таких типов реориентационного движения могут выступать вращения вокруг разных осей симметрии комплексного аниона [14]. Для параметризации распределения частот перескоков мы применили простейший подход, связанный с использованием гауссова распределения энергий активации [15]. Параметрами нашей модели являются средняя энергия активации $\bar{E}_{a1}$, дисперсия ΔE_{a1} , энергии активации E_{a2} и E_{a3} , предэкспоненциальные факторы в аррениусовском законе (1), τ_{0i} , а также амплитудные факторы A_i ($i = 1, 2, 3$), характеризующие величину флуктуирующей части диполь-дипольного взаимодействия спинов ^1H для i -го типа реориентаций. Используя такой же подход, как и в работе [14], мы ищем набор параметров, обеспечивающий наилучшее согласие между модельными расчетами и экспериментальными данными по $R_1^H(T)$ на двух резонансных частотах одновременно. Реализацию данного подхода проводили в рамках разработанной авторами программы многопараметровой аппроксимации, минимизирующей отклонения модели от эксперимента по двум наборам экспериментальных данных на разных резонансных частотах. Результаты такой аппроксимации для $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ показаны сплошными линиями на рис. 2; соответствующие параметры движения для трех реориентационных процессов: $\bar{E}_{a1} = 181 \pm 14 \text{ мэВ}$, $\Delta E_{a1} = 53 \pm 3 \text{ мэВ}$, $\tau_{01} = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ с}$; $E_{a2} = 197 \pm 14 \text{ мэВ}$, $\tau_{02} = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ с}$; $E_{a3} = 245 \pm 18 \text{ мэВ}$, $\tau_{03} = (2.0 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ с}$. Результирующие значения амплитудных факторов: $A_1 = (4.3 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$; $A_2 = (1.3 \pm 0.2) \times 10^9 \text{ с}^{-2}$; $A_3 = (3.1 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ с}^{-2}$. Отметим, что значение средней энергии активации $\bar{E}_{a1}$ для самого

быстрого реориентационного процесса в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ близко к значению энергии активации для высокотемпературной фазы исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ (177 мэВ [10]). Аналогичный результат был получен также для быстрого реориентационного процесса в клозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в нанопористую матрицу SBA-15 (178 мэВ [6]).

Информация о частотах реориентационных перескоков анионов может быть получена и из экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов. Для систем, в которых наблюдается локальное движение атомов H, спектры КУРН представляют собой суперпозицию двух линий, центрированных на нулевой переданной энергии: чисто упругой линии с шириной, определяемой функцией разрешения спектрометра, и более широкой лоренцевой компоненты с шириной Γ , пропорциональной частоте перескоков τ^{-1} , $\Gamma = 2\hbar/\tau$ [11]. На рис. 4 представлены данные по частоте реориентационных перескоков, полученные из экспериментов по КУРН для клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы SBA-15 и KCC-1 [6], а также для высокотемпературной фазы исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [16]. Вертикальным штрихом на рис. 4 показана температура фазового перехода в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$; ниже этой температуры частота перескоков в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ падает на

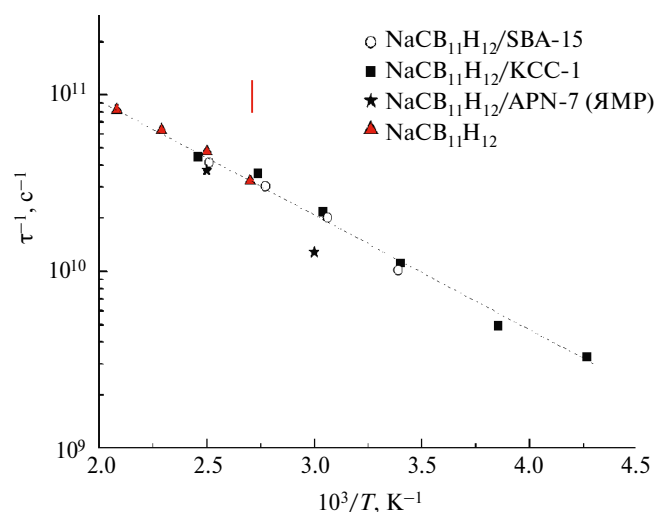


Рис. 4. Зависимости частоты реориентационных перескоков анионов от обратной температуры по данным КУРН для клозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в нанопористые матрицы SBA-15 и KCC-1, и для исходного соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ [16]. Штриховой линией представлена аррениусовская аппроксимация данных КУРН. Вертикальным штрихом показана температура фазового перехода в исходном $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$. Звездочками представлены значения τ^{-1} , найденные из аппроксимации данных ЯМР для быстрого реориентационного процесса в клозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в матрицу APN-7.

два порядка величины и выходит за возможные пределы измерений с помощью КУРН. Как видно из рис. 4, в наноструктурированных клозо-боратах фазовый переход порядок–беспорядок подавляется, и температурная зависимость частоты реориентаций является продолжением аррениусовской зависимости $\tau^{-1}(T)$ для неупорядоченной фазы исходного соединения. Энергия активации для реориентационного движения, оцененная по данным КУРН, составляет 118 ± 9 мэВ.

На рис. 4 представлены также значения τ^{-1} при $T = 333$ К и 400 К, найденные из аппроксимации данных по скорости спин-решеточной релаксации протонов для быстрого реориентационного процесса в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$. Значения частоты перескоков, найденные из данных ЯМР, близки к соответствующим результатам КУРН для других наноструктурированных систем; однако они обнаруживают более сильную температурную зависимость. Действительно, для целого ряда клозо-боратов энергии активации для реориентаций анионов, найденные по данным ЯМР, оказываются несколько выше соответствующих значений, определенных из экспериментов по КУРН [8]. Такое систематическое расхождение может быть связано с присутствием некоторого распределения частот реориентационных перескоков. Если для измерений $R_1^H(T)$ в широких интервалах температур и резонансных частот легко моделируются эффекты, обусловленные существованием распределения τ^{-1} [15], то выявить присутствие распределения по форме спектров КУРН весьма проблематично. В случае существования широкого распределения частот перескоков, стандартный анализ спектров КУРН приводит к недооценке изменений ширины спектров с температурой, поскольку при изменении температуры в “окно” измеряемых частот нейтронного спектрометра могут попадать разные части распределения [8].

Для зондирования диффузионного движения катионов в клозо-боратах можно использовать только измерения параметров ЯМР. На рис. 5 представлена зависимость измеренной скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{23}Na , R_1^{Na} , от обратной температуры для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$. В области температур 146–320 К зависимость $R_1^{\text{Na}}(T)$ с пиком вблизи 260 К типична для релаксационного механизма, обусловленного атомным движением. Высокое значение R_1^{Na} в максимуме свидетельствует о том, что этот максимум обусловлен флуктуациями ядерного квадрупольного взаимодействия при диффузионных перескоках катионов Na^+ . В точке максимума частота диффузионных перескоков

τ_d^{-1} достигает резонансной частоты ω [13], т.е. равняется приблизительно $8 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ вблизи 260 К. Таким образом, высокая диффузионная подвижность катионов в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ наблюдается уже при температурах ниже комнатной. Заметим, что в исходном соединении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ максимум R_1^{Na} не достигается вплоть до температуры фазового перехода (370 К), где происходит резкое ускорение диффузии [10].

Как видно из рис. 5, кроме пика $R_1^{\text{Na}}(T)$ вблизи 260 К наблюдается также дополнительный рост скорости спин-решеточной релаксации ^{23}Na при $T > 330 \text{ К}$. Похожее поведение $R_1^{\text{Na}}(T)$, обнаруженное ранее для кллозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопористой матрице SBA-15 [6], указывает на существование дополнительного (медленного) диффузионного процесса в пространственно ограниченном кллозо-борате.

Результаты измерения ширины линии ЯМР ^{23}Na на половине высоты для системы $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$ представлены на рис. 6. Сужение линии, наблюдаемое вблизи 175 К, свидетельствует об усреднении диполь-дипольного и квадрупольного взаимодействий для спинов ^{23}Na при диффузионных перескоках ионов натрия. Частота таких перескоков достигает приблизительно 10^4 с^{-1} в области наблюдаемой “ступеньки”. Следует отметить, что в отличие от линии ЯМР ^1H (рис. 3), ширина линии ЯМР ^{23}Na при высоких температурах уменьшается до очень малых значений ($< 1 \text{ кГц}$), сравнимых с теми, которые обусловлены неоднородностью магнитного поля. Такое поведение показывает, что сужение линии ЯМР ^{23}Na в $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}/\text{APN-7}$

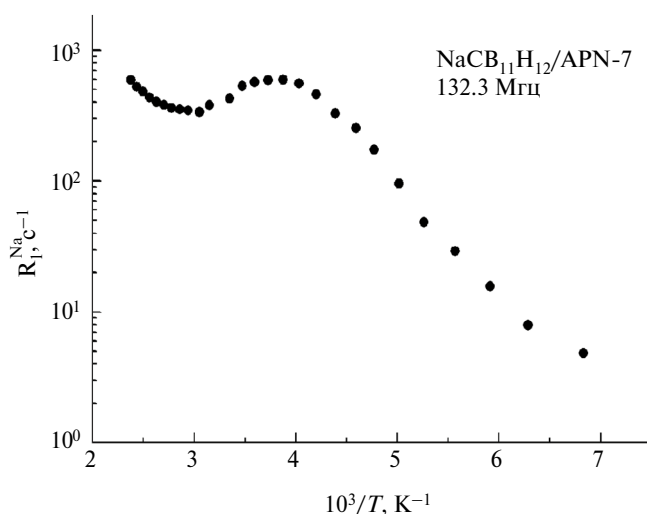


Рис. 5. Скорость спин-решеточной релаксации ^{23}Na в кллозо-борате $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренном в нанопористую матрицу APN-7, в зависимости от обратной температуры.

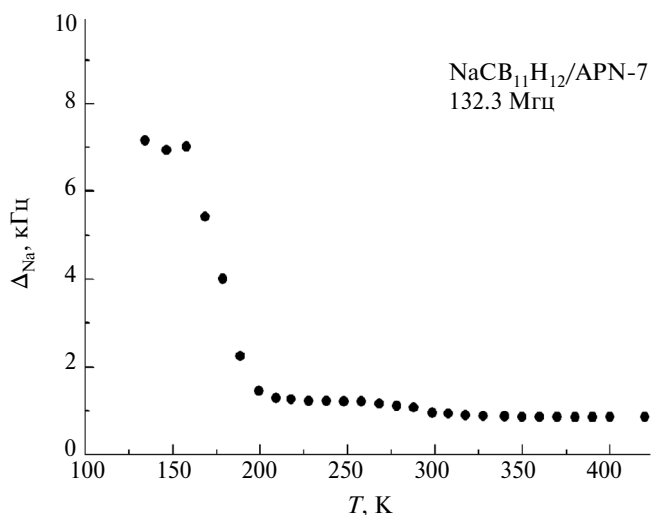


Рис. 6. Температурная зависимость ширины линии ЯМР ^{23}Na на половине высоты, измеренная на частоте 132.3 МГц, для соединения $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$, внедренного в матрицу APN-7.

определяется диффузией катионов на далекие расстояния [8], а не каким-либо типом локального атомного движения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения параметров ядерного магнитного резонанса и спектров квазиупругого рассеяния нейтронов показали, что внедрение кллозо-бората $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в нанопористые матрицы на основе SiO_2 является эффективным методом подавления фазового перехода порядок — беспорядок в этом соединении и сохранения фазы с высокой реориентационной подвижностью анионов и высокой диффузионной подвижностью катионов вплоть до низких температур.

Основную роль в наблюдаемых эффектах играют, по-видимому, взаимодействия с поверхностью нанопористых матриц и пространственные ограничения, которые не позволяют реализоваться ориентационному упорядочению в кллозо-борате.

Качественно подобные результаты по атомной подвижности получены при внедрении $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ в различные исследованные нанопористые матрицы на основе SiO_2 (SBA-15, KCC-1, APN-7). Однако макроскопическая проводимость таких нанокомпозитов может зависеть от их морфологии. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23–23–00028 <https://rscf.ru/project/23-23-00028/>, ИФМ УрО РАН, Свердловская обл).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Udovic T.J., Matsuo M., Unemoto A., Verdal N., Stavila V., Skripov A.V., Rush J.J., Takamura H., Orimo S. Sodium superionic conduction in $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3750–3752.
2. Tang W.S., Matsuo M., Wu H., Stavila V., Unemoto A., Orimo S., Udovic T.J. Stabilizing lithium and sodium fast-ion conduction in solid polyhedral-borate salts at device-relevant temperatures // Energy Storage Mater. 2016. V. 4. P. 79–83.
3. Tang W.S., Yoshida K., Soloninin A.V., Skoryunov R.V., Babanova O.A., Skripov A.V., Dimitrievska M., Stavila V., Orimo S., Udovic T.J. Stabilizing superionic-conducting structures via mixed-anion solid solutions of monocarba-closo-borate salts // ACS Energy Lett. 2016. V. 1. P. 659–664.
4. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D., Remhof A., Hagemann H., Battaglia C. A highly stable sodium solid-state electrolyte based on a dodeca/deca-borate equimolar mixture // Chem. Commun. 2017. V. 53. P. 4195–4198.
5. Brighi M., Murgia F., Černý R. Closo-hydroborate sodium salts as an emerging class of room-temperature solid electrolytes // Cell Rep. Phys. Sci. 2020. V. 1. No. 100217.
6. Andersson M.S., Stavila V., Skripov A.V., Dimitrievska M., Psurek M.T., Leão J.B., Babanova O.A., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Karlsson M., Udovic T.J. Promoting persistent superionic conductivity in sodium monocarba-closo-dodecaborate $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ via confinement within nanoporous silica // J. Phys. Chem. C 2021. V. 125. P. 16689–16699.
7. Skripov A.V., Babanova O.A., Soloninin A.V., Stavila V., Verdal N., Udovic T.J., Rush J.J. Nuclear magnetic resonance study of atomic motion in $\text{A}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (A = Na, K, Rb, Cs): Anion reorientations and Na^+ mobility // J. Phys. Chem. C 2013. V. 117. P. 25961–25968.
8. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Skoryunov R.V. Anion and cation dynamics in polyhydroborate salts: NMR studies // Molecules. 2020. V. 25. No. 2940.
9. Tang W.S., Unemoto A., Zhou W., Stavila V., Matsuo M., Wu H., Orimo S., Udovic T.J. Unparalleled lithium and sodium superionic conduction in solid electrolytes with large monovalent cage-like anions // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 3637–3645.
10. Skripov A.V., Skoryunov R.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Tang W.S., Stavila V., Udovic T.J. Anion reorientations and cation diffusion in $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$: ^1H , ^7Li , and ^{23}Na NMR studies // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 26912–26918.
11. Hempelmann R. Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion. Clarendon Press, 2000. 456 p.
12. Polshettiwar V., Cha D., Zhang X., Basset J.M. High-surface-area silica nanospheres (KCC-1) with a fibrous morphology // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 9652–9656.
13. Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press. 1961. 531 p. [Русский перевод: Абрагам А. Ядерный магнетизм. ИИЛ, 1963. 554 с.]
14. Skripov A.V., Soloninin A.V., Babanova O.A., Hagemann H., Filinchuk Y. Nuclear magnetic resonance study of reorientational motion in $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ // J. Phys. Chem. C. 2010. V. 114. P. 12370–12374.
15. Markert J.T., Cotts E.M., Cotts R.M. Hydrogen diffusion in the metallic glass $a\text{-Zr}_3\text{RhH}_{3.5}$ // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 6446–6452.
16. Dimitrievska M., Shea P., Kweon K., Bercx M., Varley J.B., Tang W.S., Skripov A.V., Stavila V., Udovic T.J., Wood B.C. Carbon incorporation and anion dynamics as synergistic drivers for ultrafast diffusion in superionic $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. No. 1703422.

Anion Reorientations and Cation Diffusion in Nanostructured Closo-Borates: NMR and Quasielastic Neutron Scattering Studies

A. V. Skripov^{1,*}, O. A. Babanova¹, R. V. Skoryunov¹, A. V. Soloninin¹

¹ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: skripov@imp.uran.ru

Abstract – The dynamical properties of sodium closo-borate $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$ embedded into SiO_2 -based nanoporous scaffolds have been studied by nuclear magnetic resonance (NMR) and quasielastic neutron scattering (QENS) over wide temperature ranges. It has been found that a confinement of the closo-borate in nanopores suppresses the order-disorder phase transition, retaining the orientationally disordered phase with high reorientational mobility of the anions and high diffusive mobility of the cations down to low temperatures. This paper is based on the presentation at the RNIKS-2023 conference.

Keywords: ionic conductors, diffusion, reorientation, nuclear magnetic resonance, neutron scattering

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295:539.26

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ, УПРУГИХ И ДЮРОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В БИОСОВМЕСТИМЫХ ХОЛОДНОКАТАНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ НА БАЗЕ СИСТЕМЫ Ti–Nb–Zr ПРИ СТАРЕНИИ

© 2024 г. А. А. Коренев^a, А. Г. Илларионов^{a, b, *}, М. С. Карабаналов^a

^aУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^bИнститут физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа, микроиндентирования изучено влияние легирования цирконием (в пределах 3...6 ат. %) и комплексными добавками Zr+Sn, Zr+Sn+Ta на эволюцию структуры, фазового состава и свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости) при старении (400 °С, время выдержки 4, 16, 64 часа) после многопроходной холодной прокатки с суммарной степенью деформации 85 % закаленных биосовместимых β -сплавов титана (ат. %) Ti–26 %Nb–3 %Zr, Ti–26 %Nb–5 %Zr, Ti–26 %Nb–6 %Zr, Ti–26 %Nb–3 %Zr–1 %Sn, Ti–26 %Nb–3 %Zr–1 %Sn–0.7Ta. Показано, что холодная прокатка исследуемых сплавов системы Ti–Nb–Zr, по сравнению с закалкой, подавляет протекание в ходе старения $\beta \rightarrow \omega$ -превращения и способствует ускорению процессов распада β -твердого раствора с образованием неравновесной α_t -фазы. Повышение содержания циркония с 3 до 6 ат. % в холоднокатаных тройных сплавах Ti–26 %Nb–x %Zr и введение в сплав Ti–26 %Nb комплексных добавок Zr+Sn, Zr+Sn+Ta вместо добавки только циркония тормозит развитие процессов распада β -фазы при старении, что сказывается на интенсивности изменения значений контактного модуля упругости и микротвердости. Установлено, что старение исследуемых холоднокатаных сплавов позволяет получить в них более высокие значения параметров H/E_t и H^3/E_t^2 (H – твердость, E_t – приведенный модуль упругости), связанных с износостойкостью, чем в широко используемом в медицине сплаве титана Ti–6Al–4V. Определены составы сплавов и режимы их обработки, позволяющие получить наиболее высокий комплекс свойств.

