

01;05;11

## Особенности возбуждения системы водород (дейтерий) – металл электронным пучком

© Ю.И. Тюрин, В.В. Ларионов, И.П. Чернов, Е.А. Склярова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: tyurin@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 8 июня 2010 г.)

Представлены результаты масс-спектрометрического исследования выхода водорода из металлов, насыщенных водородом, под действием ускоренных электронов (энергия до 100 keV, плотность тока от 3 до 30  $\mu\text{A}$ ). Установлено, что скорость десорбции определяется не только параметрами пучка электронов, но и зависит от структуры пленки окисла. Обнаружено, что электронная подсистема обогащенных водородом металлов увеличивает способность поглощать энергию внешнего электромагнитного воздействия и сохранять ее в течение более длительного времени, чем в чистом металле. Это способствует процессам неравновесной миграции и выхода водорода под действием излучения в допороговой области. Предложена теоретическая модель и получены аналитические зависимости интенсивности выхода водорода из металлов при их облучении электронами. Результаты исследования могут быть использованы в технологии удаления водорода из металлов и получения субмикроструктурных материалов (например, титана).

### Введение. Постановка задачи

Как известно, водород, введенный в металл, радикально изменяет свойства последнего [1]. Со времени выхода в свет работы [1] появилось большое число исследований проблем, выделенных в качестве основополагающих в предисловии редактора перевода [1] Ю.М. Когана. Их решению посвящены более поздние работы, результаты которых обсуждаются в обзорах [2,3]. В частности, выявлено, что посредством радиационного облучения, управляя концентрацией водорода в объеме твердых тел можно создавать неравновесные термодинамические системы, синтез которых традиционными методами невозможен [3–6]. Эти проблемы в последние годы стали актуальными для исследователей различных научных направлений [3–8], так как в этом случае удается достичь глубокой, управляемой перестройки металлов и сплавов на различных уровнях их строения [3,9].

Эффективно поглощая энергию радиационного воздействия, электронная подсистема соединений  $\text{MeH}_x$  ( $\text{Me}$  — металл) переходит в возбужденное состояние. Поскольку частота коллективных колебаний водородной подсистемы лежит вне фонового спектра кристаллической решетки металла, ее релаксация затруднена. Под действием пучка электронов в допороговой области атомы водорода начинают интенсивно перемещаться по объему кристалла и выходят за его пределы. Это свидетельствует о проявлении внутренней водородной атмосферой металлов коллективных свойств и отражается в ряде нелинейных эффектов, в частности в зависимостях скорости выхода, коэффициентов диффузии, энергии атомов водорода (дейтерия) от плотности и энергии возбуждающего электронного пучка. Установлено, что водородная подсистема, достаточно долго сохраняя подведенную энергию в масштабе времени электронной релаксации в металлах, способна стимулировать процессы

ускоренной диффузии, неравновесного выхода водорода под действием излучения [4,5,9].

Цель настоящей работы: на основе исследования выхода водорода (дейтерия) из металлов под действием ионизирующего излучения в допороговой области определить оптимальные условия удаления водорода и рассмотреть модель выхода водорода из металлов.

### Экспериментальная установка

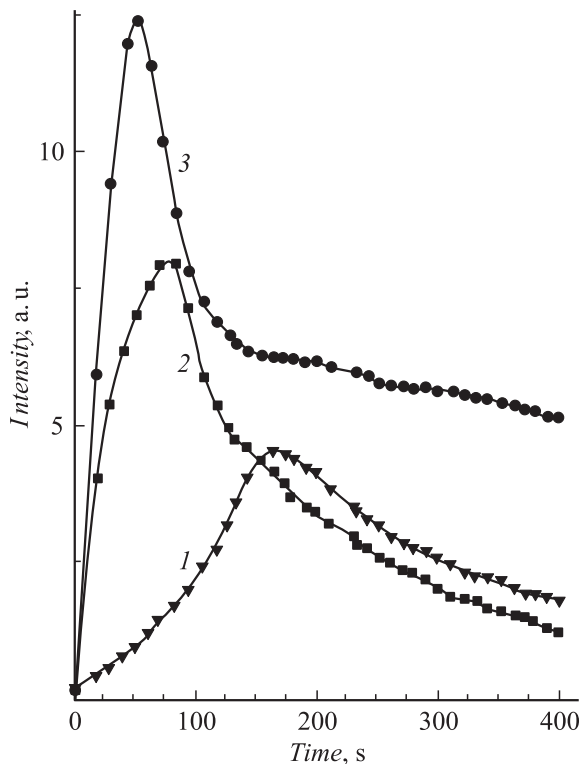
Изучение процессов миграции и выхода дейтерия из нержавеющей стали, ниобия, палладия под действием ускоренных электронов осуществлялось методом масс-спектрометрии на высоковакуумной установке ( $P_{\text{res}} \leq 10^{-5} - 10^{-6}$  Pa). Установка включает: устройство программируемого нагрева; вакуумную ячейку для нагрева и облучения образцов; вакуумопровод, соединяющий ячейку с масс-спектрометром. Для стимуляции неравновесного выхода дейтерия применялся электронный пучок с энергией 10–100 keV с плотностью тока от 3 до 500  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , формируемый электронным пушкой и фокусирующим магнитом, а также пучок электронного микроскопа. Исследуемый образец помещался в вакуумную камеру, отсекаемую затвором и от электронной пушки, и от масс-спектрометра.

