

БЕГРАМБЕКОВ Л.Б.

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

## **ПРОНИКНОВЕНИЕ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОКСИДНЫЙ СЛОЙ МЕТАЛЛА**

**1. Введение.** Элементы термоядерных и технологических плазменных установок, имеющие оксидные слои на своих поверхностях, контактируют в процессе своей работы с водородной плазмой, потоками атомов и ионов водорода и т.п. Барьерные свойства оксидных слоёв по отношению к диффузии водорода хорошо известны. Вместе с тем, было показано [1], что транспорт водорода через поверхностный оксидный слой при сравнительно низких температурах ( $\leq 500$  K) видоизменяется и может быть значительно ускорен при облучении атомами водорода в атмосфере водорода или ионами водородной плазмы с примесью кислорода. Сообщается, что при низком содержании кислорода в облучающем поверхность потоке ионов и атомов водорода наблюдался захват водорода в цирконий и в вольфрам со слоем оксида алюминия на поверхности. Однако при увеличении содержания кислородной примеси происходило обезгаживание металлов.

В работе рассматривается возможный механизм проникновения водорода через поверхностный слой на поверхности металла при низкотемпературном облучении атомами водорода в водород-кислородной атмосфере и водородной плазмой с примесью кислорода.

**2. Транспорт водорода в оксидном слое.** Захват ионов и атомов водорода в оксиды сопровождается разрывом связей  $Me - O - Me$  в оксиде и образованием связей  $Me - O - H$  и  $Me - H$  [2]. Энергия связи водорода с атомами кислорода в ловушке ( $Me - O - H$ ) значительно больше энергии его связи с атомами металлов ( $Me - H$ ), которая, в свою очередь, по-видимому незначительно отличается от энергии такой же связи в металле. Это обстоятельство позволяет предположить возможность перемещения водорода в оксиде по одноименным ловушкам, как это было показано в работах [2,3] для ловушек  $Zr - O - H$  в оксиде циркония. В частности, можно считать возможным переход атомов водорода из оксида в металл и обратно, из металла в оксид, по ловушкам  $Me - H$ , а также их переход из ловушек этого типа в ловушки  $Me - O - H$ . Обратный переход

атомов водорода из ловушек Me – O – H при сравнительно низких температурах представляется маловероятным.

**3. Возможный механизм проникновения водорода через поверхностный оксидный слой при облучении ионами и атомами водорода и кислородом.** Имея в виду вышесказанное, особенности транспорта водорода через оксидный слой циркония в различных условиях облучения можно объяснить следующим образом. Атомы и ионы водорода, проникая в оксид, образуют связи с атомами кислорода и металла в оксиде, а также проникают в металл по связям Me – H. Атомы и ионы кислорода, попадающие на поверхность из плазмы или образующиеся на поверхности, способствуют удалению с поверхности атомов водорода из ловушек обоих типов, формируя в реакциях с ними молекулы воды, десорбирующиеся с поверхности [1]. Таким образом, при определённых соотношениях скорости проникновения водорода в оксид и скорости его удаления с поверхности возможно одновременное существование в оксиде двух потоков водорода в противоположных направлениях: потока водорода в металл по связям Me – H и потока водорода из металла в оксид и далее по связям Me – O – H до внешней поверхности оксида, откуда он удаляется, благодаря взаимодействию с атомами кислорода. Такая ситуация – удаление из нержавеющей стали одного изотопа водорода (протия) и захват другого его изотопа (дейтерия) – отмечался в работе [1] при облучении поверхности нержавеющей стали атомами дейтерия в дейтерий-кислородной атмосфере и дейтериевой плазмой с примесью кислорода. Обратная ситуация – захват водорода и десорбция из вольфрама, предварительно внедрённого в него дейтерия регистрировалась при облучении слоя оксида алюминия на вольфраме ионами аргоновой плазмы с примесью кислорода.

Дальнейшее увеличение концентрации кислорода в потоке облучения и, соответственно, увеличение скорости удаления водорода с поверхности приводит не только к прекращению проникновения водорода в металл через оксидный слой, но и к удалению из металла атомов водорода, находящихся в нём до облучения, то есть, к обезгаживанию металла. Такой эффект наблюдался в работе [1] в экспериментах с нержавеющей сталью, цирконием и вольфрамом с поверхностным слоем оксида алюминия.