Ключевые слова: биосовместимые сплавы титана системы Ti–Nb–Zr, закалка, холодная прокатка, старение, распад, структура, фазовый состав, контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости

DOI: 10.31857/S0015323024030102, EDN: WTKAOS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы титана системы Ti–Nb–Zr со структурой β -твердого раствора являются перспективными материалами для изготовления биосовместимых имплантатов [1, 2]. В отличие от широко применяемых в ортопедии чистого титана и ($\alpha+\beta$)-титановых сплавов (Ti–6Al–4V ELI, Ti–6Al–7Nb и др.), β -титановые сплавы на базе системы Ti–Nb–Zr имеют более низкий модуль упругости, который является важной характеристикой для имплантатов [1, 3]. В работе [4] изучено влияние холодной прокатки на текстурно-фазовое состояние, упругие и микродюрметрические

свойства биосовместимых сплавов титана на базе системы Ti–Nb–Zr. Установлено, что проведение холодной прокатки обеспечивает в закаленных на β -твердый раствор сплавах формирование текстуры с сильной компонентой $\{001\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$, более слабой $\{112\}_\beta \langle 110 \rangle_\beta$ и получение модуля упругости на уровне 50...58 ГПа [4], который в ~2...2.3 раза ниже, чем у широко используемого в ортопедии ($\alpha+\beta$)-титанового сплава Ti–6Al–4V–115 ГПа [5]. Однако, прочностные характеристики, в частности твердость ранее исследованных холоднокатаных β -титановых сплавов (240–250 HV [3]) существенно ниже, чем получаемая в сплаве

Ti–6Al–4V (~474 HV [5]). Вследствие этого эксплуатационные свойства исследованных β -титановых сплавов, такие как износостойкость, которую согласно данным работы [6] можно оценить с помощью параметров H/E_r и H^3/E_r^2 (H – твердость в ГПа, E_r – приведенный модуль упругости, определенный при индентировании), уступают свойствам сплава Ti–6Al–4V [5]. Предложенные параметры характеризуют способность металла/поверхности сопротивляться упругим и пластическим деформациям и, соответственно, при контакте [6].

Для повышения прочностных и эксплуатационных свойств β -титановые сплавы системы Ti–Nb–Zr после холодной прокатки рекомендуется подвергать старению [7]. Однако при старении сплавов повышается модуль упругости из-за образования в структуре более высокомодульных, чем β -твердый раствор, фаз (α , α'' , ω) [8]. В связи с этим необходимо подбирать режим старения, чтобы получить компромисс между упрочнением сплава за счет выделения дисперсных частиц и ростом при этом модуля упругости. Известно [9], что в зависимости от температуры и времени старения в закаленных сплавах возможна реализация распада метастабильной β -фазы с образованием как промежуточных фаз (ω), так и равновесных (α). ω -фаза является нежелательной в структуре имплантатов, так как имеет высокий модуль упругости (~120...160 ГПа) и приводит к их охрупчиванию [9, 10]. α -фаза, получаемая в ходе старения, имеет более низкий модуль упругости (~100–120 ГПа), чем ω -фаза, и в меньшей степени снижает пластичность сплавов [9]. Но образование α -фазы в закаленных β -сплавах титана в ходе старения также способствует повышению модуля упругости [11] (например, после старения в интервале 400–600 °С в течение 4 ч закаленного β -сплава Ti–34Nb–2Ta–0.4O в результате выделения α -фазы в β -матрице модуль упругости повысился с 61 до 81 ГПа [11]).

Проведение перед старением холодной прокатки на большую степень деформации (> 50 %) приводит к увеличению плотности дислокаций

в структуре, которые являются более благоприятными местами зарождения для α -фазы, нежели для ω -фазы [12]. Нао и др. [7] для достижения оптимальных упруго-прочностных свойств в биосовместимом сплаве Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr рекомендовали проводить старение при 400 °С, в ходе которого зафиксировано выделение α -фазы и отсутствовало образование ω -фазы. В то же время в работах [13, 14] было продемонстрировано, что в сплавах Ti–38Nb и Ti–34Nb–5Zr, прокатанных на степень деформации ~87.5...89 %, при температуре старения 400 °С формируется (β + ω + α)-структура и достигается максимальное упрочнение сплавов. Т.е. остается не до конца понятен процесс формирования фазового состава и упруго-прочностных свойств в биосовместимых холоднокатаных β -титановых сплавах разного легирования на базе системы Ti–Nb–Zr в ходе старения при температуре 400 °С. Исходя из этого, целью работы является изучение влияния легирования на эволюцию структурно-фазового состояния, контактный модуль упругости, микротвердость по Виккерсу и параметры износостойкости H/E_r и H^3/E_r^2 холоднокатаных биосовместимых титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr при температуре старения 400 °С.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалами исследования служили полученные в промышленных условиях на ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА” горячекатаные прутки диаметром 20 мм из опытных сплавов титана системы Ti–Nb–Zr–(Sn, Ta) со структурой β -твердого раствора, имеющего разную стабильность при закалке, которую можно охарактеризовать так называемым молибденовым эквивалентом ($[Mo]_{экр}$). Для биосовместимых сплавов титана, исходя из содержания легирующих элементов, предложена следующая формула расчета $[Mo]_{экр}$ [15]: $[Mo]_{экр} = 1.0\%Mo + 0.33\%Nb + 0.31\%Zr + 0.30\%Sn + 0.25\%Ta$ (в мас. %). Обозначение, химический состав и $[Mo]_{экр}$ исследованных сплавов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исследуемых сплавов

Сплав (обозначение в статье)	Состав* мас. % / ат. %	$[Mo]_{экр}^{**}$
TN3Z	56Ti39Nb5Zr / 71Ti26Nb3Zr	14.64
TN5Z	54Ti39Nb7Zr / 69Ti26Nb5Zr	15.25
TN6Z	52Ti39Nb9Zr / 68Ti26Nb6Zr	15.62
TNZS	54Ti39Nb5Zr2Sn / 70Ti26Nb3Zr1Sn	15.33
TNZST	52Ti39Nb5Zr2Sn2Ta / 69.3Ti26Nb3Zr1Sn0.7Ta	15.69

* – состав указан с округлением содержания легирующих элементов до 1 мас. %;

** – расчет произведен исходя из среднего плавочного состава сплавов.

Составы сплавов подобраны таким образом, чтобы, с одной стороны, оценить влияние содержания циркония в пределах 3–6 ат. % (сплавы TN3Z, TN5Z, TN6Z), а с другой стороны, комплексного легирования (при сопоставимой величине $[Mo]_{экв}$) с заменой части циркония на олово (сплавы TN5Z и TNZS) или на олово и тантал (сплавы TN6Z и TNZST) на стабильность β -твердого раствора к процессам распада в ходе старения и формируемый комплекс упругих (контактный модуль упругости) и прочностных (микротвердость) свойств.

Горячекатаные прутки подвергали закалке из β -области в воду после выдержки 2 ч при температуре нагрева 700 °С. Из закаленных прутков круглого сечения вырезали электроэрозионным способом плоскопараллельные образцы, которые на двухвалковом прокатном стане ДУО подвергали многопроходной прокатке при комнатной температуре с разовой степенью деформации за проход 5% и суммарной степенью обжатия (ϵ) 85%. Холоднокатаные образцы старили при температуре 400 °С в течение 4, 16 и 64 ч.

Микроструктуру сплавов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Zeiss CrossBeam Auriga. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) образцов осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Съемку производили с плоскости прокатки (сокращение в тексте как НН – направление нормали к плоскости прокатки). Периоды решетки β -твердого раствора определяли по линии 222 $_{\beta}$, относительная погрешность составила $\approx \pm 0.0004$ нм. Методом Вильямсона–Холла [16] был проведен расчет средних размеров ОКР (область когерентного рассеяния) частиц, образовавшихся при старении.

Инструментальный контактный модуль (E_{IT}), приведенный модуль упругости (E_r), твердость по Виккерсу сплавов определяли методом микроиндентирования на приборе CSM Instruments по методике Оливера и Фарра [17] при максимальной нагрузке 9 Н. E_r , характеризующий модуль упругости при взаимодействии материала с индентором, определяется по формуле: $E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$,

где A – площадь проекции отпечатка, S – жесткость контакта, а E_{IT} , характеризующий модуль упругости материала без контакта с индентором, из выражения: $\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{IT}} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$,

где ν – коэффициент Пуассона материала образца (для исследуемых холоднокатаных сплавов в диапазоне значений 0.42...0.43 [4]); E_i , ν_i – модуль упругости и коэффициент Пуассона инден-

тора Виккерса (1141 ГПа и 0.07 соответственно) [17]. В ходе эксперимента значения E_r получились больше значений E_{IT} на 7...10%. Отметим, что значения E_r могут быть сопоставимы со значениями модуля упругости объемных материалов, полученными при растяжении и ультразвуковым методом, что было продемонстрировано ранее в работах [8, 18]. Проведено по 10 измерений для каждого сплава. Влияние частиц вторых фаз на коэффициент Пуассона не учитывалось.

Для прогнозирования износостойкости сплавов после старения рассчитывали параметры H/E_r и H^3/E_r^2 . В качестве эталона для сравнения использовали сплав Ti–6Al–4V с параметрами $H/E_r = 0.04$ и $H^3/E_r^2 = 0.0089$ ГПа [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На 1-м этапе работы рассмотрено влияние содержания циркония на структуру и свойства холоднокатаных сплавов системы Ti–Nb–Zr, подвергнутых старению при 400 °С. Анализ дифрактограмм (рис. 1) холоднокатаных тройных сплавов TN3Z, TN5Z и TN6Z показал, что в ходе старения при 400 °С в структуре фиксируется распад β -твердого раствора с выделением называемой в литературе [19] низкотемпературной α_n -фазы. Фаза α_n обычно выделяется в сплавах титана на основе β -твердого раствора при температурах обработки ниже 500 °С [20]. На дифрактограммах положение ее линий близко к положению линий α -фазы, но линии α_n -фазы имеют большее уширение (рис. 1), указывающее на наличие ромбических искажений в ГПУ-решетке α -фазы. Фиксируемые при образовании α_n -фазы дифракционные эффекты, согласно данным монографии [19], связаны с промежуточным механизмом $\beta \rightarrow \alpha_n$ -превращения из-за относительно низких температур ее образования, не обеспечивающих достаточную скорость диффузии легирующих элементов. Вследствие этого, образующаяся α_n -фаза достаточно дисперсна (рис. 2) и имеет неравновесное содержание легирующих элементов, а именно более высокое содержание β -стабилизаторов, в нашем случае Nb, по сравнению с равновесным состоянием.

Подтверждением обогащения α_n -фазы ниобием служат данные о величине параметра “ c/a ”, рассчитанного из периодов ее решетки (табл. 2).

Согласно данных табл. 2, величина параметра “ c/a ” α_n -фазы после всех режимов старения исследованных сплавов оказалась ниже параметра “ c/a ” для α -фазы в чистом титане (1.5873) [21]. В то же время известно [22], что в пределах равновесного содержания ниобия в α -фазе ее параметр практически не меняется по сравнению с параметром чистого титана, а снижение параметра “ c/a ” фиксируется только в случае возникнове-

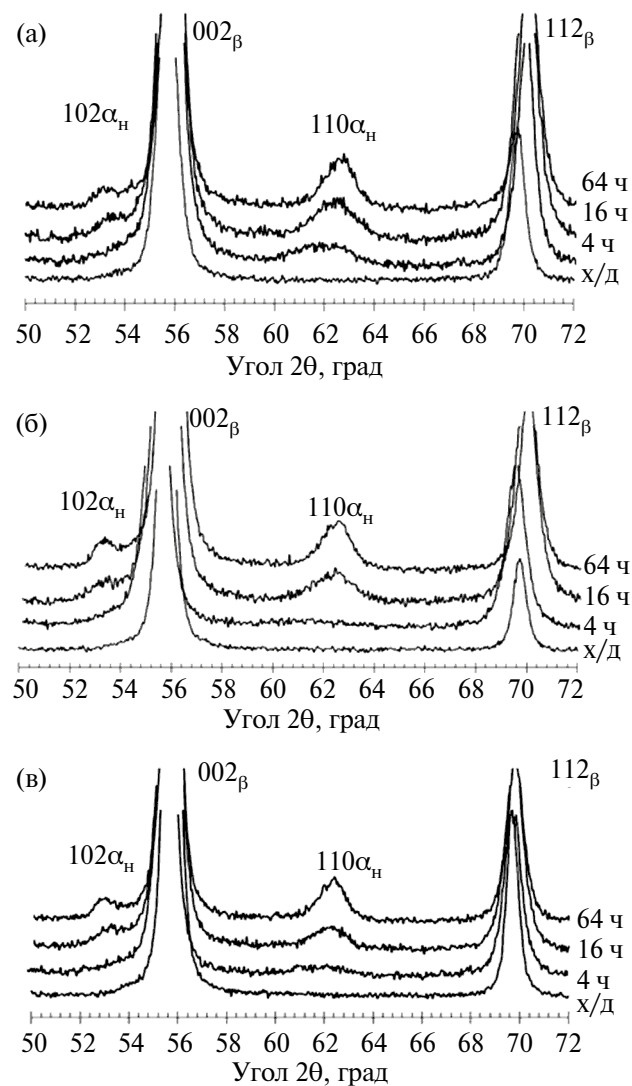


Рис. 1. Дифрактограммы холоднокатаных сплавов TN3Z (а); TN5Z (б); TN6Z (в) до и после старения при 400°С.

Таблица 2. Параметры ГПУ-решетки α_н-фазы холоднокатаных сплавов при проведении старения*

Сплав	Время старения, ч	$a_{\text{сн}}$, нм	$c_{\text{сн}}$, нм	c/a
TN3Z	16	0.2972	0.4696	1.580
	64	0.2967	0.4700	1.584
TN5Z	16	0.2974	0.4688	1.576
	64	0.2975	0.4695	1.578
TN6Z	16	0.2983	0.4683	1.570
	64	0.2979	0.4700	1.578
TNZS	16	0.2974	0.4667	1.570
	64	0.2970	0.4690	1.580
TNZST	16	0.2974	0.4620	1.560
	64	0.2980	0.4640	1.564

* После старения холоднокатаных сплавов в течение 4 ч линии α_н-фазы на дифрактограммах слабые и сильно размытые, что не позволило провести расчет ее параметров решетки.

ния в фазе ромбических искажений, когда содержание ниобия в ней выше, чем в равновесной α-фазе. С увеличением времени старения с 4 до 64 ч линии α_н-фазы на дифрактограмме становятся более узкими и приближаются к положению линий равновесной α-фазы, что свидетельствует о постепенном уменьшении и исчезновении ромбических искажений в ней. При этом с увеличением времени старения до 64 ч рассчитанный параметр a_{α} ГПУ-решетки сплавов снижается, а параметр c_{α} , наоборот, повышается, тем самым соотношение c/a растет, то есть формируемая при распаде α_н-фаза стремится к более равновесному состоянию. Выделений ω-фазы методами структурного анализа не обнаружено.

По данным РЭМ на примере сплава TN6Z (рис. 2а) видно, что после холодной прокатки в структуре фиксируются деформированные β-зерна, вытянутые вдоль направления деформации. После старения в течение 4 ч (рис. 2б) в β-матрице фиксируются очень дисперсные частицы α_н-фазы. При увеличении времени старения до 16 и 64 ч наблюдается рост образующихся пластин α_н-фазы, выделяющихся в теле β-зерен вдоль нескольких направлений (рис. 2в, г). Оценка, по данным РЭМ, среднего размера α_н-пластин показала их увеличение с 100 до 170 нм при повышении времени старения с 16 до 64 часов.

Это согласуется с данными расчета по методу Вильямсона–Холла среднего размера ОКР частиц α_н-фазы в сплавах (рис. 3а), который растет по мере увеличения времени старения с 20...40 нм при выдержке 4 часа до 140...180 нм после 64-часовой выдержки. Анализ отношения интенсивности линии 110_{сн} к интенсивности линии 200_β (рис. 3б) показал, что в ходе старения при всех выдержках наиболее интенсивный распад β-твердого раствора наблюдается в менее стабильном с минимальным [Mo]_{экв} сплаве TN3Z (табл. 1).

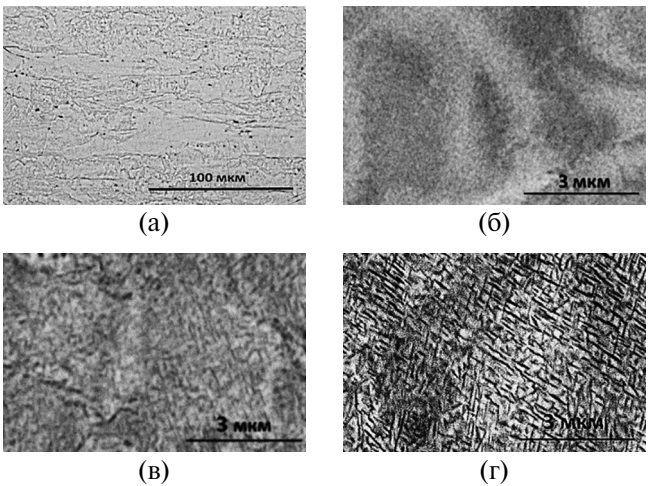


Рис. 2. Структура холоднокатаного сплава (а) TN6Z и после проведения старения 4 ч (б); 16 ч (в); 64 ч (г).

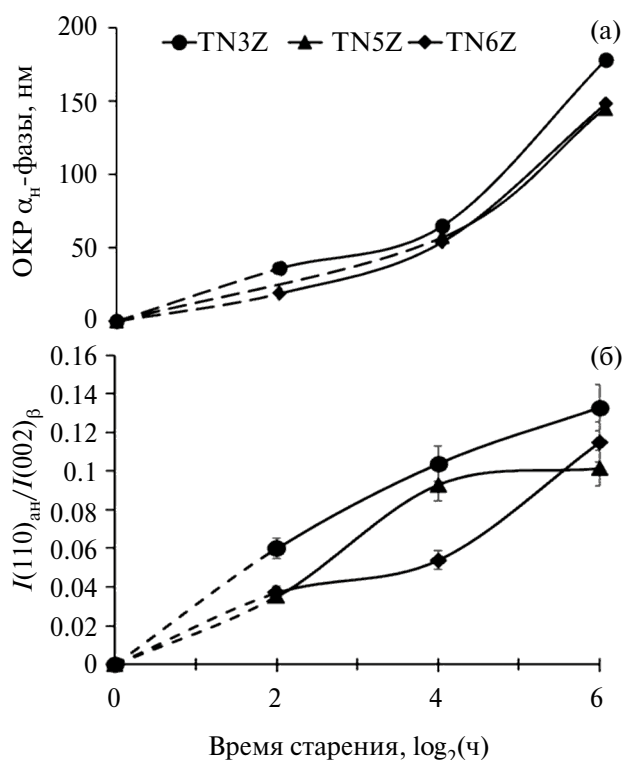


Рис. 3. Средний размер ОКР частиц α_n -фазы (а) и отношение интенсивности линии $110\alpha_n$ -фазы к линии 200β -фазы (б) в зависимости от времени старения холоднокатаных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z.

Период a_{β} решетки β -фазы после холодной прокатки оказался выше (рис. 4) по сравнению с состоянием после закалки – 0.3291 нм (TN3Z); 0.3298 нм (TN5Z); 0.3304 нм (TN6Z) [4]. Это мы связываем с увеличением концентраций точечных дефектов (междоузельный атом + вакансия) при проведении прокатки на большие степени деформации, которые способствуют повышению периода решетки матрицы [23].

После старения период a_{β} во всех сплавах снизился (рис. 4). Изменение периода a_{β} в ходе старения может быть вызвано несколькими причи-

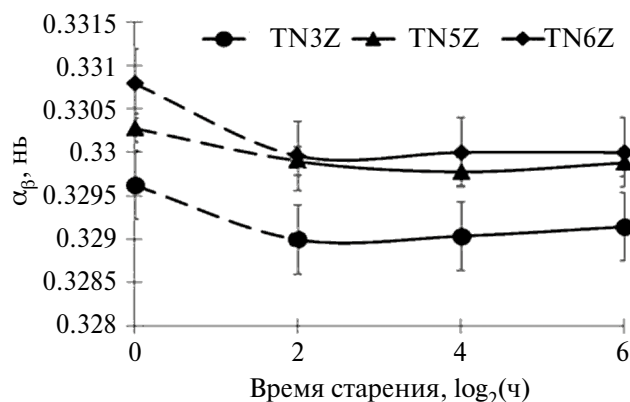


Рис. 4. Влияние времени старения на период решетки β -твердого раствора холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z.