Металлические образцы насыщались дейтерием электролитически. Насыщение нержавеющей стали продолжалось 1 h при плотности тока электролиза  $j = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$ ; ниобия 1 h,  $j = 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ; палладия — 30 min,  $j = 10 - 100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Исследуемые образцы в вакуумной ячейке размещали на медном термопроводе. Насыщение образцов Pd дейтерием осуществлено с помощью электролиза в 0.3M-растворе LiOD в  $\text{D}_2\text{O}$  с Pt-анодом при плотности тока электролиза  $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  и температуре  $\sim 279 \text{ K}$  в ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Выделение дейтерия из металлов

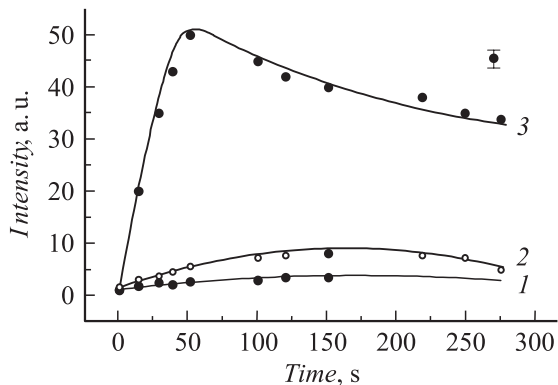
регистрировали времяпролетным масс-спектрометром, позволяющим вести непрерывное наблюдение за током линий масс-спектра.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

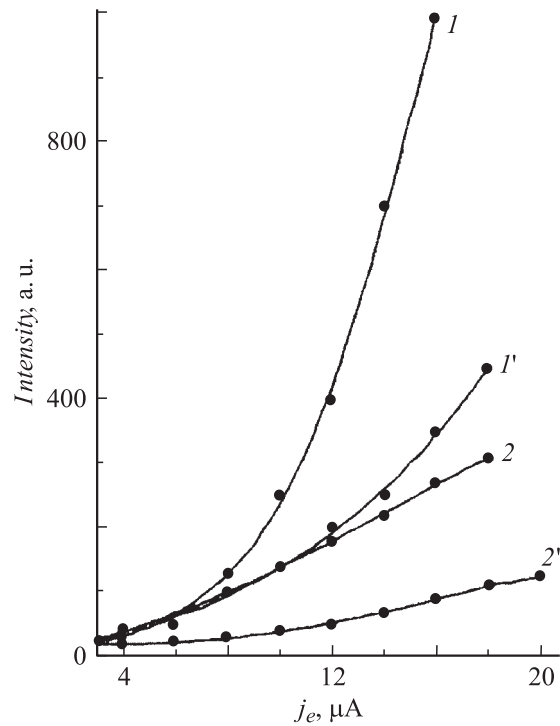
Кинетические кривые газовыделения из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, палладия и ниобия представлены на рис. 1 и 2. На всех рисунках за нуль принято содержание дейтерия в вакуумной камере, измеряемое



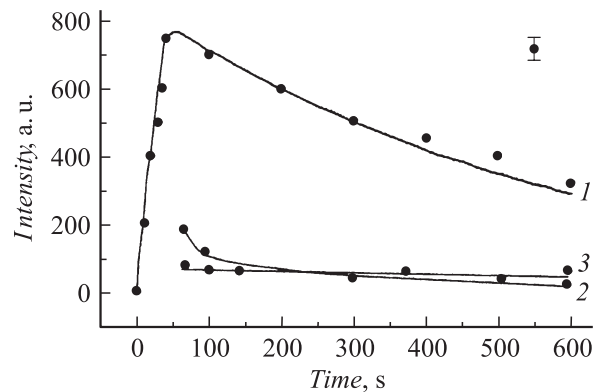
**Рис. 1.** Интенсивность выхода дейтерия из нержавеющей стали под действием электронного пучка с током  $I$ ,  $\mu\text{A}$ : 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150;  $E = 20 \text{ keV}$ .



**Рис. 2.** Интенсивность выхода дейтерия из ниобия под действием электронного пучка с током  $I$ ,  $\mu\text{A}$ : 1 — 50, 2 — 100, 3 — 150;  $E = 20 \text{ keV}$ ,  $T = 230^\circ\text{C}$ .



