

Л.Б. БЕГРАМБЕКОВ, С.В. ВЕРГАЗОВ, О.А. ДВОЙЧЕНКОВА,
А.Е. ЕВСИН, А.С. КАПЛЕВСКИЙ, Я.А. САДОВСКИЙ
Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"

ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ОКСИДИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ АТОМАМИ И ИОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

1. Введение

Газообменные свойства оксидных поверхностных слоёв значительно меняются при облучении атомами водорода или ионами водородной плазмы, в частности, если поступление кислорода на облучаемую поверхность сопровождается таким облучением [1].

В работе приведены и обсуждаются результаты ранее полученных и новых экспериментов по изучению газообменных процессов на поверхности ряда металлов (нержавеющая сталь, титан, цирконий, вольфрам) при их облучении водородной плазмой, в том числе, одновременно с кислородным облучением.

2. Газообменные процессы между водородной плазмой и нержавеющей сталью

Эксперименты проводились на установке (МИКМА) [1]. Скорость нагрева образцов при ТДС анализе была равна 5 К/сек. Давление остаточного газа ($H_2O \geq 95$ ат. %, $H_2 \leq 5$ ат. %) составляло не более 1×10^{-4} Па. Давление рабочего газа равнялось 6.6×10^{-1} Па.

На первом этапе экспериментов охлаждаемая стенка вакуумной камеры ($T \leq 40$ °С) облучалась атомами дейтерия, появляющимися в рабочем газе D_2+O_2 при диссоциации молекул D_2 на накаливаемом вольфраме. Затем зажигался разряд на смеси D_2+O_2 , и стенки камеры облучались ионами и атомами дейтерия. На втором этапе стенка облучалась атомами водорода в газе H_2+O_2 . Эксперименты выполнялись при концентрации O_2 равной 2, 5, 10, 20 и 30 ат. %.

Облучение атомами D приводило к тому, что концентрация кислорода в газовой смеси уменьшалась и даже падала ниже порога чувствительности масс-спектрометра (рис. 1а). В рабочем газе появлялись молекулы HD, HDO, D_2O , и увеличивалось количество молекул H_2 , H_2O . При облучении поверхности плазменной камеры ионами плазмы качественных изменений состава рабочего газа не происходило.

Эти результаты показали, что облучение нержавеющей стали атомами и ионами дейтерия в присутствии кислорода инициировало образование на её поверхности и десорбцию молекул, включающих водород из слоя сорбции и водород, диффундирующий из её объёма.

Описанные процессы мог обеспечивать ряд экзотермических реакций на поверхности стенки (рис. 2). Атомы и ионы дейтерия инициировали эти реакции, благодаря взаимодействию с оксидом хрома (Cr_2O_3) на поверхности стали и участвовали в последующих реакциях. Кислород восстанавливал оксид хрома и участвовал в образовании «молекул вод». Облучение стенки атомами H в рабочем газе $H_2+10\% O_2$ (рис. 1б) стимулировало за счёт подобных же процессов десорбцию из стенки внедрённого дейтерия.

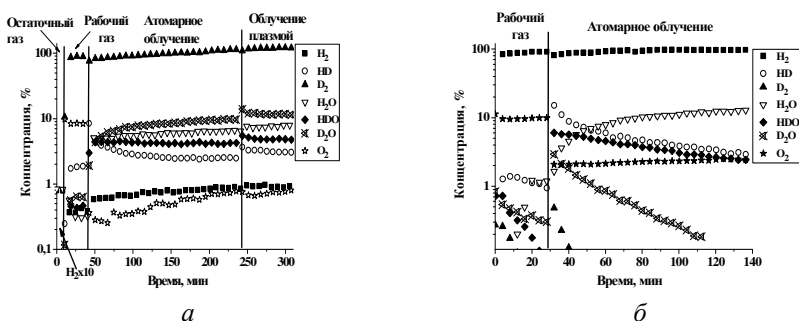


Рис. 1. Изменение состава рабочего газа а) при облучении стенки плазменной камеры атомами D и плазмой ($D_2 + 10\% O_2$); б) при облучении атомами H и плазмой ($H_2 + 10\% O_2$) на втором этапе

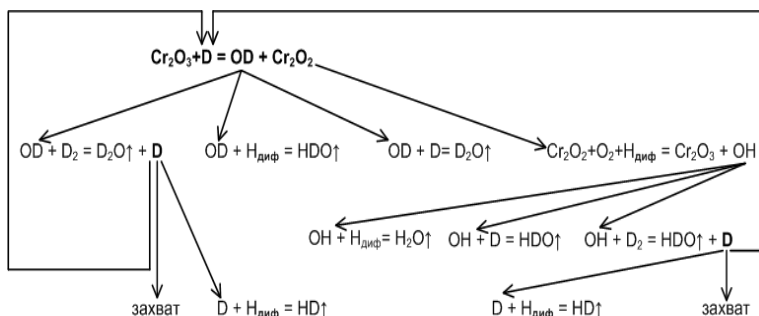


Рис. 2. Цепь реакций на поверхности стенки вакуумной камеры при ее облучении атомами D в газовой смеси $D_2 + O_2$