нами: 1) изменением содержания легирующих элементов в β -твердом растворе; 2) наличием объемных изменений в процессе распада; 3) уменьшением концентраций точечных дефектов при нагреве после холодной прокатки (процесс отдыха) [4, 23]; 4) развитием релаксационных процессов в β -фазе, связанных со снятием напряжений, перераспределением дислокаций. Анализ полученных экспериментальных и литературных данных показал, что наиболее вероятной причиной снижения периода a_{β} в ходе старения является развитие процесса отдыха. Что касается влияния других факторов, то они отпадают по разным причинам. Во-первых, при образовании α_n -фазы в ходе старения β -фаза должна, исходя из диаграмм состояния Ti–Nb, Ti–Zr [24, 25], обогащаться по легирующим элементам – ниобию и цирконию, которые имеют атомные радиусы в ОЦК – решетке β -фазы больше, чем у титана ($R_{Nb} = 142.9$ пм [26]; $R_{Zr} = 155.36$ пм [26]; $R_{Ti} = 142.11$ пм [27]), что должно способствовать росту, а не снижению периода a_{β} . Во-вторых, проведенный расчет объемов элементарных ячеек, приходящихся на 1 атом, α_n и β -фаз, фиксируемых после старения, дал близкие значения для обеих фаз (у β -фазы для всех сплавов он лежит в диапазоне 0.0178...0.0180 нм³/атом, а у α_n -фазы – 0.0177...0.0180 нм³/атом), свидетельствующие о практическом отсутствии объемных изменений. В-третьих, согласно данным работы [28] активное перераспределение дислокаций (полигонизация) в β -твердом растворе холоднодеформированных сплавов системы Ti–Nb, в частности Ti–30 ат. %Nb происходит при температурах 400 °C и выше. В нашем случае температура старения 400 °C соответствует минимальной из указанного диапазона. Но для наших сплавов температура развития полигонизации должна быть выше 400 °C, так как выделение α_n -фазы будет дополнительно тормозить перераспределение дислокаций (в сплаве Ti–30 ат. %Nb при 400 °C выделение вторых фаз не зафиксировано). Что касается снятия остаточных упругих напряжений, то съемка дифрактограмм проводилась с плоскости листа, где при прокатке получают развитие сжимающие напряжения, и их снятие при старении должно было привести опять же к росту периода a_{β} , а не к снижению.

Общее увеличение содержания циркония в тройных сплавах от TN3Z к TN6Z приводит к повышению средних значений периода решетки β -фазы (рис. 4), очевидно, из-за обогащения β -твердого раствора атомами циркония с большим атомным радиусом, чем у титана.

Сравнение полученных данных с результатами по фазовому составу этих же сплавов, подвергнутых старению после закалки [29], (табл. 3) показывает, что проведение холодной прокатки после

закалки способствует в ходе старения, очевидно, за счет увеличения количества мест гетерогенного зарождения (линейных и поверхностных дефектов) ускорению распада β -твердого раствора с образованием α_n -фазы и подавлению $\beta \rightarrow \omega$ -превращения. Последнее связано с преимущественным образованием ω -фазы по гомогенному механизму [12], что затруднено, как было отмечено и ранее в работах [12–14, 30], из-за высокой плотности дислокаций в холоднокатаных сплавах.

Таблица 3. Фазовый состав закаленных и холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z после старения

Время, ч	Фазовый состав состаренных сплавов*		
	TN3Z	TN5Z	TN6Z
4	$-\beta + \alpha_n$	$-\beta + \alpha_n$	$-\beta + \alpha_n$
16	$\beta/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$
32	$\beta + \omega/-$	$\beta/-$	$\beta/-$
64	$\beta + \omega/\beta + \alpha_n$	$\beta + \omega/\beta + \alpha_n$	$\beta/\beta + \alpha_n$

* В числителе после закалки (по данным из [29]), в знаменателе — после закалки и холодной прокатки (по данным этой работы).

После старения наблюдается рост значений модуля упругости сплавов относительно значений в холоднокатаном состоянии (рис. 5а), по-видимому, вследствие появления в структуре более высокомодульной, чем β -твердый раствор α_n -фазы (рис. 1, 2). При выдержках в ходе старения 4, 16 ч уровень значений контактного модуля упругости в тройных сплавах растет при переходе от менее стабильного сплава TN3Z ($[Mo]_{экр} = 14.64$) с минимальным содержанием циркония к более стабильному TN6Z ($[Mo]_{экр} = 15.62$) с максимальным его содержанием. После старения в течение 64 ч значения модуля упругости сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z оказываются сопоставимы в пределах ошибки измерения (рис. 5а). Но если отталкиваться от значений модуля упругости сплавов в исходном холоднокатаном состоянии (рис. 5а), то максимальный прирост E_{IT} опять характерен для наименее стабильного сплава TN3Z (на 23 % при старении в течение 64 ч), а минимальный прирост у самого стабильного сплава TN6Z (на 15 % при старении в течение 64 ч). Таким образом, вплоть до выдержки в ходе старения 64 часа полнота распада с образованием α_n -фазы и, соответственно, прирост модуля упругости тем выше, чем меньше в сплаве циркония. В целом, это согласуется и с данными РСФА (см. рис. 1, 3).

Твердость всех сплавов вначале растет с увеличением времени старения, а затем выходит на определенный уровень значений при 16–64 ч

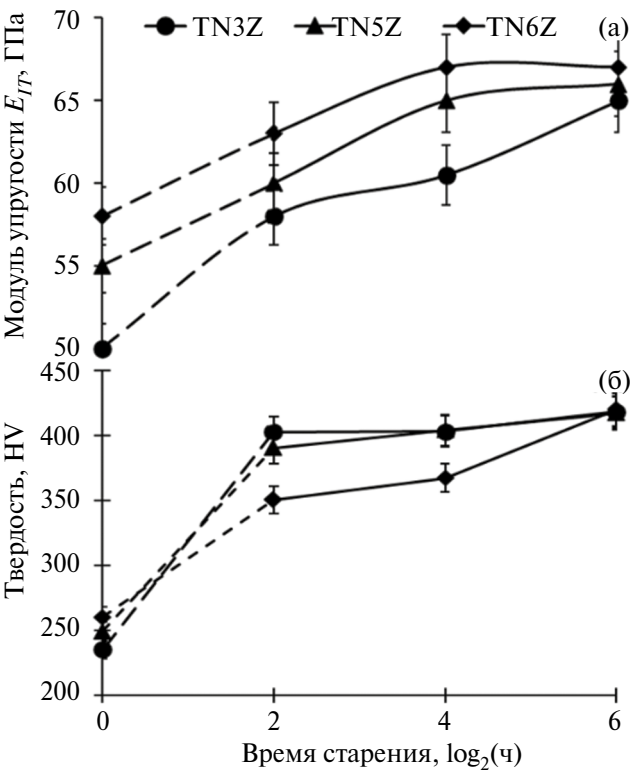


Рис. 5. Модуль упругости (а) и твердость (б) холоднокатаных сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z после проведения старения при 400 °С.

(сплавы TN3Z и TN5Z) и при 64 ч (сплав TN6Z) (рис. 5б). Практически одинаковый максимальный уровень твердости (~415 HV), который характерен для сплавов после 64-часовой выдержки, при имеющейся разнице в полноте распада (рис. 3б) мы связываем с различием дисперсности выделяющихся при этом фаз (рис. 3а).

Таким образом, повышение содержания циркония от сплава TN3Z к TN6Z способствует торможению процессов распада β -твердого раствора при старении холоднокатаных сплавов. Это отражается на кинетике изменения значений модуля упругости и микротвердости сплавов с увеличением времени выдержки с 4 до 64 ч при температуре старения 400 °С. В то же время из-за имеющихся различий у сплавов: 1) величины модуля упругости до старения, который рос с увеличением содержания циркония в сплаве, 2) размера выделяющихся частиц вторых фаз при одинаковом времени старения, который снижался по мере роста содержания циркония в сплаве, они показали близкие значения контактного модуля упругости (~64 ГПа) и микротвердости (~415 HV) после старения при 400 °С в течение 64 часов.

На 2-м этапе работы рассмотрено влияние легирующих добавок Zr+Sn, Zr+Sn+Ta в сравнении с добавкой только Zr на структуру и свойства холоднокатаных сплавов, подвергнутых ста-

рению. Сравнительный анализ дифрактограмм (рис. 1, 6) и рассчитанных по ним отношений интенсивностей линии 110_{α_H} к интенсивности линии 200_{β} (рис. 7) показал, что введение легирующих добавок Zr+Sn (сплав TNZS), Zr+Sn+Ta (сплав TNZST) приводит к снижению интенсивности линий α_H -фазы при одинаковых выдержках по сравнению с добавкой только циркония в сплавах TN5Z и TN6Z соответственно (рис. 7б).

Т.е. при дополнительном легировании двумя (Zr+Sn) и тремя (Zr+Sn+Ta) компонентами вместо легирования только Zr скорость распада β -твердого раствора в ходе старения уменьшается. Наблюдаемый эффект мы связываем с тем, что выступающие в качестве замены Zr добавки Sn и Ta имеют большую атомную массу (91.224 а. е. м. — Zr, 118.71 а. е. м. — Sn, 180.948 а. е. м. — Ta [31]) и меньшую диффузионную подвижность в β -твердом растворе титана [32], что и замедляет процессы распада в ходе старения.

Структура после холодной прокатки и старения с одинаковыми выдержками сплавов TNZS, TNZST подобна и показана на примере сплава TNZS (рис. 8). В целом морфология выделений вторых фаз в сплавах TNZS, TNZST подобна проанализированной ранее на примере состаренного сплава TN6Z (рис. 2). Однако количество, а также размер частиц α_H -фазы, исходя из среднего размера их ОКР, у состаренных сплавов TNZS и TNZST меньше по сравнению со сплавами TN5Z и TN6Z, соответственно (рис. 7а).

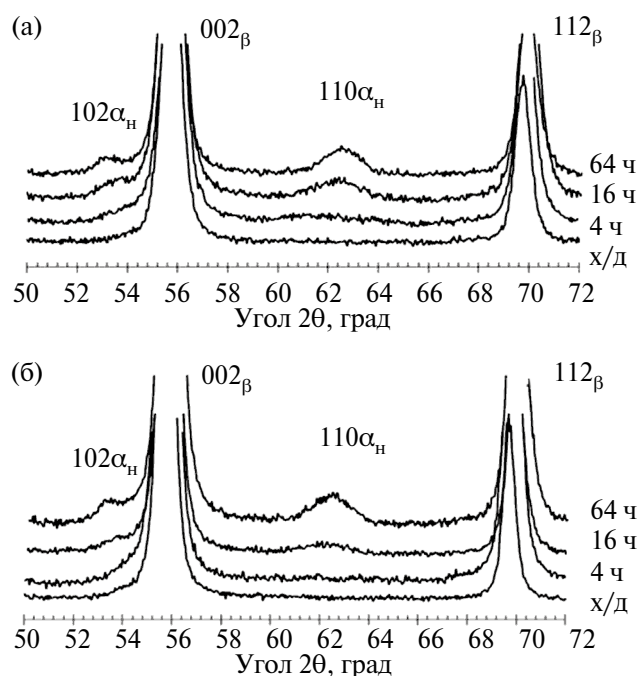


Рис. 6. Дифрактограммы холоднокатаных сплавов TNZS (а); TNZST (б) после старения при 400 °С.

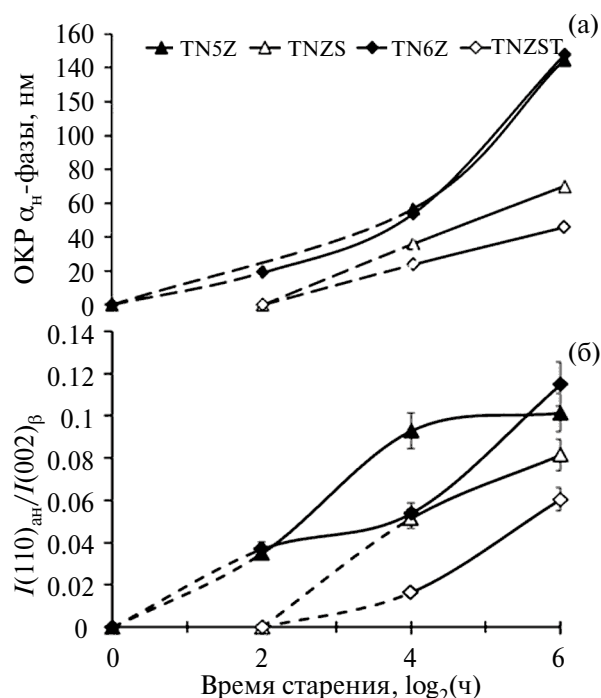


Рис. 7. Средний размер ОКР частиц α_H -фазы (а) и отношение интенсивности линии 110_{α_H} -фазы к линии 200_{β} -фазы (б) в зависимости от времени старения сплавов TN5Z, TN6Z, TNZS, TNZST.

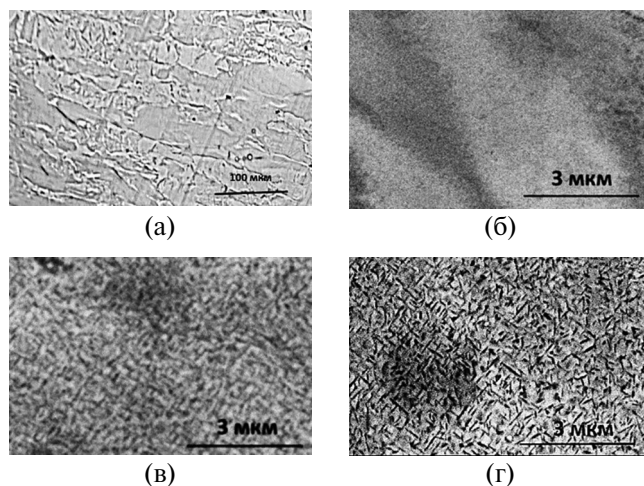


Рис. 8. Структура холоднокатаного сплава TNZS (а) после старения 4 ч (б); 16 ч (в); 64 ч (г).

Изменение периода решетки a_{β} сплавов TNZS и TNZST имеет схожую тенденцию и природу, что и у проанализированных выше сплавов TN5Z; TN6Z (рис. 9). При этом уровень значений периода решетки β -фазы сплавов TNZS и TNZST ниже, чем в сплавах TN5Z; TN6Z.

Изменение в ходе старения модуля упругости и микротвердости сплавов TNZS и TNZST коррелирует с аналогичными зависимостями для сплавов TN5Z, TN6Z и характеризуется ростом этих параметров с увеличением времени выдерж-

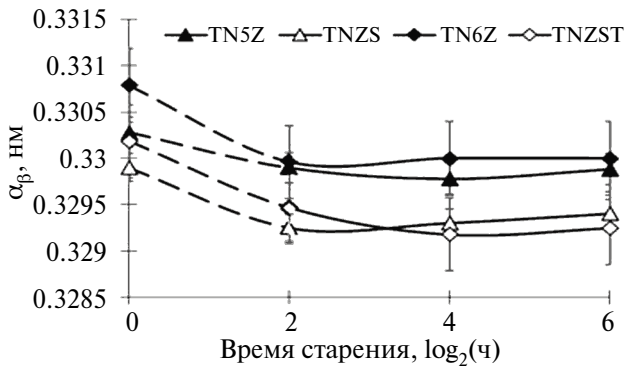


Рис. 9. Влияние времени старения при 400 °С на период решетки β -фазы сплавов TN5Z; TN6Z; TNZS; TNZST.

ки (рис. 10) за счет более полного развития процессов распада β -твердого раствора с выделением дисперсной α_n -фазы (рис. 7), имеющей более высокий модуль упругости, чем β -фаза.

Уровень значений контактного модуля упругости и твердости после одинакового времени выдержки сплавов TNZS и TNZST ниже, чем соответственно сплавов TN5Z, TN6Z (рис. 10). Это связано с отмеченным выше меньшим количеством в сплавах TNZS, TNZST выделяющейся α_n -фазы (рис. 7), отвечающей за дисперсионное упрочнение и рост контактного модуля упругости при старении. В целом, можно отметить, что более многокомпонентное легирование сплавов

TNZS и TNZST способствует в ходе старения при 400 °С относительно меньшему росту контактного модуля упругости (на 4...10%), чем твердости (на 17...30% в зависимости от продолжительности старения) по сравнению со сплавами TN5Z, TN6Z (рис. 10).

Сравнительный анализ связанных с износостойкостью параметров H/E_r и H^3/E_r^2 (относительная погрешность для всех сплавов составила $\approx 6\%$) до и после старения исследуемых сплавов (рис. 11) с уровнем этих параметров для наиболее широко используемого в медицине сплава титана Ti-6Al-4V дал следующие результаты. После холодной прокатки у всех исследованных сплавов параметр H/E_r выше, а параметр H^3/E_r^2 меньше, чем у сплава Ti-6Al-4V. Это свидетельствует о том, что холодная прокатка исследованных сплавов не дает определенных преимуществ по износостойкости по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V. Последующее старение при 400 °С приводит к росту параметров H/E_r и H^3/E_r^2 у всех исследуемых сплавов и выходу обоих параметров на более высокий уровень, чем у сплава Ti-6Al-4V (приблизительно на 20...30% и 10...50% соответственно в зависимости от состава сплава и времени старения). Это позволяет прогнозировать получение более высокой износостойкости исследованных сплавов в состаренном состоянии по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V.

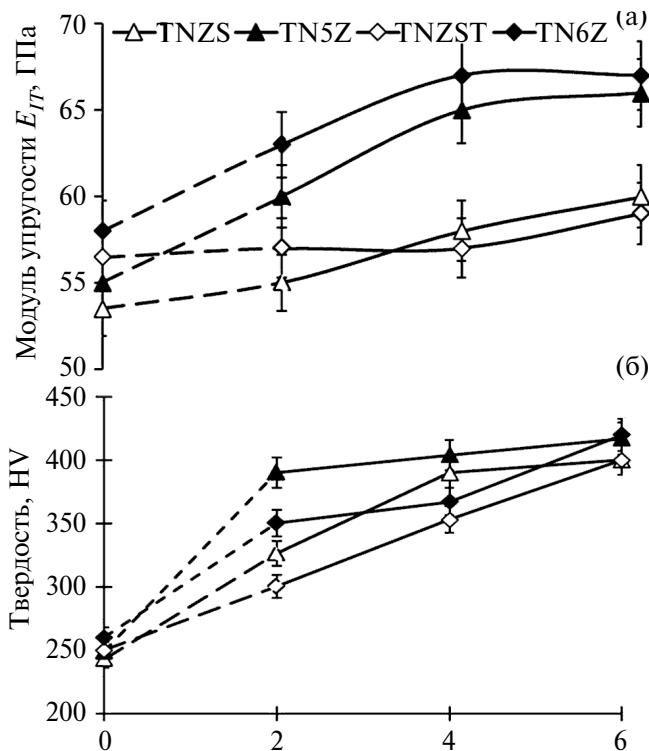


Рис. 10. Влияние времени старения на модуль упругости (а) и твердость (б) холоднокатаных сплавов TN3Z, TN5Z, TN6Z, TNZS, TNZST.