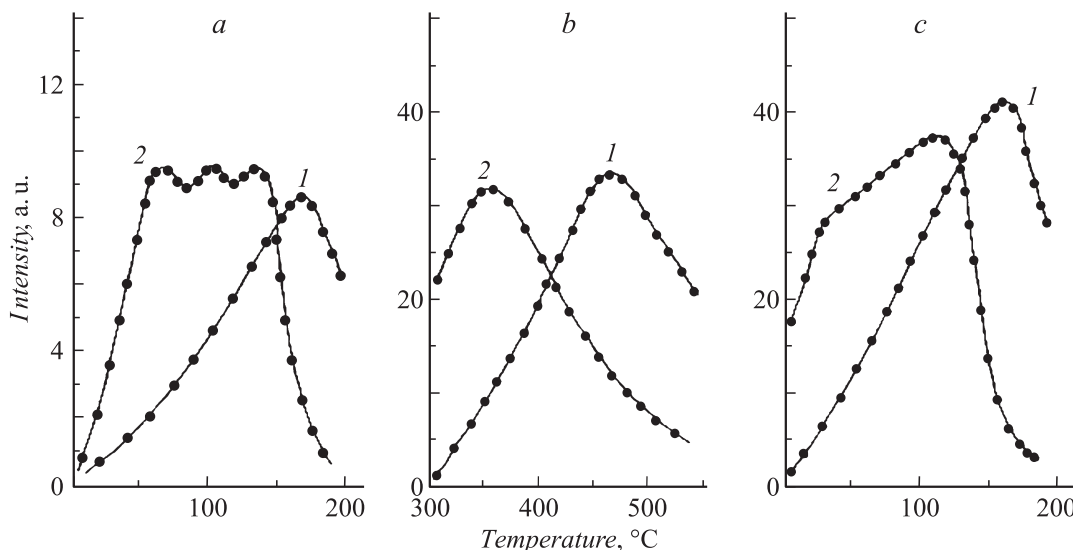
**Рис. 3.** Интенсивность выхода дейтерия из палладия в зависимости от тока электронного пучка с энергией  $50 \text{ keV}$ : 1', 2' — исходная поверхность; 1, 2 — развитая поверхность. Температура образцов 1, 1' —  $200$ ; 2, 2' —  $300 \text{ K}$ .



**Рис. 4.** Интенсивность выхода дейтерия из палладия под действием электронного пучка с током  $I$ ,  $\mu\text{A}$ : 1 — 20,  $E = 20 \text{ keV}$ ; 2 — 6,  $E = 40 \text{ keV}$ ; 3 — 3,  $E = 80 \text{ keV}$ .

масс-спектрометром до начала облучения электронным пучком; по оси ординат — возрастание уровня водорода в вакуумной камере по отношению к нулю. В измерениях температура внешней стороны образца в области действия электронного пучка не поднималась выше  $60^\circ\text{C}$ , а с тыльной стороны равнялась  $40^\circ\text{C}$ . При данной температуре в отсутствие электронного пучка равновесный выход дейтерия незначителен [1].

Установлено, что скорость процесса возбуждения насыщенными водородом материалов растет нелинейно с увеличением тока стимулирующего электронного пучка



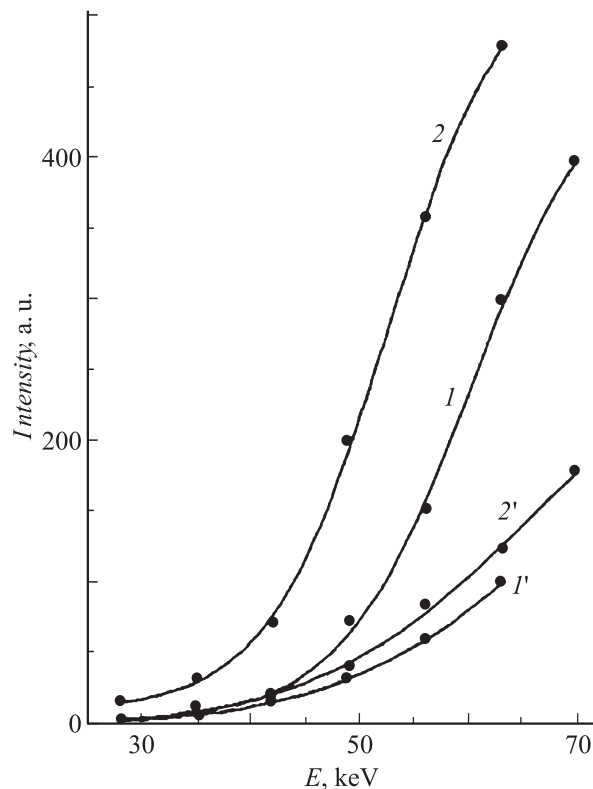
**Рис. 5.** Интенсивность выхода дейтерия из нержавеющей стали 12X18H10T (a), Nb (b) и Pd (c) в режиме линейного нагрева со скоростью 0.4 K/s: 1 — без электронного пучка; 2 — с электронным пучком,  $E = 20$  keV;  $I = 100$  (a), 50 (b), 20  $\mu$ A (c).

