

02;05;11;12

## Лимитирующая роль десорбции в транспорте водорода через напыленную пленку бериллия

© А.В. Самсонов, А.Ю. Кореньков, И.Е. Габис, А.А. Курдюмов

Санкт-Петербургский государственный университет  
Научно-исследовательский институт физики,  
198904 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 19 мая 1997 г.)

Исследован перенос водорода через напыленный слой бериллия методами водородопроницаемости и концентрационных импульсов. Слой бериллия наносился катодным распылением в плазме тлеющего разряда особолистого водорода на предварительно очищенную никелевую мембрану. Анализ экспериментальных данных показал, что основным лимитирующим процессом для переноса водорода является не диффузия в объеме слоя, а десорбция из него. Предлагается математическая модель переноса, по которой определяется константа скорости десорбции водорода из бериллия.

Предполагаемое использование бериллия в качестве защитного покрытия термоядерного реактора ИТЕР, а также срыва плазмы, приводящие к перепылению защитного материала, вызывает повышенный интерес к проблеме взаимодействия водорода с бериллием. Научная актуальность данной проблемы обусловлена тем, что бериллий относится к  $s$ -металлам, взаимодействие водорода с которыми изучено явно недостаточно. Однако из-за наличия на его поверхности неудаляемой пленки окисла, его токсичности и связанных с этим технологических трудностей исследование взаимодействия водорода с бериллием затруднено. С этим связано относительно небольшое количество исследований, высокий разброс результатов и отсутствие единой физической картины взаимодействия.

Проведенные нами ранее исследования термодесорбции водорода с поликристаллического бериллия [1] позволили сформулировать вероятную модель переноса. Оно заключается в том, что атом водорода обладает высокой диффузионной подвижностью в объеме зерна поликристалла, а лимитирующей стадией транспорта является переход из зерна в зерно, т.е., по-видимому, выход диффузанта из объема зерна на его поверхность. Целью данной работы являются изучение переноса водорода через перепыленный слой бериллия, который, не обладая поликристаллической природой, может моделировать одно зерно поликристалла, и проверка адекватности описанной выше модели.

Исследования проводились на сверхвысоковакуумной автоматизированной экспериментальной установке [2] методом концентрационных импульсов (МКИ), подробно описанным в [3]. В качестве подложки для исследуемого слоя был использован никель вакуумной плавки марки НВК. Параметры его взаимодействия с водородом детально известны, а высокие скорости адсорбционно-десорбционных процессов позволяют за счет включения и выключения возле его поверхности диссоциатора водорода (раскаленная вольфрамовая нить) получить в подповерхностной области высококачественные прямоугольные импульсы концентрации растворенного водо-

рода. Подложка очищалась высокотемпературным отжигом в вакууме ( $T = 1023$  К) и бомбардировкой ионами водорода из плазмы тлеющего разряда. Затем катодным распылением в плазме тлеющего разряда особолистого водорода на выходную сторону мембраны наносился слой бериллия. Поскольку кислород в вакуумной камере отсутствует, то такая процедура исключает образование оксида на поверхности пленки. В качестве распыляемого материала был использован бериллий горячего прессования марки ТПП. Состав компонентов: Ве 97.8%, О 1.6%, С 0.12%. Напыление производилось порциями по 4–6 ч, после каждой из них образец отжигался в вакууме при  $T = 673$  К до установления фонового значения давления водорода.

Исследование полученной системы никель–бериллий велось в диапазоне температур 523–723 К с шагом 25 К. Более высокие температуры не использовались, чтобы избежать растворения слоя бериллия в никеле. Верхняя температура 723 К, как показали эксперименты, не приводит к дрейфу получаемых результатов. При температурах ниже 500 К никель, являющийся основой двухслойной системы, проявляет отступление от классического лимитирования проникающего потока диффузией, что ведет к чрезмерному усложнению модели переноса.

После каждой порции напыления проводились эксперименты по методу концентрационных импульсов. На свободную от покрытия (входную) сторону мембраны напускался водород и создавались прямоугольные импульсы концентрации водорода, растворенного в подповерхностной области. После завершения переходных процессов на выходной стороне мембраны регистрировался периодически изменяющийся проникающий поток, производилось его Фурье-разложение и определялась фазочастотная характеристика мембраны.