3. Транспорт водорода через поверхность титана при ионном облучении

Эксперименты проводились с титановым слоем толщиной ≈ 1 мкм на молибденовой подложке, насыщенным дейтерием до концентрации $Ti:D=1$. Образцы выдерживались при $T = 350$ °С без облучения и при облучении ионами плазмы ($H_2+n\%O_2$, где $n=0;2;4;10$). Энергия ионов составляла 650 и 3500 эВ, и плотность тока ионов – 7×10^{15} ат/см²сек.

При нагреве титанового слоя без облучения из него выделялось более половины дейтерия (Таблица 1). Дейтерий также выделялся при одновременном с нагревом облучении ионами с энергией 3500 эВ, но не выделялся при энергии ионов 650 эВ, хотя в обоих случаях титан захватывал водород. Можно заключить, что водород, тормозящийся в приповерхностном слое, образует своеобразный барьер для диффузии дейтерия из глубины и последующей десорбции.

При добавлении кислородной примеси в плазму вначале захват водорода растёт, а затем, начиная с 4% концентрации кислорода в плазме, падает. Десорбция дейтерия из титана при этом также растёт, и при 10% концентрации кислорода в плазме из титана выходит более половины дейтерия. Эти результаты показывают, что при достаточно большой концентрации кислорода в плазме облучение поверхности активизирует выход из титана, как дейтерия, так и внедряемого водорода. То есть, в этих условиях на его поверхности идут процессы, аналогичные процессам на нержавеющей стали.

Таблица 1. Концентрации дейтерия и водорода в образцах до и после прогрева при 350 °С и после облучения ионами ($H_2 + n\% O_2$) плазмы с энергией 650 и 3500 эВ/ат при прогреве

Воздействие на титан ($T=350^\circ C$)	Концентрация H_2 (ат/см ²)	$H_{\text{после}}/H_{\text{до}}$	Концентрация D_2 (ат/см ²)	$D_{\text{после}}/D_{\text{до}}$
Образец до прогрева	0.6×10^{22}		9.6×10^{22}	
Прогрев без облучения	0.25×10^{22}	0.4	4.2×10^{22}	0.44
H_2 плазма. $E=650$ эВ	1.1×10^{22}	1.8	9.6×10^{22}	1
H_2 плазма. ($E=3500$ эВ)	2.3×10^{22}	3.8	6.5×10^{22}	0.68
$H_2+2\%O_2$ плазма. ($E=650$ эВ)	1.2×10^{22}	2	9.5×10^{22}	1
$H_2+4\%O_2$ плазма ($E=650$ эВ)	0.9×10^{22}	1.5	8.5×10^{22}	0.88
$H_2+10\%O_2$ плазма ($E=650$ эВ)	0.3×10^{22}	0.5	4.3×10^{22}	0.45

4. Транспорт водорода через поверхность Zr при облучении плазмой

Изучалось поведение водорода в циркониевом сплаве Э-110 (Zr-1%Nb) при облучении ионами Ar плазмы в зависимости от давления остаточного газа. Образцы ($7 \times 7 \times 1$ мм³) облучались ионами Ar плазмы при давлении остаточного газа $(0.13-4) \times 10^{-2}$ Па ($H_2O \approx 92\%$, $H_2 \approx 5\%$). Параметры облучения: $P_{Ar} = 0.13 \times 10^{-2}$ Па, $E = 250$ эВ, $j = 7.5 \times 10^{15}$ с⁻¹·см⁻², $\Phi = 9 \times 10^{18}$ см⁻², $T = 550$ К.

Видно (рис. 3), что захват водорода в образцы во время их облучения в диапазоне давлений остаточного газа $(1.3-30) \times 10^{-3}$ Па уменьшался, а в диапазоне $(3-4) \times 10^{-2}$ Па водород десорбировался из образца. Предварительные эксперименты показали, что десорбция водорода из оксидного слоя на поверхности циркония происходит при ≈ 400 и ≈ 1000 К, а десорбция из циркония при ≈ 1300 К. Этот результат позволил, сопоставляя спектры ТДС до и после облучений, определить, в каких областях мишени захватывался водород при облучении или откуда водород выходил (рис. 4). Видно, что в диапазоне $(1.3-30) \times 10^{-3}$ Па водород захватывался как в оксидном слое на поверхности, так и в глубине образца. При больших давлениях остаточного газа содержание водорода уменьшалось в глубине циркония. Видно, что атомы и ионы кислорода, появляющиеся в плазме, благодаря ионизации остаточного газа инициировали на поверхности циркония процессы, аналогичные представленным выше.