(рис. 3), при этом нелинейность в скорости выхода дейтерия в палладии более заметна, чем у ниобия и нержавеющей стали (рис. 1, 2, 4, 5). Газовыделение из ниобия начинается при воздействии электронным пучком на образец, нагретый до 230°C, что связано с достаточно высокой энергией активации выхода дейтерия из ниобия [1,4].

Наиболее ярко эффект радиационно-стимулированного выхода дейтерия под действием электронного пучка выражен у палладия (рис. 4). Интенсивность выхода дейтерия из Pd под действием электронного пучка резко возрастает (рис. 5), хотя радиационный разогрев палладия в области воздействия электронного пучка не превышает 40°C. Как известно, равновесный нагрев палладия до 40°C не сопровождается заметным увеличением скорости удаления из него дейтерия [1]. Таким образом, в этих условиях вводимая энергия расходуется водородной подсистемой на удаление дейтерия из металла. Это подтверждается данными по выходу изотопов из металлов от энергии электронного пучка. Энергия пучка изменялась от 10 до 100 keV. Ток электронного пучка составлял 3–6  $\mu$ A. Подводимая электронным пучком мощность оставалась постоянной ( $IU = \text{const}$ ). Здесь  $U$  — ускоряющее напряжение;  $I$  — ток пучка.

Графики интенсивности выхода дейтерия из палладия от времени экспозиции при воздействии электронного пучка с различной энергией (рис. 6) показывают, что спад интенсивности выхода дейтерия происходит тем быстрее, чем меньше энергия ускоренных электронов. Это связано с двумя причинами: электроны малых энергий более эффективно поглощаются тонким приповерхностным слоем палладия (200 nm), насыщенного дейтерием, и стимулируют интенсивный выход дейтерия из образца. По мере уменьшения концентрации дейтерия в приповерхностном слое скорость выхода дейтерия из

металла падает. С увеличением энергии пучка (кривая 2) электроны проникают на все большую глубину и стимулируют выход дейтерия из более далеких, объемных



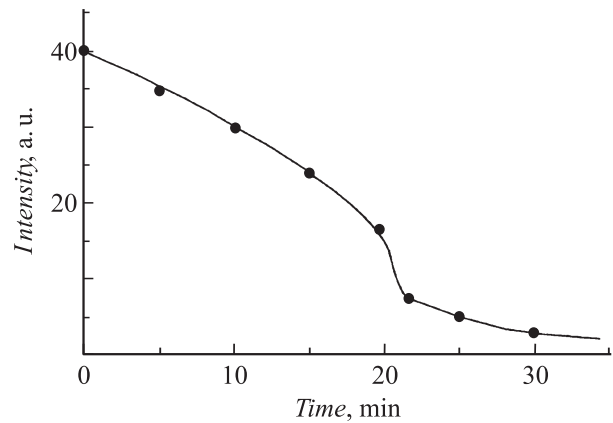
**Рис. 6.** Интенсивность выхода дейтерия из палладия от энергии электронного пучка ( $I = \mu$ A). Температура образца 1, 1' — 200; 2, 2' — 300 K. 1', 2' — исходная поверхность; 1, 2 — поверхность палладия после длительного воздействия щелочного электролита (фрактализованная поверхность).

областей палладия. При энергии 80 keV скорость изменения интенсивности газовой выделености оказалась близкой к скорости спада интенсивности при равновесном выходе дейтерия из палладия. Но величина интенсивности выхода при этом в 3 раза выше, чем при термической стимуляции, хотя температура образца Pd на лицевой стороне, подвергавшейся действию электронного пучка, не превышала 60°C.

Для того чтобы выяснить роль тепловой энергии и исключить ее влияние на выход дейтерия из металлов важно проследить за изменением скорости выхода дейтерия из металлов при одновременном воздействии электронного пучка и линейного нагрева (рис. 5). Площадь электронного пучка (20 mm<sup>2</sup>) выбрана намного меньшей площади образцов (200–400 mm<sup>2</sup>). Линейный нагрев с одновременным воздействием электронного пучка сопровождается у всех образцов сдвигом положения максимума потока дейтерия из палладия в низкотемпературную область. Глубина проникновения электронов в палладии  $R$  при энергии 40, 80 kV равна соответственно  $2.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.0 \cdot 10^{-2}$  mm [3]. Толщина образца палладия составляет  $d = 0.015$  mm. Во всех случаях  $R < d$ , т.е. область непосредственного возбуждения не захватывает всего объема образца. Подводимая пучком мощность  $P = IU = \text{const}$ . У нержавеющей стали максимум газовой выделености при линейном нагреве без пучка приходится на 180°C, с пучком — на 80°C, у ниобия — 475 и 350°C соответственно, у палладия — 150 и 85°C, что соответствует данным [1].