Анализ зависимости фазовой частотной характеристики исследуемой системы от времени напыления (рис. 1, *a*) показал следующее: напыление бериллия в течение 14 ч приводит к формированию сплошной пленки, так как последующие порции напыления не изменяют фазовую частотную характеристику; диффузия через п-

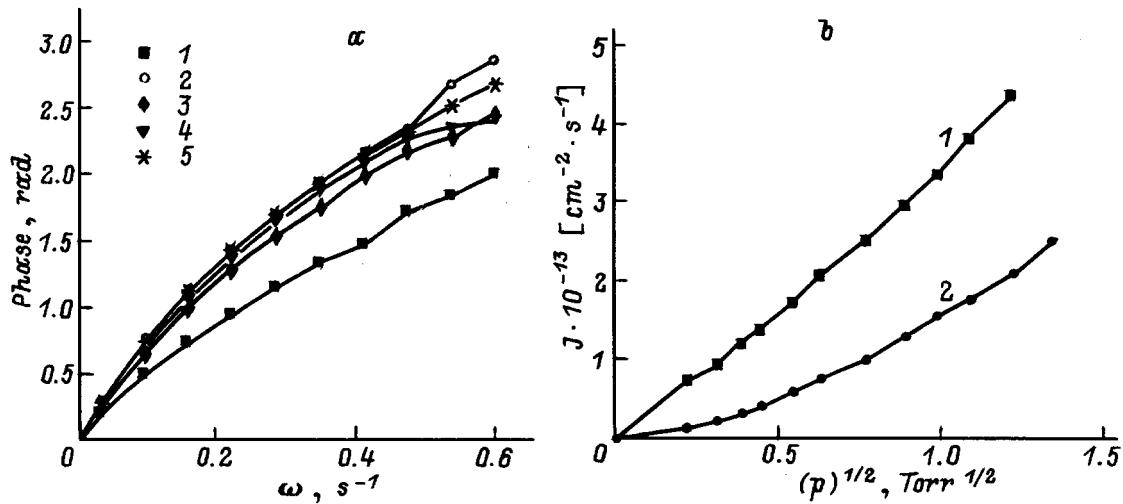


Рис. 1. *a* — фазочастотные характеристики исследуемой системы  $T = 673$  К: 1 — чистый никель, 2–5 — напыление в течение 14, 30, 46, 58 h соответственно; *b* — изотермы водородопроницаемости при  $T = 673$  К: 1 — чистый никель, 2 — после 56 h напыления.

репыленный слой не является основным лимитирующим фактором процесса переноса через систему Ni–Be, так как фазовые частотные характеристики не зависят от времени напыления, т.е. от толщины слоя.

До и после получения пленки бериллия были измерены изотермы водородопроницаемости, т.е. зависимости стационарного проникающего потока от корня из давления водорода  $p$ . На рис. 1, *b* приведены изотермы проницаемости при  $T = 673$  К для чистого никеля и системы Ni–Be после 56 h напыления. Видно, что нанесение пленки бериллия привело к существенному уменьшению проникающего потока и изменению формы изотермы водородопроницаемости. Изотермы не аппроксимируются зависимостью  $J \sim \sqrt{p}$ , характерной для переноса водорода лимитируемого только диффузией (как для мембраны без пленки), что позволяет сделать вывод [4] о существенном торможении потока через систему за счет низкой скорости десорбции водорода из пленки бериллия. Об этом же свидетельствует появление после нанесения пленки четных гармоник в фурье-спектре МКИ кривых. В спектре чистого никеля они отсутствуют.

Полученные результаты можно объяснить следующей моделью переноса водорода через перепыленный слой бериллия. Атомы водорода обладают высокой диффузионной подвижностью в объеме слоя и многократно пересекают его, отражаясь от выходной границы, поскольку процесс выхода из растворенного состояния в вакуум требует преодоления большого потенциального барьера. Поэтому слой бериллия, нанесенный на подложку, не представляет диффузионного сопротивления водороду, но обуславливает низкую скорость его десорбции.

Наши экспериментальные данные позволяют проверить адекватность этой модели и получить значение константы скорости десорбции водорода из бериллия  $b_{Be}$ . Рассмотрим мембрану из никеля толщиной  $l$ ,

диффузия водорода в которой описывается законом Фика с коэффициентом диффузии  $D$ ,

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2}, \quad x \in [0, l]. \quad (1)$$

На входной стороне мембраны выполняется граничное условие первого рода

$$C(l, t) = f(t). \quad (2)$$

Применительно к методу концентрационных импульсов функция  $f$  описывает прямоугольные импульсы со скважностью 2. Очевидно, для плотности стационарного проникающего потока справедливо

$$J = b_{Ni} C^2(0) = b_{Be} C_{Be}^2, \quad (3)$$

где  $C_{Be}$  — концентрация водорода в бериллии, которую мы считаем не зависящей от координаты;  $b_{Ni}$  —