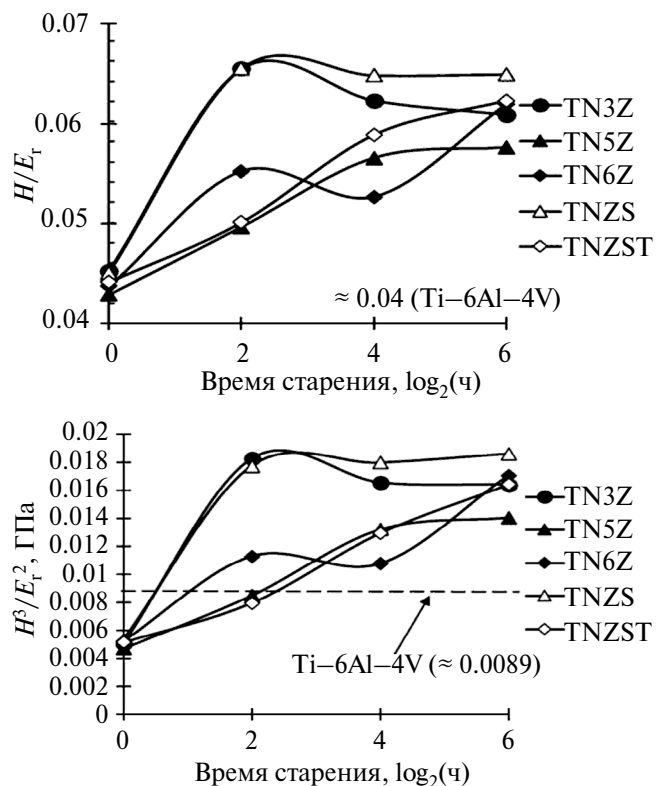


Рис. 11. Соотношения H/E_r (а) и H^3/E_r^2 (б) холоднокатаных сплавов после старения.

Сопоставление всего комплекса изученных свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры износостойкости) для исследованных сплавов показало, что наиболее высокие параметры H/E_r и H^3/E_r^2 , характеризующие износостойкость, при практически минимальном (для состаренного состояния) уровне контактного модуля упругости ($\sim 57...58$ ГПа) и сопоставимом с максимальными значениями уровне твердости ($\sim 390...400$ HV) дает холоднокатаный сплав TN3Z после старения при 400°C в течение 4 ч и сплав TNZS после старения при 400°C в течение 16 ч. Вследствие этого данные сплавы с указанными режимами обработки могут быть рекомендованы для дальнейшего опробования для использования при получении имплантатов взамен сплава Ti–6Al–4V.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из проведенных исследований холоднокатаных β -сплавов титана на базе системы Ti–Nb–Zr(–Sn, Ta), подвергнутых старению при 400°C , можно сделать ряд выводов:

1. Проведение многопроходной холодной прокатки с накопленной степенью деформации 85 % закаленных образцов сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z, в отличие от только закаленных сплавов, способствует при старении подавлению развития β - ω -превращения и способствует интенсификации распада β -твердого раствора с образованием α_n -фазы.

2. При проведении старения в тройных сплавах системы Ti–Nb–Zr обнаружено, что повышение содержания циркония в сплавах с 3 до 6 ат. % приводит к торможению распада β -твердого раствора с образованием α_n -частиц и замедлению роста модуля упругости (при 64 ч старения по сравнению с исходным состоянием значения модуля упругости увеличились на 23, 17 и 15 % у сплавов TN3Z; TN5Z; TN6Z соответственно).

3. Использование легирования сплавов добавками Zr+Sn (сплав TNZS), Zr+Sn+Ta (сплав TNZST) способствует замедлению процесса распада β -твердого раствора при старении по сравнению с добавкой только Zr (соответственно сплавы TN5Z; TN6Z). Это обеспечивает более благоприятное соотношение изменения свойств при старении (более медленный рост модуля упругости – 5...10 % по сравнению с ростом твердости – 15...30 %) сплавов, используемых для имплантатов.

4. Старение обеспечивает получение в исследуемых сплавах характеристик износостойкости, оцениваемых параметрами H/E_r и H^3/E_r^2 , более высоких (на 20...30 и 10...50 % соответственно в зависимости от состава сплава и времени старения), чем у широко используемого в имплантологии сплава титана Ti–6Al–4V.

5. Наиболее высокий комплекс свойств (контактный модуль упругости, твердость, параметры H/E_r и H^3/E_r^2 , характеризующие износостойкость) получен в сплаве TN3Z (Ti–39 %Nb–5 %Zr – в мас. %) после обработки по режиму: закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\varepsilon=85\%$) + старение 400°C , 4 ч, и в сплаве TNZS (Ti–39 %Nb–5 %Zr–2 %Sn – в мас. %) после обработки по режиму: закалка из β -области в воду с 700°C + холодная прокатка ($\varepsilon=85\%$) + старение 400°C , 16 ч. При данных режимах в сплавах получено сочетание низкого контактного модуля упругости ($(57.0...58.0) \pm 1.5$) с высокой твердостью ($(390...400) \pm 5$ HV) и параметрами, характеризующими износостойкость ($H/E_r \approx 0.065$ и $H^3/E_r^2 \approx 0.018$ ГПа у обоих сплавов), выше чем у сплава Ti–6Al–4V (0.04 и 0.0089 ГПа соответственно).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen Q., Thouas G.A.* Metallic implant biomaterials // *Mater. Sci. Eng. R.* 2015. V. 87. P. 1–57.
2. *Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H.* Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. V. 438–440. P. 18–24.
3. *Дубинский С.М., Прокошкин С.Д., Браиловский В., Инаекян К.Э., Коротицкий А.В., Филонов М.Р., Петришук М.И.* Структурообразование при термомеханической обработке сплавов Ti–Nb–(Zr, Ta) и проявление эффекта памяти формы // *ФММ.* 2011. Т. 112. № 5. С. 529–542.
4. *Коренев А.А., Илларионов А.Г.* Влияние холодной прокатки на структуру, текстуру, упругие и микродюрметрические свойства биосовместимых титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 6. С. 492–499.
5. *Hynowska A., Pellicer E., Fornell J., González S., van Steenberghe N., Surinãch S., Gebert A., Calin M., Eckert J., Baró M.D., Sort J.* Nanostructured β -phase Ti–31.0Fe–9.0Sn and sub- μm structured Ti–39.3Nb–13.3Zr–10.7Ta alloys for biomedical applications: Microstructure benefits on the mechanical and corrosion performances // *Mater. Sci. Eng. C.* 2012. V. 32. P. 2418–2425.
6. *Leyland A., Matthews A.* On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating

- approach to optimised tribological behaviour // *Wear*. 2000. V. 246. P. 1–11.
7. Hao Y.L., Niinomy N., Kuroda D., Fukunaga K., Zhou Y.L., Yang R., Suzuki A. Aging Response of the Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for Biomedical Applications // *Mater. Trans. A*. 2003. V. 34A. P. 1007–1012.
 8. Majumdar P., Singh S.B., Chakraborty M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques – A comparative study // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 489. P. 419–425.
 9. Илларионов А.Г., Гриб С.В., Илларионова С.М., Попов А.А. Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb // *ФММ*. 2019. Т. 120. № 2. С. 161–168.
 10. Tane M., Okuda Y., Todaka Y., Ogi H., Nagakubo A. Elastic properties of single-crystalline ω -phase in titanium // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 7543–7554.
 11. Acharya S., Bahl S., Dabas S.S., Hassan S., Gopal V., Panicker A.G., Manivasagam G., Suwas S., Chatterjee K. Role of aging induced α precipitation on the mechanical and tribocorrosive performance of a β Ti–Nb–Ta–O orthopedic alloy // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 103. 109755.
 12. He F., Yang S., Cao J. Effect of Cold Rolling and Aging on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti–Nb–Zr Alloy // *JMEPEG*. 2020. V. 29. 3411–3419.
 13. Meng Q.-K., Li H., Zhao C.-H., Wei F.-X., Sui Y.-W., Qi J.-Q. Synchrotron X-ray diffraction characterization of phase transformations during thermomechanical processing of a Ti38Nb alloy // *Rare Met*. 2021. V. 40. № 11. P. 3269–3278.
 14. Meng Q.-K., Xu J.-D., Li H., Zhao C.-H., Sui Y.-W., Ma W. Phase transformations and mechanical properties of a Ti36Nb5Zr alloy subjected to thermomechanical treatments // *Rare Met*. 2022. V. 41. № 1. P. 209–217.
 15. Jiang B., Wang Q., Wen D., Xu W., Chen G., Dong C., Sun L., Liaw P.K. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti–Mo–Sn-based alloys with low modulus // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 687. P. 1–7.
 16. Иванов И., Сафарова Д., Батаева З., Батаев И. Сравнение подходов, основанных на методе Вильямсона–Холла, для анализа структуры высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ после холодной пластической деформации // *Обработка металлов (технология; оборудование; инструменты)*. 2022. Т. 24. № 3. С. 90–102.
 17. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology Pharr // *J. Mater. Res*. 2004. V. 19. № 1. P. 3–20.
 18. Илларионов А.Г., Нежданов А.Г., Степанов С.И., Муллер-Камский Г., Попов А.А. Структурно-фазовое состояние и механические свойства биосовместимых сплавов различных классов на основе титана // *ФММ*. 2020. Т. 121. № 3. С. 411–417.
 19. Лясоцкая В.С. Термическая обработка сварных соединений титановых сплавов. М.: Экомет, 2003. 352 с.
 20. Попова Л.Е., Попов А.А. Диаграммы распада аустенита в сталях и бета-раствора в сплавах титана. М.: Металлургия, 1991. 503 с.
 21. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов / 4-е изд., перераб. и доп. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
 22. Moffat D.L., Larbalestier D.C. The Competition between Martensite and Omega in Quenched Ti–Nb Alloys // *Mater. Trans. A*. 1988. V. 19A, № 7. P. 1677–1686.
 23. Трефилов В.И., Мильман Ю.В., Фирстов С.А. Физические основы прочности тугоплавких металлов / АН УССР, Ин-т проблем материаловедения. Киев: Наукова думка, 1975. 315 с.
 24. Murray J.L. The Nb–Ti (Niobium–Titanium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2. No. 1. P. 55–61.
 25. Murray J.L. The Ti–Zr (Titanium–Zirconium) System // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. V. 2. No. 2. P. 197–201.
 26. Miracle D.V., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater*. 2017. V. 122. P. 448–511.
 27. Khrunyk Y.Y., Ehnert S., Grib S.V., Illarionov A.G., Stepanov S.I., Popov A.A., Ryzhkov M.A., Belikov S.V., Xu Z., Rupp F., Nüssler A.K. Synthesis and characterization of a novel biocompatible alloy, Ti–Nb–Zr–Ta–Sn // *Intern. J. Molecular Sci*. 2021. V. 22. № 19. P. 10611.
 28. Ivanov I.V., Emurlaev K.I., Lazurenko D.V., Stark A., Bataev I.A. Rearrangements of dislocations during continuous heating of deformed TiNb alloy observed by in-situ synchrotron X-ray diffraction // *Mater. Characteriz*. 2020. V. 166. P. 110403.
 29. Попов А.А., Петров Р.И., Попов Н.А., Нарыгина И.В., Жиликова М.А., Луговая К.И. Влияние легирования цирконием на структуру и свойства сплавов системы Ti–40 % Nb // *Металловедение и термич. обр. металлов*. 2021. № 9 (807). С. 45–50.
 30. Li Q., Niinomy M., Nakai M., Cui Z., Zhu S., Yang X. Effect of Zr on super-elasticity and mechanical properties of Ti–24 at% Nb–(0, 2, 4) at% Zr alloy subjected to aging treatment // *Mater. Sci. Eng. A*. 2012. V. 536. P. 197–206.
 31. Эмсли Дж. Элементы. М. Мир, 1993. 256 с.
 32. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Мир, 1979. 519 с.

Formation of Structural-Phase State and Elastic and Durometric Properties of Biocompatible Cold-Rolled Titanium Ti–Nb–Zr-Based Alloys during Aging

A. A. Korenev¹, A. G. Illarionov^{1,2,*}, M. S. Karabanalov¹

¹ Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

² Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

* e-mail: a.g.illarionov@urfu.ru

Abstract – The methods of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and microindentation are used to study the effect of alloying with zirconium (within 3 to 6 at %) and complex Zr + Sn and Zr + Sn + Ta additions on the evolution of the structure, phase composition, and properties (effective modulus of elasticity, hardness, and wear-resistance parameters) of quenched biocompatible β -titanium (at %) Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr, Ti–6% Nb–% Zr–% Sn, and Ti–6% Nb–% Zr–% Sn–0.7Ta alloys during aging (at 400°C for 4, 16, and 64 h) after multipass cold rolling with a total degree of strain of 85%. As compared to the quenching, the cold rolling of the studied Ti–b–r alloys is shown to suppress the occurrence of the $\beta \rightarrow \omega$ transformation in the course of aging and to favor the acceleration of the decomposition of β solid solution with the formation of nonequilibrium α phase in the course of aging. The increase in the zirconium content from 3 to 6 at % in the cold-rolled ternary Ti–6% Nb–x% Zr alloys and introduction of complex Zr + Sn and Zr + Sn + Ta additions to the Ti–6% Nb alloy instead of only zirconium addition hinder the decomposition processes of the β phase during aging; this impacts the intensity of variations of the effective modulus of elasticity and microhardness. The aging of the cold-rolled alloys under study was found to allows us to obtain the higher values of the parameters H/Er and (H is the hardness and Er is the resolved modulus of elasticity) associated with the wear resistance as compared to those for the widely used medical Ti–Al–V alloy. The compositions of the alloys and conditions of their treatment are determined, which allow us to obtain the combination of the highest-level properties.

Keywords: biocompatible titanium Ti–Nb–Zr alloys, quenching, cold rolling, aging, decomposition, structure, phase composition, effective modulus of elasticity, hardness, wear-resistance parameters

ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СИЛЬНОТОЧНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМ60

© 2024 г. К. О. Акимов^a*, К. В. Иванов^a, М. Г. Фигурко^a

^a Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
пр. Академический, 2/4, Томск, 634055 Россия

*e-mail: akimov_ko@ispms.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023 г.

После доработки 30.11.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Поверхность магниевого сплава АМ60 (Al – 5.5, Zn – 0.2, Cu – 0.009, Fe – 0.005, Si – 0.1; Ni – 0.002, Mn – 0.3 вес.%, Mg – остальное) подвергали воздействию низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком. После воздействия в приповерхностном слое сплава имеет место уменьшение содержания β -фазы ($Mg_{17}Al_{12}$) и увеличение содержания алюминия. После воздействия электронного пучка сопротивление коррозии сплава в 1-молярном растворе NaCl значительно увеличивается по сравнению с исходным состоянием. Физической причиной увеличения сопротивления коррозии сплава после воздействия электронного пучка является более высокое сопротивление коррозии оксидной пленки, формирующейся на поверхности сплава, из-за повышенного содержания алюминия.

Ключевые слова: низкоэнергетический сильноточный электронный пучок, магниевый сплав, фазовый состав, коррозия

DOI: 10.31857/S0015323024030116, **EDN:** WTENCD

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе магния обладают рядом достоинств, таких как высокая удельная прочность и удельная жесткость при изгибе и кручении, хорошая литейность, отличная обрабатываемость резанием и давлением, поэтому они широко используются в автомобилестроительной и аэрокосмической промышленности. Замена алюминиевых сплавов и сталей магниевыми сплавами позволяет снижать массу транспортных средств и повышать их топливную эффективность [1, 2].

Основной проблемой, связанной с применением магниевых сплавов, является их низкая коррозионная стойкость [3]. Одним из способов повышения сопротивления коррозии может быть воздействие концентрированными потоками энергии, в частности, низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП). В литературе имеются работы по изучению влияния воздействия НСЭП на коррозионностойкие магниевые сплавы [3], в том числе серии AZ: AZ91 [5–8] и AZ31B [9–11]. В работах показано, что сопротивление коррозии данных сплавов улучшается после воздействия НСЭП из-за рас-

творения β -фазы ($Mg_{17}Al_{12}$) и обогащения поверхности алюминием вследствие более высокой скорости испарения магния в момент воздействия. В результате повышения в приповерхностном слое концентрации алюминия защитная пленка, формирующаяся на поверхности, оказывается более коррозионностойкой. При этом отмечается, что режим облучения необходимо подбирать таким образом, чтобы число трещин на поверхности, являющихся преимущественными местами зарождения коррозии, и степень выраженности рельефа были минимальными [5].

Влияние воздействия НСЭП на сопротивление коррозии магниевых сплавов средней прочности серии АМ [3], применяемых в автомобильной промышленности, обладающих высокой пластичностью, но меньшей коррозионной стойкостью по сравнению с коррозионностойкими сплавами серии AZ, применяющимися в аэрокосмической промышленности, практически не изучено. Нам известна только одна работа [12], посвященная исследованию коррозионной стойкости сплава серии АМ (АМ60) после воздействия НСЭП. В [12] показано, что в зависимости от ре-

жима облучения коррозионная стойкость сплава может либо незначительно увеличиваться, либо, при небольших энергиях облучения и большом числе импульсов, не изменяться по сравнению со стойкостью сплава без облучения. По мнению авторов цитируемой работы, причины неоднозначного поведения материала при воздействии НСЭП требуют дополнительного исследования.

В связи с вышеизложенным целью работы было изучение эволюции структурно-фазового состояния и сопротивления коррозии сплава АМ60 в исходном состоянии и после воздействия НСЭП для уточнения физических факторов, влияющих на сопротивление коррозии магниевых сплавов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали магниевый сплав АМ60 (Al — 5.5, Zn — 0.2, Cu — 0.009, Fe — 0.005, Si — 0.1; Ni — 0.002, Mn — 0.3 вес.%, Mg — остальное) в исходном состоянии и после воздействия НСЭП. Образцы для воздействия НСЭП и структурных исследований размером $10 \times 10 \times 1$ мм вырезали электроискровым методом. После вырезки все образцы шлифовали на наждачной бумаге с постепенным уменьшением зернистости и механически полировали с помощью алмазной пасты. Заключительную полировку вели на суспензии Al_2O_3 с размером абразива 0.2 мкм.

Облучение проводили на установке РИТМ-ИЗ, оснащенной электронной пушкой с плазменным анодом [13, 14], при давлении аргона 5×10^{-2} Па. Использовали следующий режим воздействия НСЭП: ускоряющее напряжение — 30 кВ, число импульсов — 10, частота следования импульсов — 0.2 Гц, поверхностная плотность энергии — 5 Дж/см². Типичное время импульса, определенное по осциллограмме, составляло 3.2 мкс.

Исследование микроструктуры поверхности и микроанализ (МРСА) выбранных областей проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss EVO-50 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав по полученным спектрам рассчитывали с применением программного обеспечения INCA.

Фазовый состав модифицированного поверхностного слоя определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-7 с использованием излучения $Co K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.78897 \text{ \AA}$) в интервале углов 2θ от 10° до 160° .

Измерение микротвердости проводили на твердомере ИТВ-1-И-МС при нагрузке 100 г. Среднее значение микротвердости вычисляли на основании не менее 20 значений для каждого образца.

Коррозионные испытания проводились в среде 1-молярного раствора NaCl. Были использованы методы электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и потенциодинамической поляризации. Все эксперименты были проведены при комнатной температуре без нагрева электролита.