Известно, что гетероструктуры в виде поверхностных оксидных пленок могут существенно изменить процессы газовой выделености водорода из металлов [1]. На рис. 7 представлены зависимости интенсивности скорости выхода дейтерия с поверхности исходного и фрактализованного палладия от тока электронного пучка. Измерения выполнены при температуре палладия 200 и 300 K. Металлический палладий размещался на медной подложке, охлаждаемой жидким азотом. Энергия электронного пучка 50 keV, площадь пучка  $\sim 0.07$  cm<sup>2</sup>. Интенсивность выхода дейтерия из палладия увеличивается в зависимости от тока пучка быстрее при более низкой температуре. Такое поведение объясняется тем, что при облучении при низкой температуре затруднен уход дейтерия из приповерхностной области в объем образца. Это приводит при низкой температуре к большей плотности возбуждения дейтерия в приповерхностной области. Кроме того, подобное поведение обусловлено сильным градиентом концентрации дейтерия от поверхности в объем образца. Выход дейтерия с фрактализованной поверхности палладия (рис. 3, кривые 1, 2) примерно в 3 раза выше, чем с исходной поверхности (рис. 3, кривые 1', 2').

При низкой температуре скорость выхода  $D_2$  из Pd больше, чем при высокой температуре. Концентрация  $D_2$  при низкой температуре у поверхности Pd (толщина слоя не превышает 50 nm) больше, чем при высокой. Глубина возбуждения палладия в данном диапазоне температур одинакова и определяется энергией пучка, а не



**Рис. 7.** Интенсивность выхода дейтерия из гетероструктуры палладия с поверхностной оксидной пленкой толщиной 150 nm.

током пучка. Известно, что гетероструктуры в виде поверхностных оксидных пленок могут существенно изменить процессы газовой выделености водорода из металлов [1]. Данный результат отражен на рис. 7 в виде ступенчатого изменения скорости выхода дейтерия и позволил сделать предварительный вывод либо об участии дейтерия в образовании кластеров на дислокациях [1], либо об аномальных коллективных процессах возбуждения внутренней водородной атмосферы металлов электронным пучком.

В частности, несмотря на то что площадь электронного пучка много меньше площади всего образца, дейтерий выходит при низкой температуре из всего объема образца, а не только из области действия электронного пучка. Такое поведение изотопов водорода в металлах связано с понижением потенциального барьера выхода водорода из металла в вакуум, включая процессы нейтрализации  $D^+$  в области локализации электронного пучка. Также имеет место эффективное распространение возбуждения в водородной подсистеме металлов по всему объему образца.

Другой причиной ускоренного или задерживающего выхода водорода является уменьшение или увеличение поверхностного потенциального барьера. Такой барьер препятствует выходу дейтронов (протонов) из объема металла. Для проверки данного механизма выполнены эксперименты по стимуляции (задержке) выхода дейтерия из металлов при изменении величины поверхностного потенциального барьера. С этой целью палладий, насыщенный дейтерием, приводился в механический контакт с ненасыщенным и отожженным в сверхвысоком вакууме (до прекращения газовой выделености) вторым образцом палладия. Обнаружено, что при положительной полярности на насыщенном дейтерием образце и отрицательной на ненасыщенном наблюдается интенсивный переход дейтерия в ненасыщенный палладий. Скорость перехода определяется величиной и знаком поверхностного потенциального барьера и концентрацией дейтерия в насыщенном образце.

Если поверхность насыщенного дейтерием и водородом палладия окислена (нагрев до 850°С), то переход дейтерия и водорода в ненасыщенный палладий через контакт PdD–PdO–Pd не наблюдается. Но если восстановить поверхность насыщенного Pd, то наблюдается эффективный переход дейтерия и водорода в ненасыщенный образец. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии слоя окисла металла (палладия) в переносе изотопов водорода между контактирующими металлами.