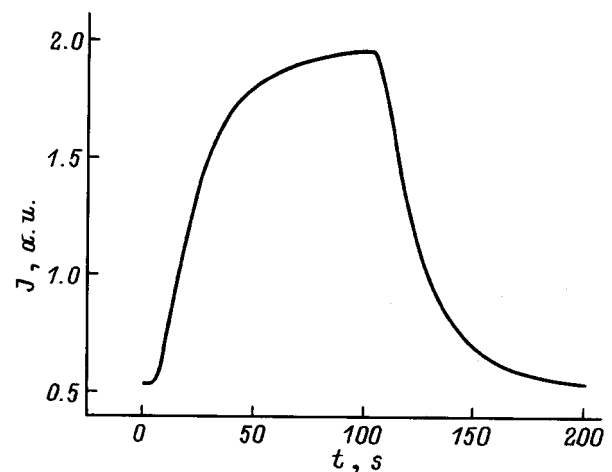


Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая кинетические кривые проникающего потока при  $T = 573$  К.

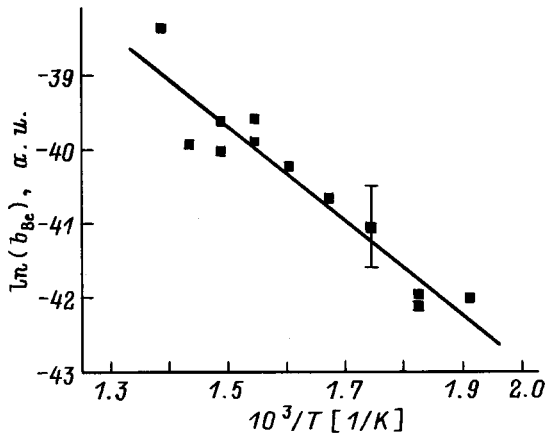


Рис. 3. Аррениусовская зависимость константы скорости десорбции водорода из бериллия.

эффективная константа скорости десорбции водорода из никеля, учитывающая влияние бериллиевой пленки.

Введение в рассмотрение константы  $b_{Ni}$  позволяет свести граничную задачу к простому виду — диффузии по гомогенной мембране с низкой скоростью десорбции на выходной стороне.

Считая, как всегда, что на границе между металлами выполняется условие локального равновесия  $C(0)/C_{Be} = \Gamma_{Ni}/\Gamma_{Be}$ , где  $\Gamma_{Ni}$  и  $\Gamma_{Be}$  — растворимости водорода в никеле и бериллии соответственно, нетрудно получить соотношение, связывающее константы скорости  $b_{Ni}$  и  $b_{Be}$ ,

$$b_{Be}\Gamma_{Be}^2 = b_{Ni}\Gamma_{Ni}^2. \quad (4)$$

Значения растворимости водорода в бериллии заимствованы из [5], а в никеле из [4]. Граничное условие на выходной стороне записывается в виде баланса потоков диффузии и десорбции

$$b_{Ni}C^2(0, t) = D \frac{\partial C}{\partial x}(0, t). \quad (5)$$

Эта граничная задача (1), (2), (5) дает отличное совпадение с экспериментом. На рис. 3 для примера приведены экспериментальная кривая, полученная при  $T = 573$  К, период импульсов — 200 с и наложенная на нее модельная кривая. По совокупности экспериментальных кривых определена температурная зависимость константы скорости  $b_{Ni}$ , по которой с использованием (4) построена аррениусовская зависимость константы скорости десорбции водорода из бериллия, приведенная на рис. 3, и определены численные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации  $b_0 = 7.7 \pm 0.9 \cdot 10^{-14}$  [cm<sup>4</sup>/s],  $E = 13 \pm 1$  [kcal/mol]. Эта энергия активации и представляет собой тот потенциальный барьер, который препятствует выходу водорода, растворенного в бериллии, на поверхность с последующей ассоциацией в молекулу и десорбцией.

## Список литературы

- [1] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Самсонов А.В. / Благородные и редкие металлы // Донецк, 1994. Ч. 3. С. 89–90.
- [2] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А. // Вестник СПбГУ. 1993. Сер. 4. Вып. 2. С. 11.
- [3] Габис И.Е., Ермаков А.В. // ФХММ. 1989. Вып. 4. С. 64–69.
- [4] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. // Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. С. 177–208.
- [5] Шаповалов В.И., Дукельский Ю.М. // ДАН УССР. 1988. Сер. А. № 6. С. 84–85.