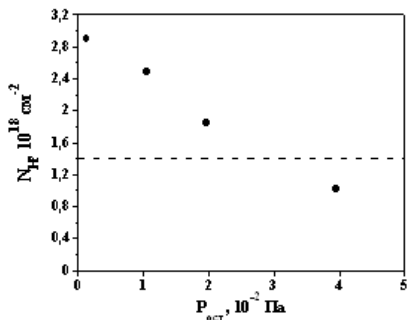


Рис. 3. Зависимость концентрации водорода в облученном Ti от давления остаточного газа (--- — концентрация водорода в необлученном Ti)

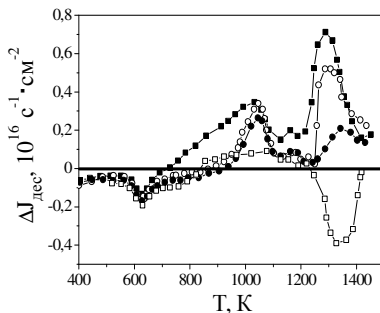


Рис.4. Разность спектров термодесорбции водорода из циркония до и после облучения ионами аргонной плазмы при давлении остаточного газа: $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па (■), $1,1 \cdot 10^{-2}$ Па (○), $2 \cdot 10^{-2}$ Па (●), $4 \cdot 10^{-2}$ Па (□)

5. Барьерные свойства оксида алюминия на поверхности вольфрама

Изучалось поведение в вольфраме “технологического” водорода и дейтерия, внедрённого в него при облучении в дейтериевой плазме, при осаждении пленки оксида алюминия. В образцы вольфрама внедряли ионы дейтерия. Параметры облучения: $E=300$ эВ/ат, $j=7.3 \times 10^{15}$ см²с⁻¹, $\Phi=2.6 \times 10^{19}$ см⁻², $T=500$ К. Затем формировалось покрытие оксида алюминия на обеих сторонах образца осаждением атомов, распылённых с пластины алюминия в плазме $Ag + n\% O_2$ (n от <1 до 8). Температура образца составляла 450-500 К, толщина покрытия на каждой стороне образца 200 ± 700 нм.

Видно (Таблица 2), что количество дейтерия в образце при напылении покрытия в плазме с $<1\%$ кислорода, уменьшалось на $\approx 50\%$. При 4% и 8% кислорода в плазме десорбировалось $\approx 90\%$ дейтерия. Потеря “технологического” водорода из вольфрама была примерно такой же.

Схожесть результатов этих экспериментов с результатами экспериментов на других металлах позволяет считать, что на поверхности вольфрама, покрытой слоем оксида алюминия и облучаемой плазмой, содержащей кислород и водород, происходили те же процессы, что и на поверхностях рассмотренных выше металлов.

Таблица 2. Десорбция водорода и дейтерия из образцов после напыления оксида алюминия

Концентрация O_2 в плазме	Десорбция H_2 (ат/см ²)	Десорбция D_2 (ат/см ²)	$(H_{до}-H_{после})/H_{до}$	$(D_{до}-D_{после})/D_{до}$
$<1\%$	2.2×10^{17}	1.5×10^{16}	$\approx 13\%$	$\approx 21\%$
4%	5.4×10^{16}	3.2×10^{15}	$\approx 68\%$	$\approx 82\%$
8%	7.1×10^{16}	3.5×10^{15}	$\approx 75\%$	$\approx 83\%$

6. Заключение

Эксперименты позволяют сделать некоторые выводы о транспорте водорода через оксидные поверхностные слои при облучении. Ионы водорода, тормозящиеся в оксидном слое или непосредственно за ним, препятствуют диффузии водорода из глубины к поверхности и его десорбции. В то же время быстрые ионы, внедряющиеся в глубину, не вызывают такой эффект.

Медленные атомы и ионы водорода, облучающие поверхность одновременно с атомами/ионами кислорода, инициируют на поверхности се-

рию экзотермических реакций с оксидным слоем и сорбированным на поверхности водородом. Это активирует образование и десорбцию молекул с участием сорбированных атомов водорода, что, в свою очередь, ускоряет выход водорода из глубины металла. Можно считать, что удаление с поверхности выходящих из объёма атомов водорода являлось основным фактором, определяющим барьерные свойства оксидных поверхностных слоёв.

Список литературы:

- [1]. Airapetov A., Begrambekov L., Bremond S. et al. // J. Nucl. Mat. 2011. V. 415. P. 1042-1045.