### Аналитическая аппроксимация процессов неравновесного выхода водорода из металлов

Полученные экспериментальные результаты позволяют рассмотреть феноменологическую модель выхода атомарного водорода из металла при облучении. Баланс возбужденных и невозбужденных Н-связей описывается системой дифференциальных уравнений [9]:

$$\begin{cases} V \frac{dn_H}{dt} = -Sv_0n_H; \\ V_{\text{exc}} \frac{dn_H^v}{dt} = \sigma_e j_e n_H V_{\text{exc}} - S(v_H^v + v_0 + v_H^v L_{\text{ex}})n_H^v - V_{\text{exc}} \frac{n_H^v}{\tau_{\text{rel}}}, \end{cases}$$

где  $V$  — объем всего металлического образца, содержащего водород;  $V_{\text{exc}} = L_{\text{ex}}S$  — возбужденный объем;  $\tau_{\text{rel}}^{-1}$  — скорость релаксации возбужденных Н-связей;  $v_H^v$  — скорость неравновесной миграции атомов Н;  $v_0$  — скорость равновесной миграции Н-атомов;  $v_H^v$  — относительная вероятность неравновесной десорбции водорода;  $v_H^v L_{\text{ex}}$  — скорость неравновесной десорбции атомов водорода;  $\sigma_e$  — сечение возбуждения Н-связей электронным пучком;  $n_H^v, n_H$  — концентрации возбужденных и невозбужденных Н-содержащих связей. Возбуждение Н-связей осуществляется электронным пучком с плотностью тока  $j_e$ , поглощаемым на участке поверхности площадью  $S$ , проникающим на глубину  $L_{\text{ex}}$ .

Первое уравнение описывает „уход“ Н-атомов из всего объема металла в область, возбуждаемую излучением. Его решение имеет вид

$$n_H(t) = n_0 \exp\left(-\frac{Sv_0}{V}t\right).$$

Второе уравнение описывает баланс возбужденных Н-связей в месте воздействия возбужденного пучка. Решение второго уравнения имеет вид

$$n_H^v = \frac{\sigma_e j_e n_0}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} - \frac{Sv_0}{V}} \left[ e^{-\frac{Sv_0}{V}t} - e^{-\left(\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{rel}}}\right)t} \right],$$

где

$$\frac{1}{\tau} = \frac{v_H^v + v_0 + L_{\text{ex}}v_H^v}{L_{\text{ex}}}$$

— скорость ухода Н-атомов из возбужденной области.

Поток неравновесно-десорбирующихся атомов Н можно записать так:

$$I = L_{\text{ex}}Sv_H^v n_H^v = \frac{L_{\text{ex}}S}{\tau_{\text{des}}} n_H^v.$$

При  $|r_{1,2}|t \ll 1$  поток атомов водорода нарастает линейно со временем

$$I(t) = \sigma_e j_e S_i L_{\text{ex}}v_H^v n_0 t.$$

Скорость неравновесной десорбции  $L_{\text{ex}}v_H^v$  зависит от уровня возбуждения  $j_e$ , поэтому в целом зависимость  $I$  от  $j_e$  является нелинейной, начиная с „малых“  $t$ .

При  $t\left(\frac{1}{\tau_{\text{rel}}} + \frac{1}{\tau}\right) \gg 1$  спад  $I(t)$  происходит по экспоненциальной кривой

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e n_0 v_H^v}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{rel}}}} L_{\text{ex}}S e^{-\frac{Sv_0}{V}t}.$$

Если выход атомов Н в возбуждаемую область — диффузионный процесс с законом изменения  $n_H = n_H(t)$ , то получаем

$$I(t) = \frac{\sigma_e j_e v_H^v}{\frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_{\text{rel}}}} L_{\text{ex}}S n_H(t).$$

Если атомы водорода в объеме металла достаточно жестко фиксированы, то изменение  $n_H(t)$  определяется диффузионными процессами

$$n_H(t) \simeq n(0) \exp\left(\frac{t}{\tau_0}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}},$$

где  $\tau_D$  — среднее время диффузионных скачков в водородной подсистеме  $\tau_D = L_D^2/D$ ;  $L_D$  — длина диффузионного скачка;  $D$  — коэффициент диффузии.

При малой глубине возбуждения ( $L < L_D^v$ ) выход водорода из массивного образца имеет в основном равновесный характер ( $\tau_D = D/v_D^2$ ):

$$n(t) = n_0 e^{\frac{t}{\tau_D}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}.$$

Если возбуждается тонкий образец ( $v_D^{\text{eff}}d/2D^{\text{eff}} \ll 1$ ), то выход водорода на поверхность является неравновесным:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{2v^{\text{eff}}}{d}t\right).$$

Кинетические зависимости выхода водорода на поверхность позволяют найти поток десорбирующихся молекул водорода под действием облучения.