Ячейка состояла из трехэлектродной системы с одноключевым хлорсеребряным электродом в качестве электрода сравнения, графитовым стержнем в качестве вспомогательного электрода, и образца в качестве рабочего электрода. Перед проведением ЭИС и потенциодинамической поляризации электроды погружали в раствор NaCl для стабилизации напряжения на 30 и 120 минут. ЭИС получали при потенциале разомкнутой цепи в диапазоне частот от 10000 до 0.01 Гц с амплитудой возмущающего напряжения 5 мВ. Потенциодинамическую поляризацию проводили в диапазоне ± 500 мВ по отношению к потенциалу разомкнутой цепи. Обработка полученных кривых и составление эквивалентных схем выполняли с помощью приложения EIS Spectrum Analyser.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены типичные РЭМ-изображения поверхности сплава АМ60 в исходном состоянии, полученные с помощью детектора обратно рассеянных электронов. На поверхности фиксируется наличие вторичных фаз в виде сетки и относительно крупных равноосных частиц, отличающихся по контрасту от основной фазы. Методом МРСА установлено, что в более светлых областях, образующих сетку, имеет место повышенное (по сравнению с содержанием

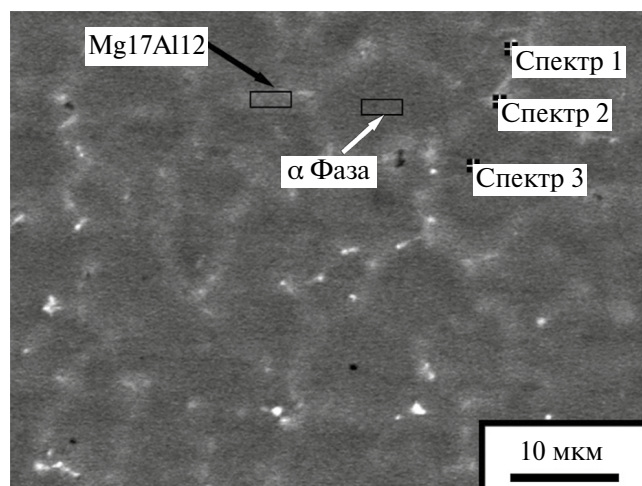


Рис. 1. РЭМ-изображение поверхности сплава с указанием областей проведения МРСА. Черной стрелкой отмечена β -фаза, белой стрелкой отмечена α -фаза.

в более темных областях) содержание алюминия. Последнее указывает на то, что светлым участкам может отвечать интерметаллидная β -фаза ($Mg_{17}Al_{12}$). МРСА относительно грубых частиц, проявляющих самый светлый контраст, показал наличие в них повышенного содержания марганца (табл. 1, спектр 1). Можно заключить, что указанные частицы образованы твердым раствором магния в марганце. Полученные результаты хорошо совпадают с результатами исследования сплава АМ60, выполненного в [15, 6].

Таблица 1. Результаты МРСА для сплава в исходном состоянии

Спектр МРСА, отмеченный на рис. 1	Содержание Mg, вес. %	Содержание Al, вес. %	Содержание Mn, вес. %
1	48	20	32
2	77	23	
3	96	4	

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение поверхности сплава после воздействия НСЭП. Видно, что на поверхности образовались трещины и сформировался рельеф. Трещины и впадины рельефа могут являться центрами развития коррозии. Сетка β -фазы распалась, и в структуре присутствуют только равноосные частицы со светлым контрастом (рис. 2б, показаны стрелками). Исчезновение сетки может указывать на растворение β -фазы в матрице в результате воздействия НСЭП. Основой равноосных частиц является твердый раствор на основе марганца.

Средний элементный состав сплава в исходном состоянии и после воздействия НСЭП, полученный при анализе участков поверхности площадью 0.07 мм², показал наличие только магния и алюминия (табл. 2). Содержание алюминия составляет 6 и 7 вес.%, соответственно. Обогащение приповерхностного слоя сплава алюминием после воздействия НСЭП может быть связано с преимущественным испарением магния в процессе воздействия.

Таблица 2. Результаты МРСА для сплава в различных состояниях

Состояние	Содержание Mg, вес. %	Содержание Al, вес. %
Исходное	94	6
После воздействия НСЭП	93	7

Анализ дифрактограмм, приведенных на рис. 3а и 3б для сплава в исходном состоянии и после воздействия НСЭП, показал наличие только

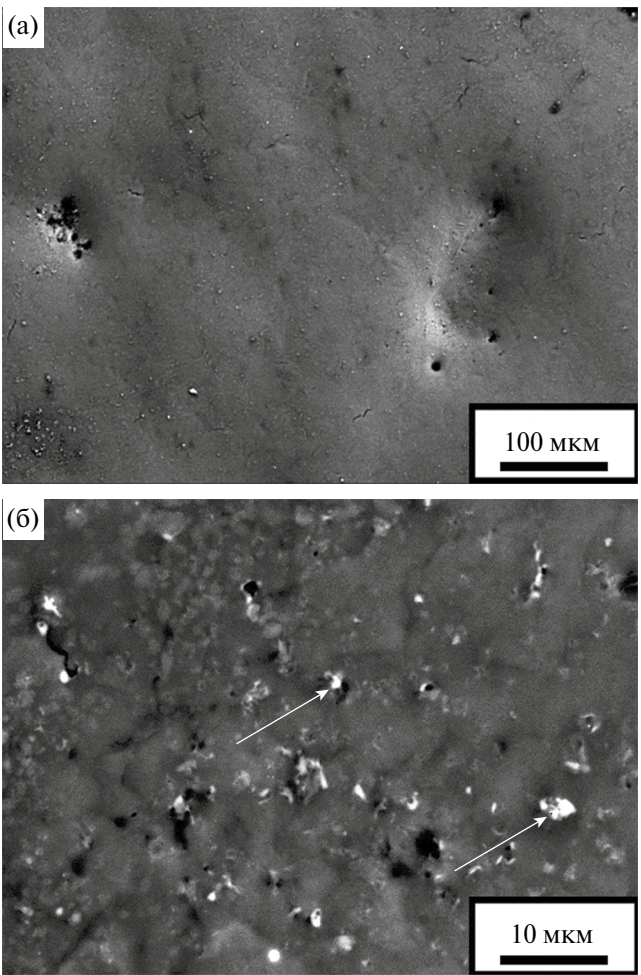


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности сплава после воздействия НСЭП при малом (а) и большом (б) увеличении.

двух фаз – твердого раствора на основе магния (α -фаза) и соединения $Mg_{17}Al_{12}$ (β -фаза). Основное отличие дифрактограмм заключается в уменьшении интенсивности самого сильного пика (330) β -фазы и практически полном исчезновении более слабых пиков этой фазы в результате воздействия НСЭП. Расчет показал, что содержание β -фазы снижается с 8 до 2 вес. %. Полученные данные хорошо согласуются с данными РЭМ.

После воздействия НСЭП произошло смещение пиков в сторону больших углов, свидетельствующее об уменьшении параметра решетки, и их уширение. Данные анализа представлены в табл. 3 для углов 2θ в интервале 35°–45°.

Таблица 3. Значения полуширины линий (FWHM) в интервале углов 2θ 35°–45° и параметров решетки сплава до и после воздействия НСЭП

Состояние	FWHM	a , Å	c , Å
Исходное	0.241	3.19	5.18
После НСЭП	0.381	3.18	5.16

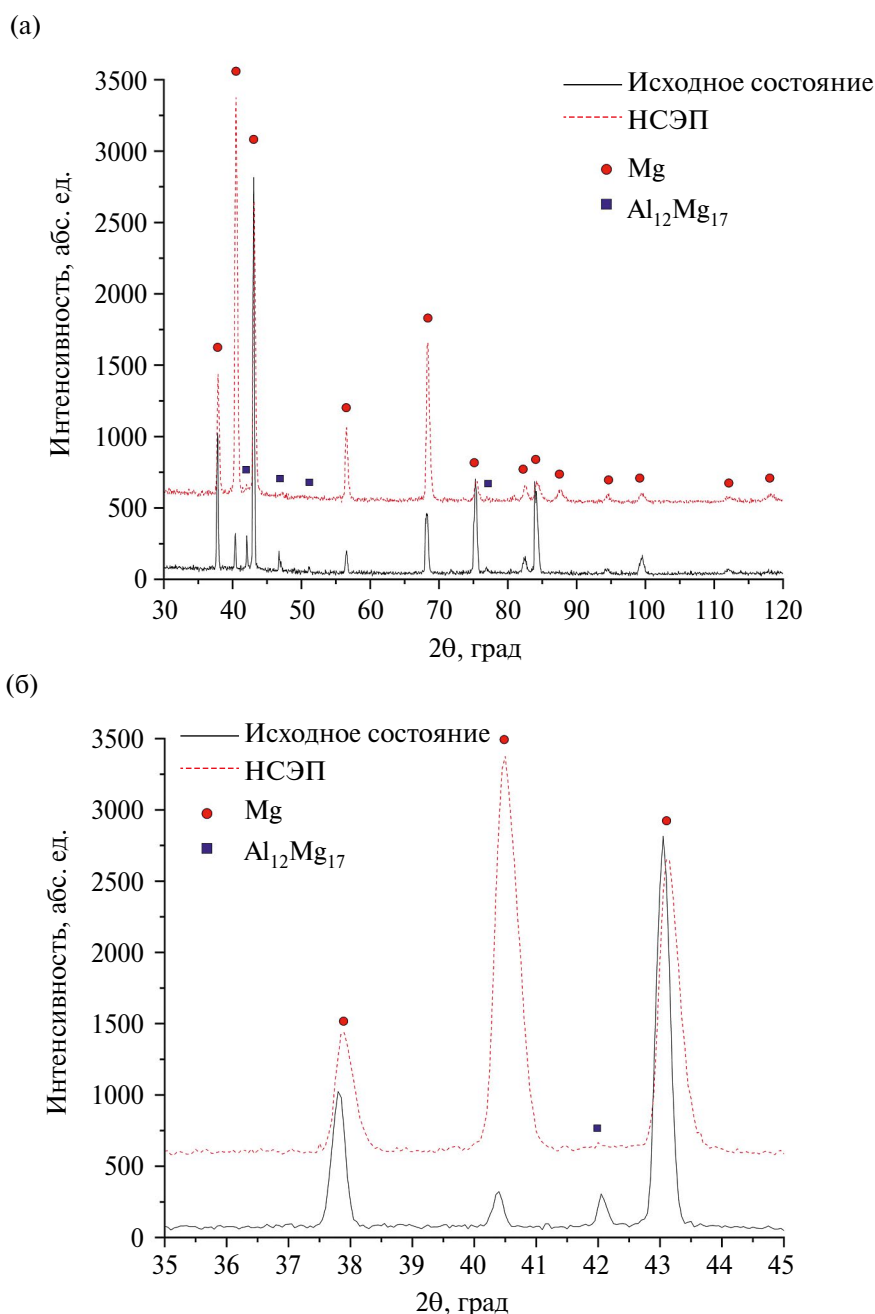


Рис. 3. Дифрактограммы сплава в исходном состоянии и после воздействия НСЭП в интервале 2θ : 30° – 120° (а) и 35° – 45° (б).

Снижение параметра решетки вызвано увеличением концентрации алюминия в твердом растворе. Аналогичный результат был получен в работе [8] после воздействия НСЭП на сплав AZ91MP.

Измерение микротвердости поверхности сплава в различных состояниях показало, что воздействие НСЭП приводит к увеличению HV на 12%, до $71.4 \pm 5.7 HV_{0.1}$, по сравнению с микротвердостью сплава в исходном состоянии $63.5 \pm 4.6 HV_{0.1}$.

На рис. 4 представлены графики Найквиста и соответствующая им эквивалентная схема.

На графиках Найквиста (рис. 4а и б) наблюдаются 2 емкостных контура на высоких и средних частотах, а также индукционная петля на малых частотах. В данном случае емкостные петли на высокой частоте связаны с процессом переноса электронов на поверхности, а также с процессом заряда–разряда двойного электрического слоя между поверхностью электрода и раствором электролита [17]. Индуктивная петля в области низких частот может быть связана с процессом высвобождения ионов Mg^{2+} и $Mg(OH)_2$ [18]. Последнее указывает на схожий механизм корро-

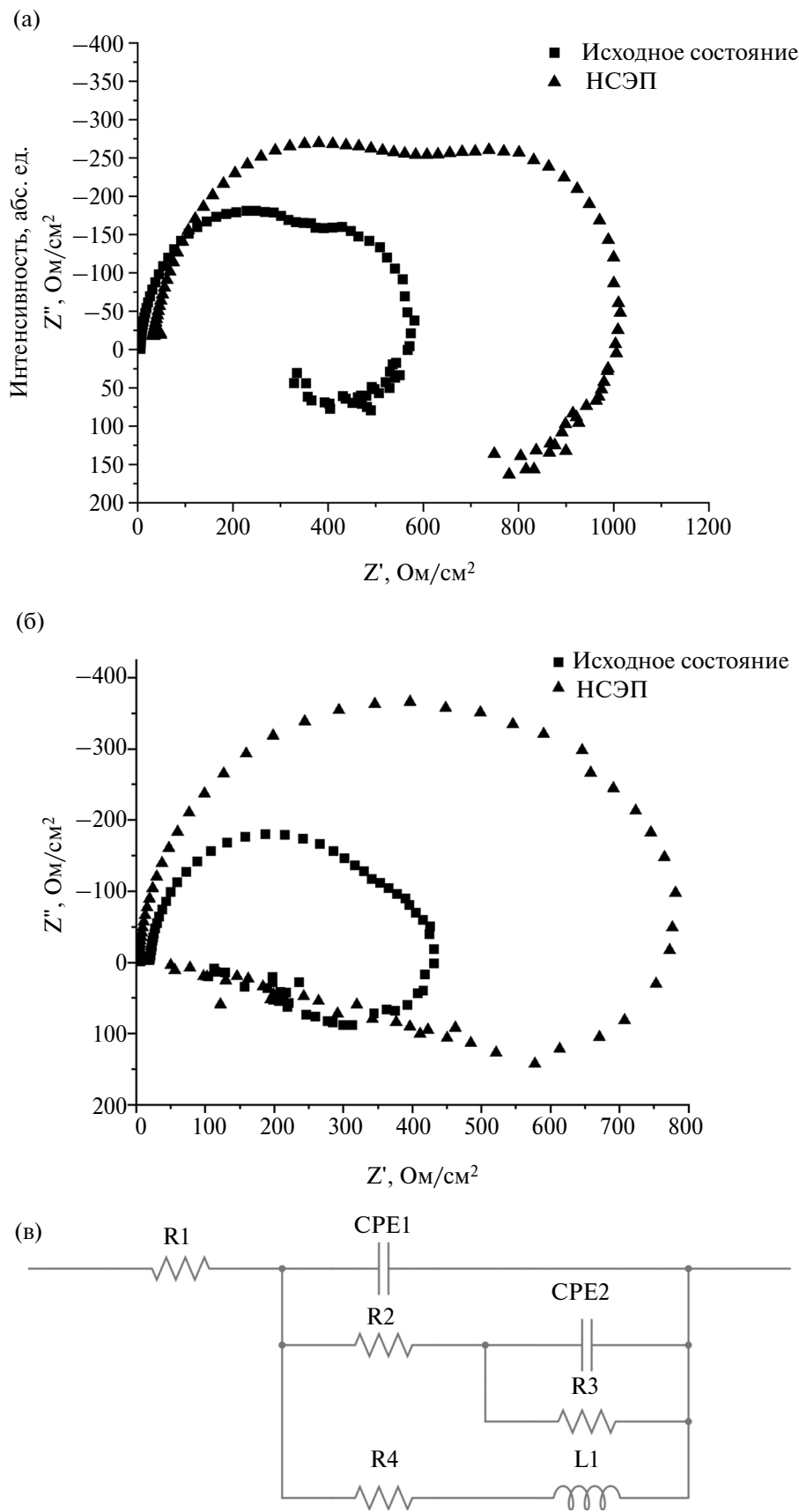


Рис. 4. Графики Найквиста, полученные при различном времени выдержки в электролите сплава: а – 30 мин, б – 120 мин и соответствующая им эквивалентная схема (в).

зии сплава АМ60 до и после воздействия НСЭП. Диаметры контуров различаются, для облученного сплава в обоих случаях он больше, что указывает на меньшую скорость коррозии по сравнению с материалом в исходном состоянии. На эквивалентной схеме, представленной на рис. 4в, R_1 представляет собой сопротивление раствора электролита, R_2 отвечает за сопротивление переноса заряда, возникающее на поверхности электрода, CPE_1 соответствует электрической емкости двойного слоя, R_3 и CPE_2 — сопротивление и емкость оксидной пленки соответственно, R_4 и L_1 — сопротивление, которое может возникнуть в результате промежуточных реакций на поверхности электрода (высвобождение ионов магния), и индуктивность, соответственно [19]. В данной схеме вместо чистой емкости C используется CPE , поскольку данный элемент учитывает отклонение от идеального поведения диэлектрика и взаимосвязан с неоднородностями на поверхности электрода [20]. Значения поляризационного сопротивления исследуемых состояний представлены в табл. 4. Из табл. 4 видно, что у сплава после воздействия НСЭП поляризационное сопротивление выше в 1.7 и 2.4 раза при времени выдержки 30 и 120 мин, соответственно, что указывает на формирование более коррозионностойкого защитного оксидного слоя на поверхности сплава после воздействия НСЭП. Последнее связано с более высоким содержанием алюминия в приповерхностном слое.

На рис. 5 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, полученные для сплава до и после воздействия НСЭП при различных временах

выдержки в 1-молярном растворе NaCl. Соответствующие им значения плотности коррозионного тока представлены в табл. 5. Для расчета плотности тока коррозии учитывались как катодная область поляризации, так и анодная.

Таблица 4. Значения поляризационного сопротивления сплава до и после воздействия НСЭП при различном времени выдержки в растворе электролита

Состояние	R_p , Ом/см ²	
	30 мин	120 мин
Исходное	576	400
После НСЭП	963	896

Таблица 5. Значения плотности тока коррозии сплава до и после воздействия НСЭП при различном времени выдержки в растворе электролита

Состояние	Время выдержки, мин	$J_{\text{коррозия}}$, А/см ²
Исходное	30	$9.4 \cdot 10^{-5}$
После воздействия НСЭП	30	$3.3 \cdot 10^{-5}$
Исходное	120	$14.9 \cdot 10^{-5}$
После воздействия НСЭП	120	$7.2 \cdot 10^{-5}$

Из результатов, представленных на рис. 5 и в табл. 5, видно, что при различных временах выдержки в растворе электролита лучшие коррозионные свойства проявляет сплав после воздействия НСЭП. Это выражено в смещении Тафе-

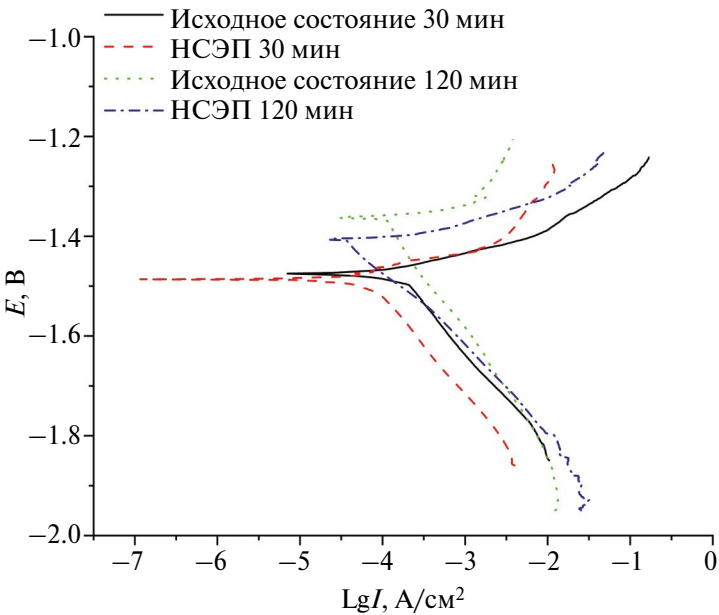


Рис. 5. Потенциодинамические кривые, полученные для сплава до и после воздействия НСЭП при различном времени выдержки в растворе электролита.