Следует отметить, что источники ионов и атомов водорода и кислорода, инициирующих при взаимодействии с поверхностью низкотемпературный транспорт водорода через оксид, могут быть самыми разными. В экспериментах с нержавеющей сталью ускоренное проникновение водорода через оксид происходило при облучении поверхностью ионами и

атомами водородной плазмы с примесью кислорода, а также при облучении поверхности атомами водорода в водород-кислородной атмосфере. В последнем случае атомы и ионы кислорода появлялись на поверхности в результате цепи реакций облучающего потока с оксидом хрома [1].

В эксперименте с вольфрамом, покрытым слоем оксида алюминия, водород интенсивно проникал через оксидный слой при облучении поверхности ионами аргоновой плазмы с примесью кислорода. Ионы и атомы водорода, в облучающем поверхность потоке, появлялись, очевидно, в результате диссоциации и ионизации в плазме молекул  $H_2O$  и  $H_2$  остаточного газа.

В эксперименте с цирконием ускоренное проникновения водорода через оксидный слой фиксировалось при облучении поверхности ионами аргоновой плазмы. В то же время, захват водорода в цирконий отмечался, когда давление остаточного газа было большим, чем  $3 \times 10^{-2}$  Па, и происходило обезгаживание циркония, когда давление остаточного газа было меньшим этой величины. В этом эксперименте, атомы и ионы водорода и кислорода появлялись в плазме также в результате диссоциации и ионизации молекул  $H_2O$  и  $H_2$  остаточного газа.

Ионы инертного газа, облучающие поверхность, могли оказывать влияние на развитие эффекта. Характер такого влияния, по-видимому, должен зависеть, главным образом, от энергии ионов и от интенсивности облучающего потока. Результаты работы [1] свидетельствуют, что в условиях указанных выше экспериментов облучение ионами аргона не препятствовало проявлению основных закономерностей эффекта ускоренного проникновения.

Наконец, отметим, что ускорение процессов захвата и удаления водорода из металлов в описанных выше условиях свидетельствует о том, что именно проникновение в поверхность и рекомбинации водорода на поверхности являются лимитирующими в цепи процессов (проникновение через поверхность/рекомбинация, диффузия, захват/освобождение из ловушек), определяющих захват и удаление водорода из металла.

**4. Заключение.** В работе рассматривается возможный механизм проникновения водорода через поверхностный слой на поверхности металла при низкотемпературном облучении атомами водорода в водород-кислородной атмосфере и водородной плазмой с примесью кислорода.

В соответствии с работой [1] предполагается, что атомы и ионы водорода, проникая в оксид, образуют связи с атомами кислорода и металла ( $Me - O - H$  и  $Me - H$ ) [1]. По связям  $Me - H$  атомы водорода могут про-

никнуть в металл, а также перейти из металла в оксид и затем занять в оксиде ловушку Me – O – H с большей энергией связи.

Атомы и ионы кислорода ускоряют удалению с поверхности атомов водорода из ловушек обоих типов, формируя в реакциях с ними молекулы воды, десорбирующиеся с поверхности [1].

В результате, при малой концентрации кислорода на поверхности превалирует поток водорода в металл по связям Me – H. При увеличении скорости удаления водорода с поверхности интенсивность проникновения и захвата водорода в металл и удаления из него сравниваются. Дальнейшее увеличение потока кислорода на поверхность ещё больше тормозит проникновение водорода в оксид и далее в металл и ускоряет поток водорода по связям Me – O – H из металла до внешней поверхности оксида, откуда он удаляется, благодаря взаимодействию с атомами кислорода.

### **Список литературы:**

- [1] L.B. Begrambekov, A.V. Grunin, A.S. Kaplevsky, J. of Surf. Inv. Xray, Syn. and Neut. Tech., 9 (2015) pp. 190–195.
- [2] K.-D. Kreuer. Proton conductivity: materials and applications // Chemistry of Materials 8 (1996) 610-641.
- [3] T. Norby, M. Wideroe, R. Glöckner, Y. Larring. Hydrogen in oxides // Dalton transactions 19 (2004) 3012-3018.