В случае тонкого образца, возбуждаемого практически по всей глубине, получаем:

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right),$$

где

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{2v_D^{\text{eff}}}{d}.$$

Плотность потока десорбирующих молекул  $H_2$  при облучении насыщенного водородом образца получается при этом в следующем виде:

$$I = (v'_3 N_2 + \Gamma_4 N_2^v) = \left( v'_3 \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) N_2(t),$$

где  $\Gamma_2$  — скорость колебательного возбуждения излучением адсорбированных на поверхности молекул  $H_2$ ,  $\Gamma_3$  — скорость релаксации возбужденных молекул водорода,  $\Gamma_4$  — скорость неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул водорода,  $N_2(t)$  — концентрация адсорбированных молекул

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{\text{eff}}}{\frac{1}{\tau_2} - \frac{1}{\tau_1}} \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right].$$

При  $t/\tau, t/\tau_1 \ll 1$  плотность потока линейно нарастает со временем

$$I(t) = \left( v'_3 \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) n_0 v_D^{\text{eff}} t$$

и имеет максимум в момент времени

$$t_{\text{max}} = \frac{\tau_1 \tau_2}{\tau_2 - \tau_1} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

Для массивного образца ( $d \gg 2D/v_D^v$ ) изменение концентрации молекул на поверхности в условиях возбуждения имеет вид

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = v_d^{\text{eff}} n_0 e^{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}}} - \frac{1}{\tau_2} N_2(t).$$

Решение этого уравнения получено с использованием преобразования Лапласа

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{\text{eff}}}{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}} + \frac{1}{\tau_2}} \left[ e^{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}}} - i \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_D^{\text{eff}}}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \operatorname{erfc} \left( i \sqrt{\frac{t}{\tau_2}} \right) - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right].$$

При „малых“  $t$  ( $t/\tau_D^{\text{eff}} \ll 1, 1/\tau_2 \ll 1$ ) получаем

$$I(t) = \left( v'_3 + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) n_0 v_D^{\text{eff}} \left( 1 - \frac{5}{3} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{eff}}}} \right) t.$$

Таким образом, нарастание интенсивности определяется неравновесным выходом и десорбцией молекул, но тормозится диффузионным истощением приповерхностного слоя образца.

При „больших“  $t$  ( $t/\tau_2 \gg 1, t/\tau_D^{\text{eff}} \gg 1$ ) десорбция молекул лимитируется процессом диффузии

$$I(t) = n_0 \sqrt{\frac{D^{\text{eff}}}{4\pi t}}.$$

Аппроксимация экспериментальных кривых расчетными позволяет определить параметры процессов неравновесной диффузии и выхода водорода из металлов. Применив метод Рунге–Кутты второго порядка в модели случайных блужданий атомов, вычислим основные параметры десорбции водорода. Необходимые для расчетов параметры взяты из работ [1,4,9,10]. Так, для палладия при токе электронного пучка  $20 \mu\text{A}$  и температуре образца  $40^\circ\text{C}$  вычисления дают:

$$(\tau_D^{\text{eff}})^{-1} \approx 6.3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} \approx 0.1 \text{s}^{-1}.$$

Аппроксимирующая кривая (сплошная — расчет, точки — эксперимент) показана кривой  $I$  на рис. 4. Отношение коэффициентов диффузии в палладии при наличии и в отсутствие возбуждения электронным пучком равно  $(D^{\text{eff}}/D) \approx 1.4$ . Данное отношение соответствует ускоренному диффузионному выходу дейтерия с поверхности Pd. В приповерхностной области соответственно достигнуты большие концентрации дейтерия, что увеличивает частоту локальных колебаний  $\omega \propto \sqrt{n_D}$  и  $D^{\text{eff}}$ .

Экспериментально у Pd–H, D при длительном газовойделении плотность потока  $H_2$  убывает как  $\propto t^{-1/2}$ , что характерно для „массивных“ образцов ( $d > L_D^v$ ).

Подобные кинетические зависимости  $\propto t^{-1/2}$  на убывающем участке  $I(t)$  характерны для нержавеющей стали. Кинетические кривые газовойделения  $H_2$  у нержавеющей стали характеризуются следующими параметрами (рис. 1)

$$50 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} = 10^{-2} \text{s}^{-1};$$

$$100 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} = 5.1 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1};$$

$$150 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} = 7.3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}.$$

Для ниобия (рис. 2):

$$50 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} \leq 1.5 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1};$$

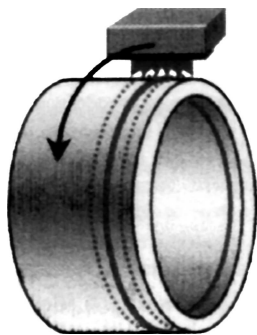
$$100 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} = 8 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1};$$

$$150 \mu\text{A} : \quad (\tau_D^{\text{eff}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}, \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}.$$

Скорости эффективной диффузии  $(\tau_D^{\text{eff}})^{-1}$  и неравновесной десорбции  $\tau_2^{-1}$  нарастают нелинейно с увеличением плотности тока пучка электронов.

Таким образом, подобрав параметры электронного облучения и его длительность, и используя градуировочные кривые, можно осуществлять технологические процессы, связанные, например, с удалением водорода из металлов.