левских графиков в левую сторону по сравнению с графиками, полученными для сплава в исходном состоянии. Последнее повлияло на значение плотности коррозионного тока, которое более чем в 2 раза меньше для сплава после воздействия НСЭП, что указывает на его лучшее сопротивление коррозии. Для обоих состояний сплава и обоих времен выдержки в растворе электролита при относительно высоких потенциалах наблюдались небольшие скачки в изменении плотности тока с изменением потенциала. Данный характер изменения плотности коррозионного тока может быть связан с зарождением и репассивацией питтингов. Аналогичные скачки на Тафелевских графиках для сплава АМ60, помещенного в щелочную среду, наблюдались в работе Metalnikov и др [21].

На рис. 6 представлены РЭМ-изображения поверхностей сплава после коррозионных испытаний. Из рис. 6 видно, что на поверхности сплава без воздействия НСЭП (рис. 6а и в) скопления продуктов коррозии (Mg и $Mg(OH)_2$) формируются активнее в связи с большим содержанием магния в приповерхностном слое исходных образцов. При этом формирующийся осадок имеет

рыхлую и пористую структуру. На поверхности сплава после воздействия НСЭП наблюдается меньшее количество трещин и меньшее содержание продуктов коррозии, что обусловлено формированием более прочного защитного оксидного слоя, по сравнению со сплавом без воздействия НСЭП, вследствие более высокого содержания алюминия и более равномерного его распределения в приповерхностном слое.

Лучшее сопротивление протеканию коррозионных процессов сплава после воздействия НСЭП подтверждается РЭМ-изображениями поперечных сечений образцов (рис. 7). Из рис. 7 видно, что глубина питтингов (отмечены стрелками) в результате воздействия НСЭП снижается в два раза: с ~ 100 и ~ 160 мкм до ~ 40 и ~ 80 мкм для времени выдержки 30 и 120 минут, соответственно. Таким образом установлено, что обработка НСЭП поверхности магниевого сплава АМ60 позволяет значительно улучшить его коррозионные свойства за счет изменения элементного и фазового состава приповерхностного слоя.

Природа изменения коррозионных свойств сплава АМ60 такая же, как в коррозионностойких магниевых сплавах серии AZ. Причиной

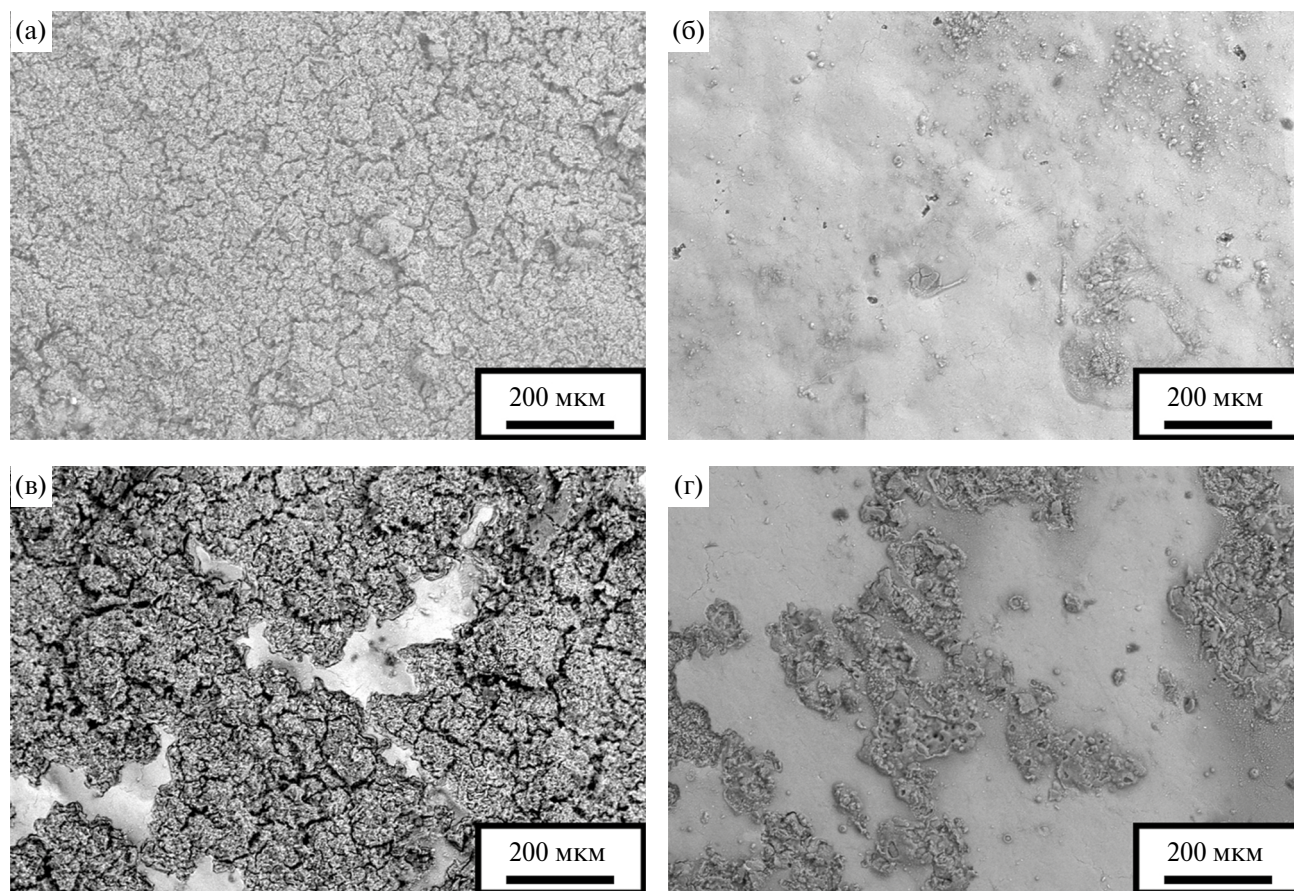


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности сплава после коррозионных испытаний: а, б — до и после воздействия НСЭП при 30 мин выдержки в растворе электролита; в, г — до и после воздействия НСЭП при 120 мин выдержки.

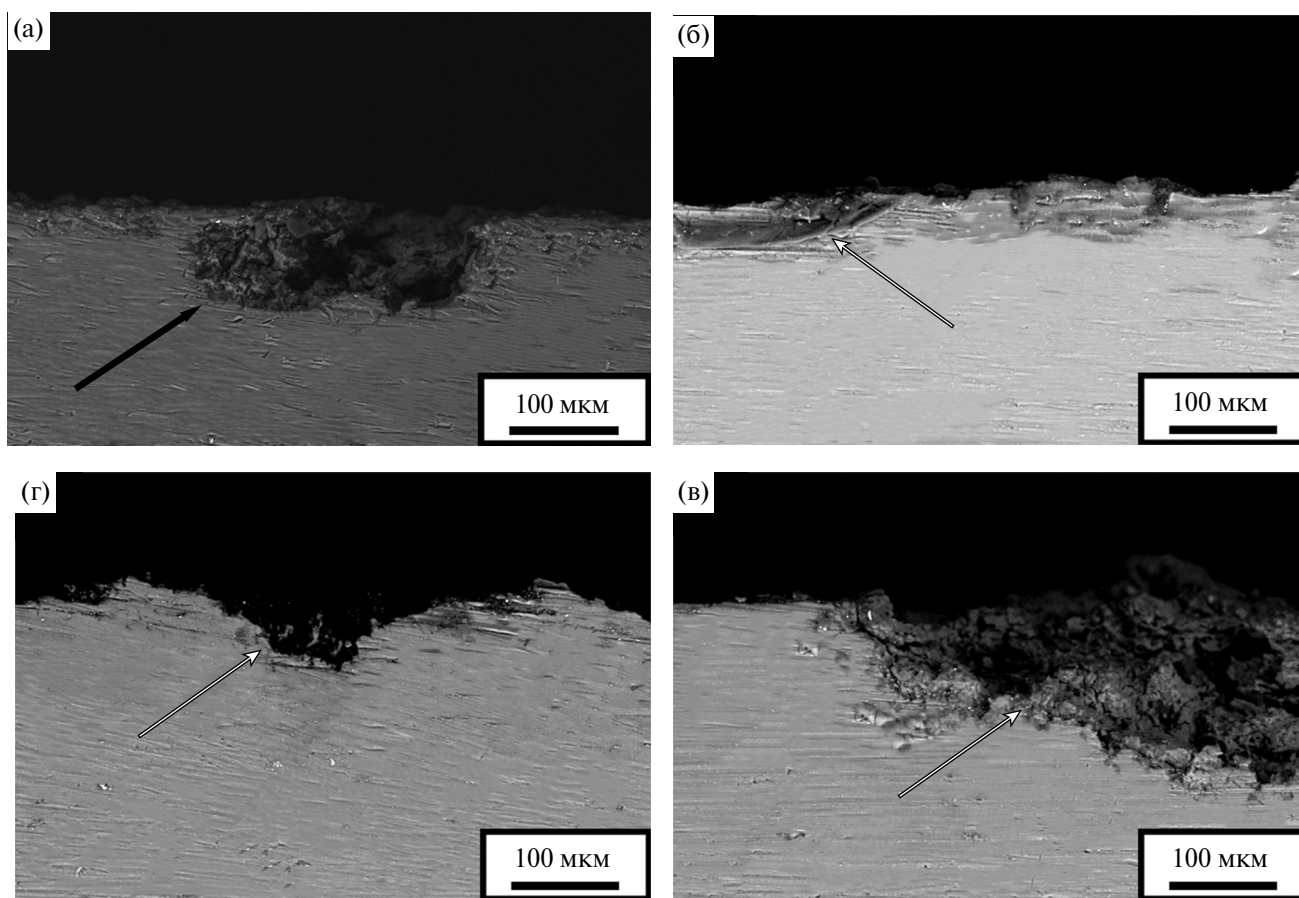


Рис. 7. РЭМ-изображения поперечных сечений образцов сплава после коррозионных испытаний: а, б — до и после воздействия НСЭП при 30 мин выдержки в растворе электролита; в, г — до и после воздействия НСЭП при 120 мин выдержки.

увеличения сопротивления коррозии в результате воздействия НСЭП в обоих случаях является обогащение приповерхностного слоя алюминием и снижение содержания β -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Было изучено влияние обработки низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком магниевого сплава АМ60. Установлено, что обработка приводит к снижению содержания β -фазы ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) в приповерхностном слое сплава. В результате обработки сильноточным электронным пучком в приповерхностном слое сплава возрастает концентрация алюминия вследствие более быстрого испарения магния с поверхности, а распределение Al становится более однородным из-за снижения содержания β -фазы в приповерхностном слое. Увеличение однородности распределения алюминия в приповерхностном слое сплава в результате воздействия НСЭП приводит к увеличению сопротивления коррозии сплава: поляризационное сопротивление увеличивается в 1.7 и 2.4 раза при 30 и 120 мин выдерж-

ки, соответственно. Плотность тока коррозии уменьшается в 2 раза. Глубина питтингов уменьшается в 2 раза во всех исследованных условиях вследствие формирования более коррозионно-стойкого защитного слоя в результате воздействия НСЭП. Полученные результаты указывают на схожесть природы увеличения сопротивления коррозии в результате воздействия НСЭП на поверхность магниевых сплавов средней прочности (серии АМ) и коррозионно-стойких сплавов серии АЗ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, темы FWRW-2021-0003.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tan J., Ramakrishna S.* Applications of magnesium and its alloys: a review // Appl. Sci. 2021. V. 11. № 15. article number 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
2. *Prasad S.V., Prasad S.B., Verma K., Mishra R.K., Kumar V., Singh S.* The role and significance of Magne-

- sium in modern day research-A review // *J. Magnes. Alloy*. 2022. V. 10. № 1. P. 1–61.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2021.05.012>
3. *Захаров А.М.* Промышленные сплавы цветных металлов. Фазовый состав и структурные составляющие. М.: Металлургия, 1980. 256 с.
4. *Esmaily M., Svensson J.E., Fajardo S., Birbilis N., Frankel G.S., Virtanen S., Arrabal R., Thomas S., Johansson L.G.* Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 89. P. 92–193.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.011>
5. *Gao B., Hao S.* Improvement of wear resistance of Mg alloy AZ91HP by high current pulsed electron beam treatment // *Trans. Mater. Heat Treat.* 2004. V. 25. P. 1029–1031.
6. *Wu P.P., Deng K.K., Nie K.B., Zhang Z.Z.* Corrosion Resistance of AZ91 Mg Alloy Modified by High-Current Pulsed Electron Beam // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. 2019 V. 32. № 2. P. 218–226.
<https://doi.org/10.1007/s40195-018-0798-1>
7. *Hao S., Li M.* Producing nano-grained and Al-enriched surface microstructure on AZ91 magnesium alloy by high current pulsed electron beam treatment // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2016. V. 375. № 3. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.03.035>
8. *Li M.C., Hao S.Z., Wen H., Huang R.F.* Surface composite nanostructures of AZ91 magnesium alloy induced by high current pulsed electron beam treatment // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 303. P. 350–353.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.004>
9. *Ye H., Chen R., Yan Z.L.* Effect of electron beam treatment on the surface properties of AZ31B Mg alloy // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 424–425. P. 1016–1019.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.424-425.1016>
10. *Lee W.J., Kim J., Park H.W.* Improved corrosion resistance of Mg alloy AZ31B induced by selective evaporation of Mg using large pulsed electron beam irradiation. *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35(5). P. 891–901.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.12.004>
11. *Ротштейн В.П., Проскуровский Д.И., Озур Г.Е., Иванов Ю.Ф.* Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками. Новосибирск: Наука, 2019. 320 с.
12. *Morini F., Bestetti M., Franz S., Vincenzo A., Markov A., Yakovlev E.* Surface properties modification of magnesium alloys by low energy high current pulsed electron beam // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 420. article number 127351.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127351>
13. *Озур Г.Е., Проскуровский Д.И.* Источники низкоэнергетических сильноточных электронных пучков с плазменным анодом. Новосибирск: Наука, 2018. 176 с.
14. *Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Markov A.B., Nazarov D.S., Shulov V.A., Ivanov Yu.F., Buchheit R.G.* Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1998. V. 16. P. 2480–2488.
<https://doi.org/10.1116/1.581369>
15. *Azadi M., Rezanezhad S., Ali S., Talesh A., Ivanov K., Teresov A.* The effect of pulsed electron beam irradiation on surface characteristics of AM60 magnesium alloy Prog // *Phys. Sppl.* 2021. V. 1. P. 63–73.
<https://doi.org/10.22075/PPAM.2021.24156.1012>
16. *Azadi M., Ivanov K., Rezanezhad S., Ali S., Talesh A.* Scanning and transmission electron microscopy analysis for surface-modified AM60 magnesium alloy by pulsed electron beam irradiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2022. V. 513. P. 9–13.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.12.014>
17. *Wu W., Yin H., Zhang H., Kang J., Li Y., Dan Y.* Electrochemical Investigation of Corrosion of X80 Steel under Elastic and Plastic Tensile Stress in CO₂ Environment // *Metals*. 2018. V. 8. № 11. article number 949.
<https://doi.org/10.3390/met8110949>
18. *Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W.* AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1M sodium sulphate solution // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. article number 3299.
<https://doi.org/10.1149/1.1415722>
19. *Meng Y., Gao H., Jiaqi H., Gao L.* Effect of pH value on the corrosion and corrosion fatigue behavior of AM60 magnesium alloy // *J. Mater. Res.* 2019. V. 34(6). P. 1054–1063.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2018.489>
20. *Du H., Ren X., Pan D., An Y., Wei Y., Liu X., Hou L., Liu B., Liu M., Guo Z.* Effect of phosphating solution pH value on the formation of phosphate conversion coatings for corrosion behaviors on AZ91D // *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2021. V. 4. P. 401–414.
<https://doi.org/10.1007/s42114-021-00222-3>
21. *Metalsnikov P., Ben-Hamu G., Shin K.S., Eliezer A.* Effect of Ca Addition on Corrosion Behavior of Wrought AM60 Magnesium Alloy in Alkaline Solutions // *Metals*. 2021. V. 11. article number 1172.
<https://doi.org/10.3390/met11081172>

Influence of Low-Energy High-Current Electron Beam Exposure on the Phase Composition and Corrosion Resistance of the AM60 Magnesium Alloy

K. O. Akimov^{1, *}, K. V. Ivanov¹, M. G. Figurko¹

¹ *Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

** e-mail: akimov_ko@ispms.ru*

Abstract — The surface of an AM60 (Al — 5.5, Zn — 0.2, Cu — 0.009, Fe — 0.005, Si — 0.1; Ni — 0.002, Mn — 0.3 wt.%, Mg — the rest) magnesium alloy was exposed to a low-energy high-current electron beam. After the irradiation, the content of the β -phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) decreases and the aluminum content increases in the alloy surface layer. After the exposure to the electron beam, the corrosion resistance of the alloy in a 1-molar NaCl solution increases significantly compared to the initial state. The physical reason for the increase in the alloy corrosion resistance after exposure to the electron beam is the higher corrosion resistance of the oxide film formed on the alloy surface due to the increased aluminum content.

Keywords: low-energy high-current electron beam, magnesium alloy, phase composition, corrosion

УДК 669.295:620.178.3

СОПРОТИВЛЕНИЕ УСТАЛОСТИ ЛИСТОВ ИЗ ЖАРОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2024 г. М. С. Калиенко^{a, b, *}, А. А. Попов^{b, c}, А. В. Волков^a,
М. О. Ледер^{a, b}, А. В. Желнина^{a, b}

^a ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», ул. Парковая, 1, Верхняя Салда, 624760 Россия

^b Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

^c Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: kamak@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.09.2023 г.

После доработки 27.11.2023 г.

Принята к публикации 12.12.2023 г.

Представлены результаты исследования сопротивления усталостному разрушению листов из жаропрочных титановых сплавов BT18Y (Ti–6.5Al–4.3Zr–2.4Sn–0.8Nb–0.7Mo–0.1Si, вес. %), BT8 (Ti–6.4Al–3.4Mo–0.3Si, вес. %), BT25Y (Ti–6.51Al–3.76Zr–1.71Sn–3.94Mo–0.5W–0.13Si, вес. %). Получены кривые усталости в исходном состоянии и в окисленном после изотермического отжига при температуре 560 °С, 1000 ч в воздушной атмосфере. Установлено, что сопротивление усталости в малоциклового области всех сплавов в окисленном состоянии снижается на порядок. В области многоциклового усталости предел выносливости окисленных сплавов BT18Y и BT25Y не изменяется и составляет около 320 МПа. Предел выносливости сплава BT8 в окисленном состоянии уменьшается до 230 МПа с 300 МПа в исходном состоянии. Установлено, что фазовый состав оксида толщиной 250 нм на поверхности сплавов после отжига различается и представлен фазами анатаза и рутила в сплавах BT18Y и BT25Y и преимущественно рутила в BT8, что является причиной различного предела выносливости сплавов в окисленном состоянии.