На рис. 8 приведена схема технологического удаления водорода из изделия (нержавеющая сталь) при облучении электронным пучком. Режим удаления регулируется параметрами облучения (рис. 1), а остаточное содержание водорода — посредством градуировочного графика. К настоящему времени актуально формирование субмикроструктурной структуры металлов [11], включающее обратное легирование водородом. Этот процесс



**Рис. 8.** Схема удаления водорода из изделия при облучении электронным пучком.

должен протекать при низкой температуре ( $350^{\circ}\text{C}$ ). „Холодное“ удаление водорода из титана при облучении электронами позволяет получать изделия из титана и его сплавов с субмикроструктурной структурой. Это связано с тем, что температурное удаление водорода [1] сопровождается укрупнением зерен металлов, что снижает пластичность материала.

## Заключение

Диффузия водорода и дейтерия со скоростью, заметно превосходящей скорость термически равновесной диффузии H, D в металлах, может протекать при наличии долгоживущих, в масштабе времен однофононной и электронной релаксаций, колебательно-возбужденной H, D-подсистемы в металлах. Возбужденная водородная подсистема металлов стимулирует процесс диффузии не энергией тепловых флуктуаций  $kT$ , а избыточной энергией неравновесных колебаний  $\hbar\omega_{\text{H}}$  в водородной подсистеме металлов, подпитываемой внешним ионизирующим излучением. В этом случае эффективные коэффициент и скорость диффузии  $D_0 \exp(-E_{\text{акт}}/\hbar\omega_{\text{H}})$ ,  $D_{\text{H}}/kT$  могут заметно превосходить их равновесные значения  $D_0 \exp(-E_{\text{акт}}/kT)$ .

Энергия неравновесных колебаний зависит от  $n_{\text{H}}$  — концентрация атомов водорода в металле и равна  $\hbar\omega_{\text{H}} = \hbar e \sqrt{n_{\text{H}}/m_p \epsilon_0}$ . В модели плазменных колебаний изотопов водорода в металле напрямую проявляются коллективные свойства внутренней водородной атмосферы. Отношения равновесного и эффективного неравновесного коэффициентов диффузии равны ( $D_{\text{H}}^{\text{эф}}/D > 1.4$  для H в Pd). Рост частоты плазменных колебаний с увеличением концентрации введенного водорода объясняет нелинейные эффекты в зависимости плотности радиационно-стимулированного потока изотопов водорода из металлов от концентрации введенного водорода.

Нелинейность в зависимости плотности потока водорода из металлов от тока электронного пучка объясняется, в рамках приведенной модели, увеличением скорости выхода атомов водорода на поверхность и стимуляцией излучением десорбции молекул водорода с поверхности.

Более ярко выраженные эффекты стимуляции неравновесного выхода протонов водорода из металлов под действием электронов могут быть объяснены снижением потенциального барьера на пути выхода водорода из металла в вакуум. Это снижение эффективно под действием пучка электронов, поскольку ускоренные электроны способны нейтрализовать ионы  $\text{H}^+$ ,  $\text{D}^+$  выходящие из объема на поверхность и при ударе H, D электроном с энергией в несколько десятков килоэлектрон-вольт атомы и молекулы водорода получают достаточно энергии для ухода с поверхности в вакуум. Сопоставимую для простого кинетического выбивания массу фотоны приобретают лишь при энергии  $\simeq 500 \text{ keV}$ . В этом случае проникаемость материалов для излучения столь велика, что возбуждение водородной атмосферы становится вновь малоэффективным.

Таким образом, поглощение энергии внешнего воздействия и соответственно выход из наводороженных стали, ниобия, палладия зависит от микрофизических параметров элементов системы, от ее структуры (наличие и величины слоя окисла металла), положения слоя окисла в структуре; энергии, плотности тока электронного пучка, концентрация введенного водорода и времени экспозиции.

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фекля. М.: Мир, 1981. 432 с.
- [2] Нечаев Ю.С. // УФН. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251–1261; 2006. Т. 176. № 6. С. 581–610; 2008. Т. 178. № 7. С. 709–726.
- [3] Овчинников В.В. // УФН. 2008. Т. 178. № 9. С. 991–1001.
- [4] Prognimak A.M. // J. Hydrogen Energy. 1995. Vol. 20. N 6. P. 449–453.
- [5] Elias R.J., Corso H.L., Gervasoni J.L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27. P. 91–97.
- [6] Evard E.A., Gabis I.E., Voyt A.P. // J. Alloys Compounds. 2005. Vol. 404–406. P. 335–338.
- [7] Heller E.M.B., Vredanberg A.M., Boerma D.O. // Appl. Surface Sci. 2006. Vol. 253. P. 771–777.
- [8] Tyurin Yu., Chernov I.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 57. P. 829–837.
- [9] Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // Физ. ХОМ. 1998. № 2. С. 9–13.
- [10] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. С. 10.
- [11] Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы: получение, структура, свойства. М.: Наука, 1999. 238 с.