Ключевые слова: титановый сплав, окисление, сопротивление усталости, оксид титана

DOI: 10.31857/S0015323024030124, **EDN:** WTDJPW

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы широко применяются в авиастроении благодаря высокой удельной прочности, вязкости разрушения, жаропрочности и коррозионной стойкости в контакте с композитами из углепластика. Развитие и совершенствование титановых сплавов в начале и середине 60-х годов прошлого века осуществлялось ускоренными темпами прежде в качестве конструкционного материала для космических кораблей. В эти же годы интенсивно проводили работы по использованию титановых сплавов в авиационной промышленности, разработаны и нашли широкое применение жаропрочные сплавы BT8, BT9, BT25 [1]. К середине 1970-х годов введен в эксплуатацию наиболее жаропрочный из серийных отечественных сплавов BT18Y [2]. Традиционная область применения данных сплавов — это авиационная техника, газотурбинные двигатели, для которых изготавливают детали компрессора, диски и лопатки. На сегодняшний день титано-

вые сплавы в авиационных двигателях занимают 30–39 % от массы изделия [2, 3]. Из сплавов BT18Y, BT8, BT25Y также возможно изготовление листовых полуфабрикатов, которые могут заменить в ряде конструкций стальные и никелевые сплавы [4, 5]. Одним из ограничивающих факторов использования сплавов титана является их окисление при температуре выше 500 °С. На поверхности сплавов титана при высокой температуре в контакте с воздушной атмосферой образуется оксид титана, и в результате диффузии кислорода формируется газонасыщенный слой [6]. Образовавшийся газонасыщенный слой имеет высокую прочность, низкую пластичность и вязкость, существенно снижает сопротивление усталостной прочности [7, 8]. Слой оксида отличается по своим физико-механическим свойствам от титановой матрицы, и так же как твердые покрытия может снижать усталостную прочность [9]. Информации об усталостных свойствах листовых полуфабрикатов из сплавов BT18Y, BT8, BT25Y ранее в научной литературе представлено

не было. Поэтому целью настоящей работы являлось получить данные об усталостных свойствах листов из жаропрочных сплавов ВТ18У, ВТ8, ВТ25У с различным уровнем прочности в исходном состоянии и после длительного изотермического отжига.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ

Материалом для исследования были деформированные в $(\alpha+\beta)$ области листы толщиной 4 мм из сплавов ВТ8 (Ti–6.4Al–3.4Mo–0.3Si, вес.%), ВТ18У (Ti–6.5Al–4.3Zr–2.4Sn–0.8Nb–0.7Mo–0.1Si, вес.%), ВТ25У (Ti–6.51Al–3.76Zr–1.71Sn–3.94Mo–0.5W–0.13Si, вес.%) производства ПАО “Корпорация ВСМПО-АВИСМА”. Первая ступень термообработки сплавов включала высокотемпературный отжиг в $(\alpha+\beta)$ -области, вторая – старение при температуре 620 °С с выдержкой 8 ч. Далее исходное состояние.

Изотермический отжиг образцов от листов с целью их окисления проводили при температуре 560 °С в течение 1000 ч в воздушной атмосфере. Термическую обработку осуществляли в электрической лабораторной печи объемом 0.5 м³ с вентилятором для перемешивания воздуха и точностью поддержания температуры ± 5 °С. Все образцы перед отжигом были обезжирены бензином и очищены этиловым спиртом. Образцы после отжига испытывали на усталостное разрушение в состоянии с оксидом на поверхности.

Электронно-микроскопические исследования выполняли на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Quanta 3D FEG с использованием детектора обратно-отраженных электронов (BSED) и вторичных электронов. Исследование изломов образцов также выполняли на оптическом бинокулярном микроскопе Leica MZ12.5. Рентгено-

структурный фазовый анализ (РСФА) образцов осуществляли с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance с детектором LynxEye в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Съемку образцов после отжига выполняли с поверхности окисленных усталостных образцов.

Испытание на растяжение при комнатной температуре выполняли на машине Zwick Z600, в соответствии со стандартом ASTM E8. Испытания на усталость проводили на машине MTS Landmark, в соответствии со стандартом DIN EN6072, на плоских образцах “Тип – Т” размерами 30 × 150 мм и толщиной 3 мм с концентратором диаметром $d = 10 \pm 0.1$ мм по центру образца (рис. 1), коэффициент асимметрии нагрузки $R = 0.1$, при частоте 40 Гц, $Kf = 2.3$. За предел выносливости принимали 3 млн циклов нагружения образца без его разрушения при испытании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура исследованных сплавов представлена на рис. 2. В структуре сплавов наблюдается частично сфероидизированная первичная α -фаза, объемная доля которой примерно 60, 80, 95 %, соответственно для сплавов ВТ25У, ВТ8, ВТ18У. Участки β -фазы во всех сплавах характеризуются мелкодисперсным распадом.

Механические свойства листов сплавов в исходном состоянии следующие: сплав ВТ18У – $\sigma_b = 1025$ МПа, $\delta = 14\%$; сплав ВТ8 – $\sigma_b = 1154$ МПа, $\delta = 12\%$; сплав ВТ25У – $\sigma_b = 1204$ МПа, $\delta = 12\%$. С увеличением в сплавах доли β -фазы с дисперсным распадом наблюдается повышение прочности. После длительного отжига свойства сплава ВТ18У при испытании на растяжение при комнатной температуре существенно не изменяются (табл. 1), в случае сплавов ВТ8 и ВТ25У наблюдаемое изменение свойств связано с двумя сопутствующими процессами, протекающими при исследованной температуре отжига – коагуляцией пластинок вторичной α -фазы и увеличением объемной доли первичной α -фазы. Более подробно взаимосвязь механических свойств представленных сплавов со структурой описана в работе [5].

Таблица 1. Механические свойства сплавов ВТ18У, ВТ8, ВТ25 в различных состояниях

Состояние	ВТ18У		ВТ8		ВТ25У	
	s	$\delta, \%$	s	$\delta, \%$	s	$\delta, \%$
Исходное	1025	14	1155	12	1205	12
Отжиг 560 °С, 1000 ч*	1040	17	1125	14	1250	13

* результаты для образцов без окисленного поверхностного слоя.

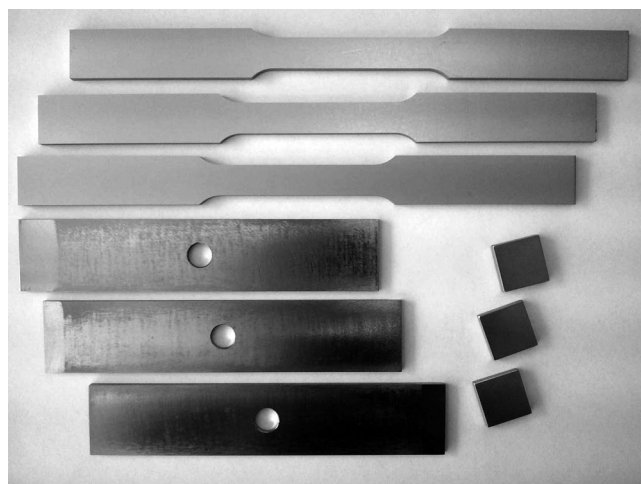


Рис. 1. Общий вид образцов для испытаний на усталость и на растяжение.

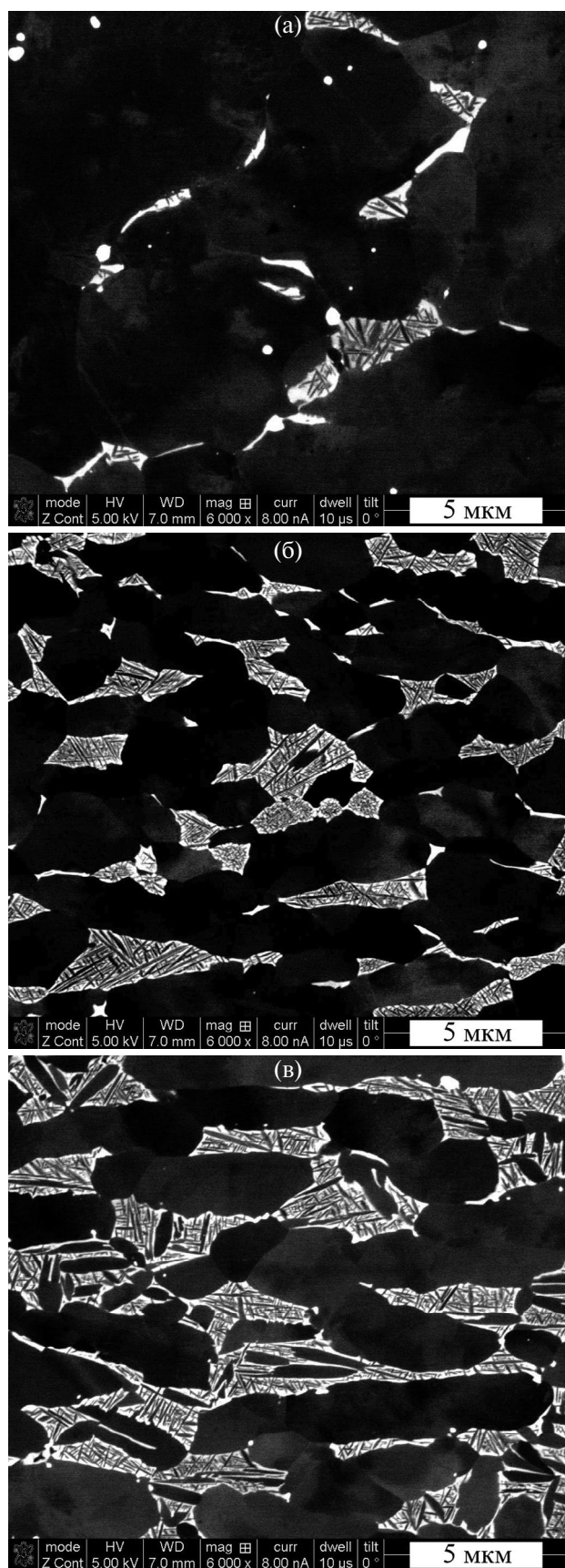


Рис. 2. Микроструктура сплавов в исходном состоянии: а) VT18У, б) VT8, в) VT25У.

На рис. 3 представлены кривые усталости сплавов в исходном состоянии и в окисленном состоянии после длительного отжига. Линии аппроксимации экспериментально полученных точек для сплавов в исходном состоянии расположены в порядке возрастания прочности сплавов. С увеличением предела прочности на растяжение кривая усталости сплава на графике располагается выше, однако при этом предел выносливости сплавов на базе 3 млн циклов составил 325, 300, 320 МПа, соответственно для сплавов VT18У, VT8, VT25У. Таким образом, при данном типе концентратора предел выносливости сплавов в исходном состоянии составляет около 0.26–0.31 от σ_b на растяжение. Данное значение существенно меньше максимально наблюдаемого типичного уровня 0.6 от σ_b , характерного для титановых сплавов при испытании образцов без концентратора [10].

Анализ изломов усталостных образцов сплавов, испытанных в исходном состоянии при одном напряжении 350 МПа, показал, что на расстоянии 200 мкм от концентратора шаг усталостных бороздок у сплава VT8 составил 155 нм, у сплава VT18У – 125 нм (табл. 2). С увеличением расстояния от концентратора шаг усталостных бороздок возрастает. Количество циклов до разрушения 874 тыс. для образца сплава VT8 превышает полученное значение 250 тыс. для сплава VT18У, однако шаг усталостных бороздок у сплава VT8 больше, что свидетельствует об увеличении времени до зарождения трещины на образце сплава VT8. Шаг бороздок у сплава VT8 больше, скорость распространения выше, а так как количество циклов для сплава VT8 больше, чем для сплава VT18У, то значит зарождение трещины на сплаве VT8 произошло позже. В отличие от сплавов VT18У и VT8, в которых трещина развивалась от поверхности концентратора, в сплаве VT25У очаг разрушения находится на расстоянии приблизительно 350 мкм от поверхности, что затрудняет оценку шага усталостных бороздок на изломе (рис. 4а). На изломе образца сплава VT25У, испытанного при нагрузке 550 МПа, обнаружено два очага разрушения с обеих сторон образца. Шаг усталостных бороздок на расстоянии 200 мкм от первичного очага составляет около 75 нм. Полученное значение меньше, чем на других сплавах, что, в частности, может быть связано с перераспределением напряжений и развитием одновременно двух трещин на образце. Сплав VT25У в исходном состоянии характеризуется наибольшей среди рассматриваемых сплавов объемной долей β -фазы с дисперсным распадом, что обуславливает более высокую прочность при испытании на растяжение и усталость [10, 11].

Полученные кривые усталости сплавов после отжига при 560 °С отличаются между собой как

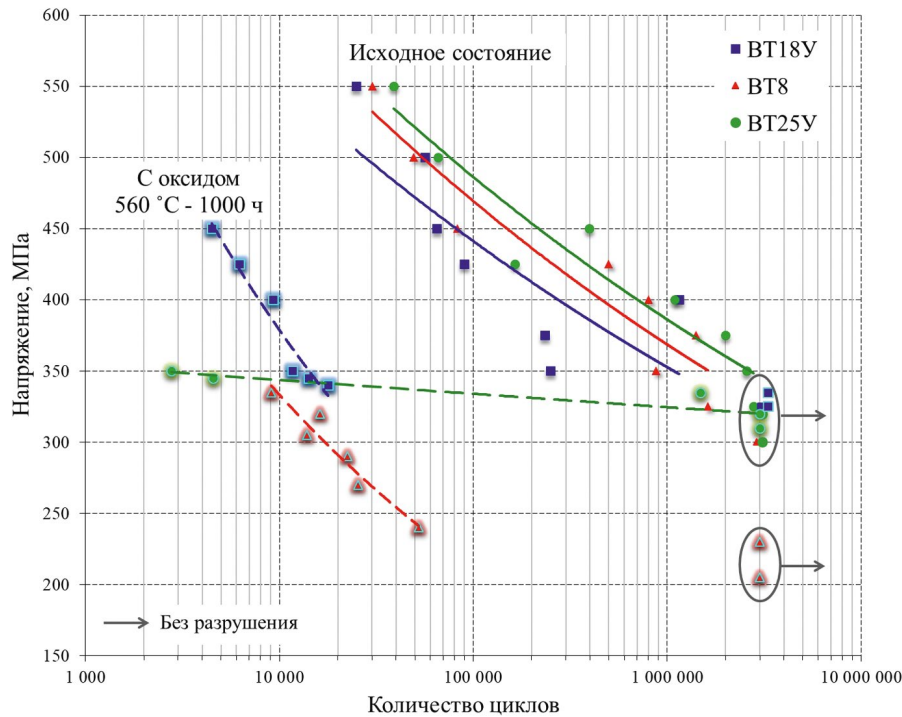


Рис. 3. Кривые усталости в исходном состоянии и в окисленном после отжига при 560 °С, 1000 ч.

Таблица 2. Нагрузка при испытании, количество циклов до разрушения и шаг усталостных бороздок на изломах образцов сплавов ВТ18У, ВТ8, ВТ25У

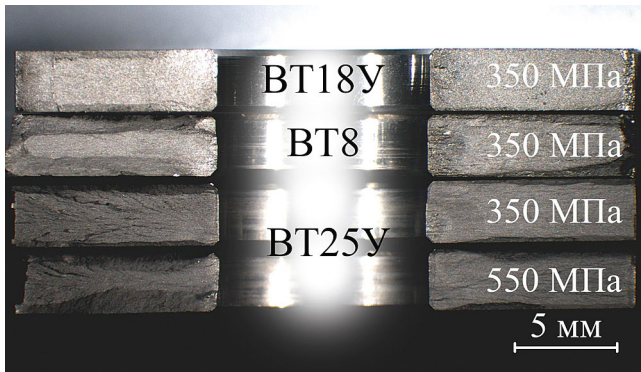
Сплав	Напряжение, МПа	Кол-во циклов	Шаг устал. бороздок на 200 мкм, мм	Шаг устал. бороздок на 800 мкм, мм	Шаг устал. бороздок на 1600 мкм, мм
Исходное состояние					
ВТ18У	350	249716	125	150	740
ВТ8	350	873880	155	370	955
ВТ25У	350	2568242	75*	—	—
ВТ25У	550	38979	75*	—	—
Отжиг 560 °С, 1000 ч. Окисленные образцы					
ВТ18У	340	17845	140	640	1265
ВТ8	335	9078	125	1345	—
ВТ25У	335	1479564	210	1310	—
ВТ25У	345	4555	240	—	—

* Области усталостного разрушения присутствуют с двух сторон от концентратора, цифра для области большей по размерам.

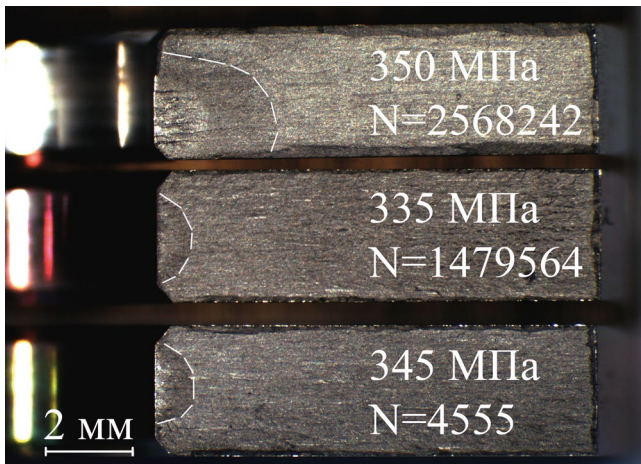
по полученным значениям, так и по углу наклона кривой. Усталостная прочность всех сплавов в малоциклового области снизилась на порядок в сравнении со значениями в исходном состоянии. Кривые сплавов ВТ18У и ВТ8 имеют близкий наклон, но при этом сопротивление усталостному разрушению ВТ18У выше, чем ВТ8, предел выносливости составил 335 и 230 МПа соответственно. У сплава ВТ25У предел выносливости составил 320 МПа, что так же, как и у сплава ВТ18У находится на одном уровне с пределом выносливости

сплавов в исходном состоянии. При повышении напряжения испытания сплава ВТ25У наблюдается резкий переход в малоциклового область, зависимость описывается прямой линией. Так, при повышении напряжения до 345 МПа количество циклов до разрушения составило 4555.

На рис. 46 представлены изломы образцов сплава ВТ25У после отжига при 560 °С. Как можно видеть зона усталостного роста трещины на образце, простоявшем 1479 тыс. циклов при 335 МПа, имеет близкий размер около 0.9 мм,



(а)



(б)

Рис. 4. Изломы усталостных образцов сплавов в исходном состоянии (а), изломы образцов сплава BT25U (б; сверху в исходном состоянии; посередине и снизу в окисленном состоянии после отжига при 560 °С, 1000 ч; N – число циклов).

как и на образце, простоявшем 4550 циклов при 345 МПа. Анализ изломов показал, что шаг усталостных бороздок на данных образцах существенно не отличается (210–240 нм), что свидетельствует об отличии количества циклов до зарождения трещины на образцах. Таким образом, для окисленного сплава BT25U изменение количества циклов до разрушения при повышении напряжения определяется преимущественно временем до зарождения трещины, поскольку шаг усталостных бороздок и зона распространения усталостной трещины на образцах, простоявших 1479 тыс. циклов и 4550 циклов, существенно не отличаются.

На рис. 5 представлены снимки излома образца сплава VT18U после отжига, демонстрирующие изменение шага усталостных бороздок на различных расстояниях от концентратора. При сравнении шага усталостных бороздок на изломах окисленных образцов сплавов BT8 и VT18U при нагрузке 335–340 МПа установлено, что шаг усталостных бороздок на расстоянии 200 мкм

одинаковый, однако с увеличением расстояния шаг в большей степени увеличивается у сплава BT8, что свидетельствует о большей скорости роста трещины на сплаве BT8. При снижении напряжения у сплава BT8 наблюдается уменьшение количества циклов до разрушения, а у сплава VT18U при напряжениях менее 320 МПа образцы не разрушаются, простояв 3 млн циклов.

Очевидно, что 1 – изменения в структуре при длительной выдержке не изменяют уровень прочности матричного металла, 2 – скорость роста трещины после отжига существенно не влияет на сопротивление усталостному разрушению окисленных образцов, поэтому усталостная прочность зависит от особенностей зарождения трещины. С целью поиска причин, ответственных за различное усталостное поведение сплавов в окисленном состоянии, проведена оценка толщины оксида на поверхности концентратора, глубины газонасыщенной области (области хрупкого излома) вблизи концентратора. Результаты представлены на рис. 6 и в табл. 3. По полученным результатам существенных отличий толщины оксида между образцами сплавов не обнаружено, рис. 6б, г, е. Глубина газонасыщенного слоя на образцах (вблизи концентратора), полученная по результатам факторграфического исследования, составила в сплаве VT18U – 13 мкм, BT8–8 мкм, BT25U – 11 мкм, рис. 6а, в, д.

Таблица 3. Толщина оксида ($h_{\text{окс}}$), глубина газонасыщенного/хрупкого слоя (h_{α}) вблизи концентратора на изломах усталостных образцов сплавов VT18U, BT8, BT25 после отжига при 560 °С, 1000 ч

VT18U		BT8		BT25U	
h_{α} , мкм	$h_{\text{окс}}$, нм	h_{α} , мкм	$h_{\text{окс}}$, нм	h_{α} , мкм	$h_{\text{окс}}$, нм
13	260	8	270	11	250

В работах [12–16] было установлено, что наличие хрупких поверхностных пленок на сплавах титана без наличия газонасыщенного слоя снижает усталостную прочность. На основании этих экспериментов было показано, что, когда приложенное напряжение превышает критическое напряжение, растрескивание, вызванное разрушением покрытия, является ответственным за инициирование усталостной трещины, что приводит к появлению источника усталостной трещины на границе раздела и снижению усталостной прочности. Очевидно, что на исследованных образцах распространение трещины, переходящей из оксида в газонасыщенный слой, происходит достаточно быстро, об этом свидетельствует морфология излома: вблизи концентратора излом гладкий, после наблюдается зона хрупких

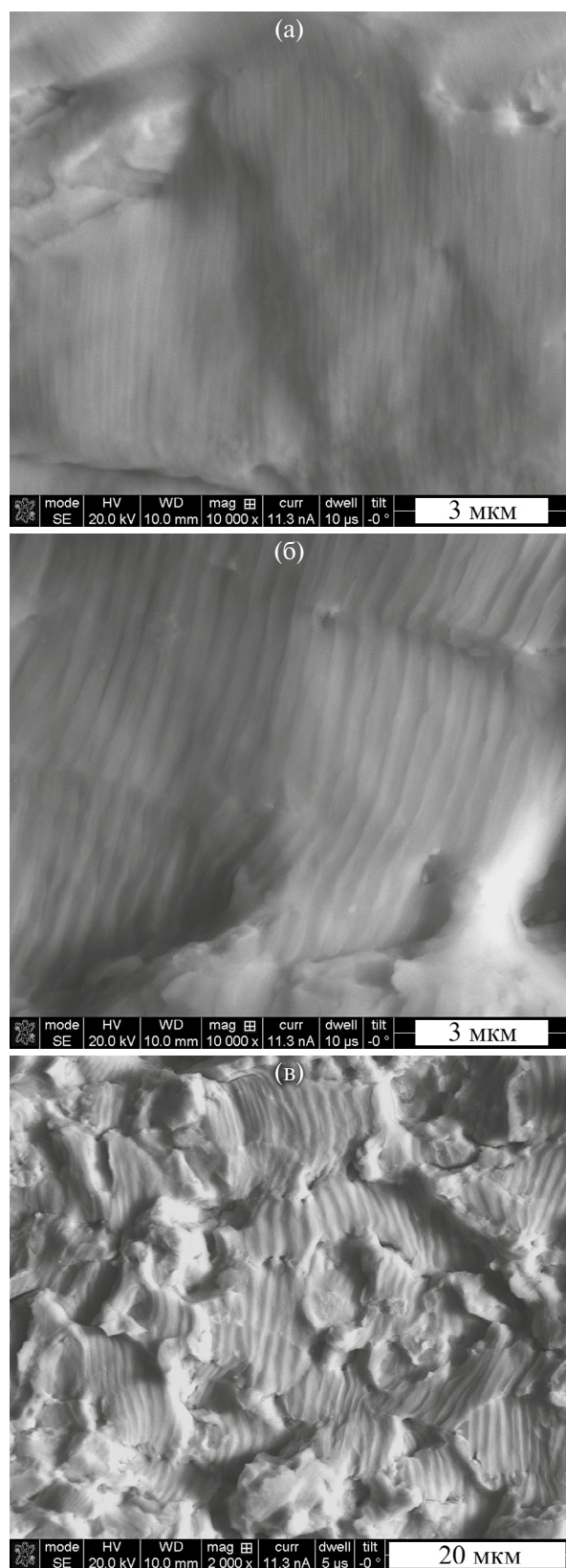


Рис. 5. Шаг усталостных бороздок на изломах усталостных образцов сплава BT18Y после отжига при 560°C, 1000 ч, $\sigma=340$ МПа, $N=17854$: а) 200 мкм от концентратора; б) 800 мкм от концентратора; в) 1.6 мм от концентратора.

фасеток с ручьистым узором и далее область усталостного разрушения, рис. 6а, в, д.

Известно, что усталостная прочность металла с покрытием зависит от толщины и твердости покрытия [14–17]. Толщина оксида на исследованных в настоящей работе сплавах после отжига существенно не отличается и составляет примерно 260 нм. С целью исследования различных оксидов было проведено рентгеноструктурное исследование отожженных образцов, дифрактограммы сплавов представлены на рис. 7. На полученных дифрактограммах присутствуют линии анатаза, рутила и титана. Интенсивность линий рутила на сплаве BT8 в два раза больше, чем на сплавах BT18Y и BT25Y, что свидетельствует об отличии фазового состава оксида на образцах. Известно, что между полиморфными формами оксида титана не существует равновесной температуры, при которой происходит фазовый переход [18].

Характерная область температур, при которой анатаз (группа симметрии – $I41/amd$) необратимо превращается в рутил ($P42/mnm$), начинается примерно с 500°C. В определенном диапазоне температур анатаз и рутил сосуществуют, и при повышении температуры фаза рутила становится доминирующей в составе оксида. В работах [19–21] показано, что модуль жесткости и твердость анатаза меньше, чем у рутила. В работе [19] при исследовании пленок оксидов, полученных на сплаве Ti6Al4V, твердость оксида на основе анатаза и рутила, составила 5.6 ГПа, а на основе только рутила 15.2 ГПа, при этом модуль жесткости составил 121 и 180 ГПа соответственно. Близкие результаты по твердости получены в работах [20, 21], но при этом модуль жесткости анатаза и рутила равен приблизительно 170 и 260 ГПа, соответственно. В работе [15] было установлено, что с увеличением твердости покрытия на сплаве Ti6Al4V усталостная прочность сплава уменьшается. При нагружении композиций с поверхностными пленками, имеющими модуль упругости и твердость отличные от характеристик основного металла, уровень фактической деформации пропорционален модулю упругости (при условии однородности деформации, что соответствует нашему случаю). Соответственно, чем выше твердость и модуль упругости пленки, тем раньше достигается предельная деформация возникновения зарождения трещины. Т.е. в материале с поверхностной пленкой с большим модулем упругости и твердостью трещина зародится раньше. Таким образом, при многоцикловом разрушении на более твердом оксиде с доминирующей фазой рутила (сплав BT8) усталостная трещина зарождается раньше, чем на оксиде на основе анатаза (на сплавах BT18Y и BT25Y), что

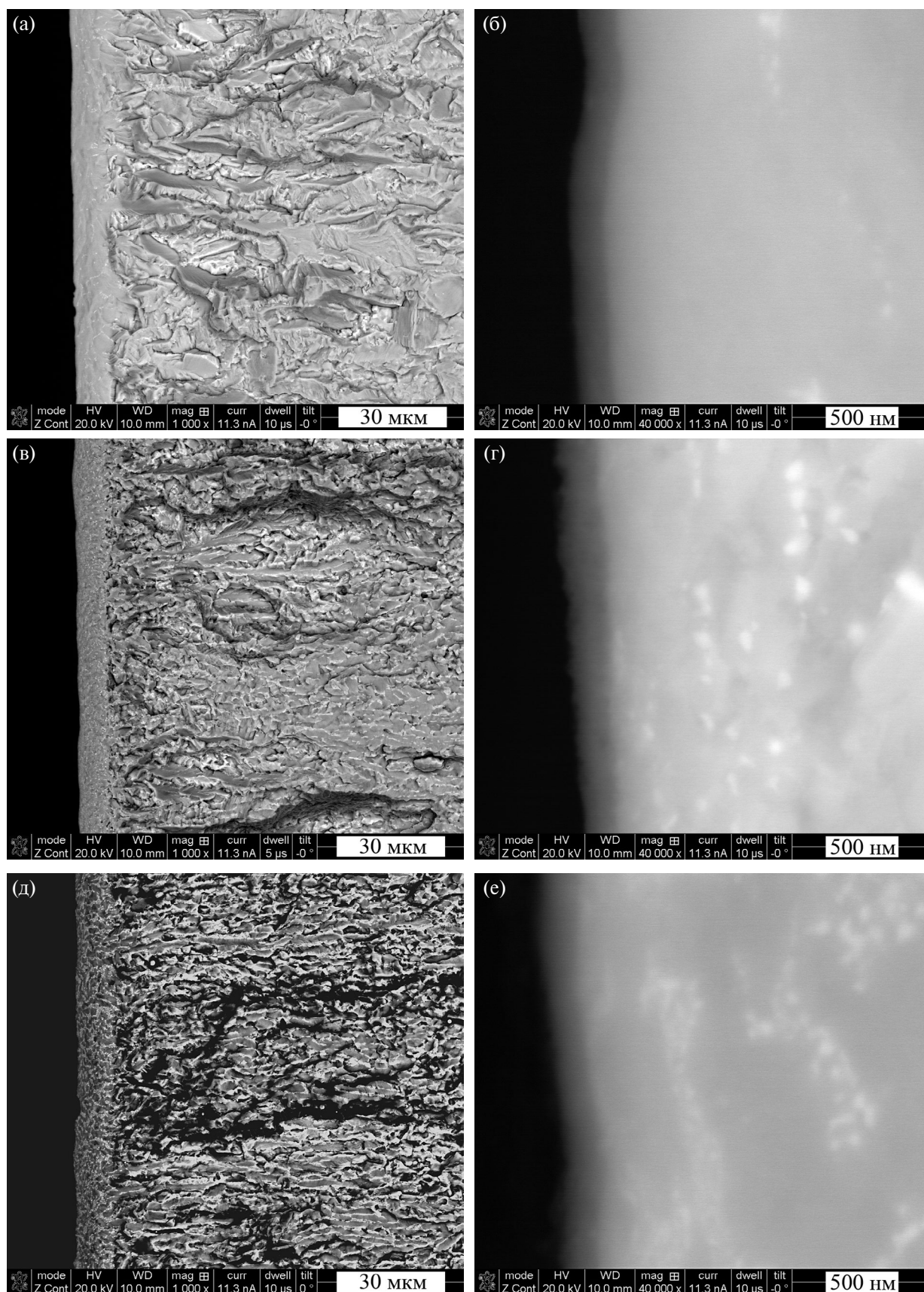


Рис. 6. Изломы усталостных образцов в окисленном состоянии после отжига при 560 °С–1000 ч: а, б) ВТ18У $\sigma = 340$ МПа, $N = 17854$ циклов; в, г) ВТ8 $\sigma = 335$ МПа, $N = 9078$ циклов; д, е) ВТ25У $\sigma = 345$ МПа, $N = 4555$ циклов.

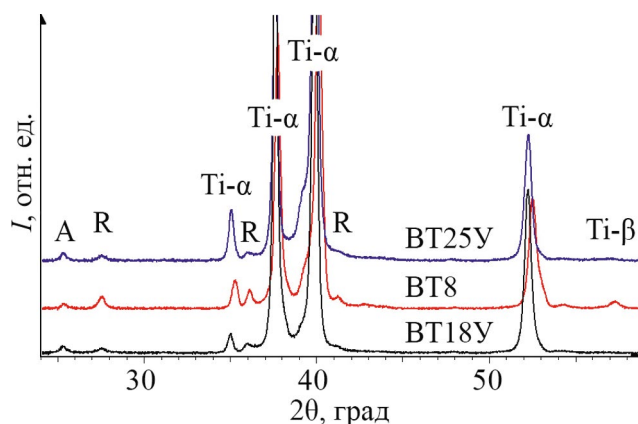


Рис. 7. Дифрактограммы образцов сплавов в окисленном состоянии после отжига при 560°C, 1000 ч (А – анатаз, R – рутил).

обуславливает различие в общем количестве циклов до разрушения и является причиной наблюдаемого отличия предела выносливости между сплавами.

ВЫВОДЫ

В ходе исследования усталостного разрушения сплавов BT18У, BT8, BT25У в исходном состоянии и в окисленном после отжига 560°C длительностью 1000 ч, установлено:

1 – сопротивление усталости сплавов в исходном состоянии в малоцикловой области увеличивается с ростом предела прочности сплава, при этом предел выносливости образцов с концентратором $Kt=2.3$ составляет 300–325 МПа;

2 – сопротивление усталости сплавов в окисленном состоянии снижается на порядок в малоцикловой области относительно сопротивления усталости в исходном состоянии;

3 – предел выносливости сплавов BT18У и BT25У в окисленном состоянии находится на уровне этой характеристики в исходном состоянии, а у сплава BT8 снижается до 230 МПа;

4 – предел выносливости сплавов в окисленном состоянии зависит от фазового состава оксида, и уменьшается с увеличением доли рутила в составе оксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мoiseev В.Н. Титан в России // Металловедение и термическая обр. металлов. 2005. № 8. С. 23–29.
2. Павлова Т.В., Кашанов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 5. С. 8–14.
3. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы / Все материалы. Энциклопедический справочник, (3). 2007. Т. 7.
4. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИС, 2009. 520 с.
5. Калиенко М.С., Ледер М.О., Волков А.В., Берестов А.В., Желнина А.В. Исследование механических свойств и структуры листов из титановых сплавов BT8, BT18У и BT25У в термоупрочненном состоянии // Технология легких сплавов. 2017. № 4. С. 37–41.
6. Пульцин Н.М. Взаимодействие титана с газами. М.: Металлургия, 1969. 216 с.
7. Geary B., Bolam V.J., Jenkins S.L. and Davies D.P. High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications // Ti'1995: Science and Technol. Proc. 8-th World Conf. of Titanium. 1995. P. 1638–1645.
8. Gaddam R., Antti M.L., Pederson R. Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 599. P. 51–56.
9. King J.E. Role of oxides in fatigue crack propagation // Mater. Sci. Technol. 1990. V. 6. № 1. P. 19–31.
10. Hagiwara M., Kitashima T., Emura S. Relationship between microstructures, facet morphologies at the high-cycle fatigue (HCF) crack initiation site, and HCF strength in Ti–6242S // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 727. P. 43–50.
11. Ashton P.J., Jun T.S., Zhang Z., Britton T.B., Harte A.M., Leen S.B., Dunne F.P. The effect of the beta phase on the micromechanical response of dual-phase titanium alloys // Int. J. Fatigue. 2017. V. 100. P. 377–387.
12. Leoni A., Apachitei I., Riemslog A.C., Fratila-Apachitei L.E., Duszczak J. In vitro fatigue behavior of surface oxidized Ti35Zr10Nb biomedical alloy // Mater. Sci. Eng. P. 2011. V. 31. № 8. P. 1779–1783.
13. Apachitei I., Lonyuk B., Fratila-Apachitei L.E., Zhou J., Duszczak J. Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys // Scr. Mater. 2009. V. 61. № 2. P. 113–116.
14. Apachitei I., Leoni A., Riemslog A.C., Fratila-Apachitei L.E., Duszczak J. Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 15. P. 6941–6944.
15. Costa M.Y.P., Venditti M.L.R., Cioffi M.O.H., Voorwald H.J.C., Guimarães V.A., Ruas R. Fatigue behavior of PVD coated Ti–6Al–4V alloy // Int. J. Fatigue. 2011. V. 33. № 6. P. 759–765.

16. Bai Y., Guo T., Wang J., Gao J., Gao K., Pang X. Stress-sensitive fatigue crack initiation mechanisms of coated titanium alloy // *Acta Mater.* 2021. V. 217. P. 117179.
17. Bai Y.Y., Gao J., Guo T., Gao K.W., Volinsky A.A., Pang X.L. Review of the fatigue behavior of hard coating-ductile substrate systems // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2021. V. 28. P. 46–55.
18. Gribb A.A., Banfield J.F. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂ // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. № 7–8. P. 717–728.
19. Jouanny I., Labdi S., Aubert P., Buscema C., Maciejak O., Berger M.H., Jeandin M. Structural and mechanical properties of titanium oxide thin films for biomedical application // *Thin Solid Films.* 2010. V. 518. № 12. P. 3212–3217.
20. Zywitzki O., Modes T., Sahm H., Frach P., Goedicke K., Glöß D. Structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 180. P. 538–543.
21. Lin J., Wang B., Sproul W.D., Ou Y., Dahan I. Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 46. № 8. P. 084008.

Fatigue Resistance of the Sheets of Heat-Resistant Titanium Alloys

M. S. Kalienko^{1,2,*}, A. A. Popov^{2,3}, M. O. Leder¹, A. V. Volkov^{1,2}, A. V. Zhelnina^{1,2}

¹ PSC VSMPO-AVISMA Corporation, Verkhnyaya Salda, Sverdlovsk region, 624760 Russia

² Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

³ Miheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

*e-mail: kamak@yandex.ru

Abstract – The results of a study of the resistance to fatigue fracture of sheets made of heat-resistant titanium alloys VT18U (Ti–6.5Al–4.3Zr–2.4Sn–0.8Nb–0.7Mo–0.1Si, wt.%), VT8 (Ti–6.4Al–3.4Mo–0.3Si, wt.%), and VT25U (Ti–6.51Al–3.76Zr–1.71Sn–3.94Mo–0.5W–0.13Si, wt.%) has been presented. Fatigue curves have been obtained in the initial state and in the oxidized one after isothermal annealing at a temperature of 560 °C for 1000 h in air. It has been established that after annealing, the fatigue resistance of all oxidized alloys in the low-cycle region decreases by an order of magnitude. The fatigue limit of the oxidized alloys VT18U and VT25U does not change and is about 320 MPa. The high-cycle fatigue limit of the VT8 alloy decreases from 300 MPa in the initial state to 230 MPa in the oxidized state. It has been established that after annealing, the phase composition of an oxide of 250 nm in thickness on the surface of the alloys is different and contains the phases of anatase and rutile for the VT18U and VT25U alloys and contains predominantly rutile for the VT8 alloys, which is why the fatigue limit of the oxidized alloys differs.

Keywords: titanium alloy, oxidation, fatigue resistance, titanium oxide