

03;05;11;12

Водородопроницаемость аморфного и рекристаллизованного сплавов на основе железа

© Е.А. Евард,¹ Н.И. Сидоров,² И.Е. Габис¹¹ Научно-исследовательский институт физики, Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Санкт-Петербург, Россия² Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

(Поступило в Редакцию 12 марта 1999 г.)

Исследована водородопроницаемость аморфного и рекристаллизованного Fe сплавов. Установлено, что поверхностные слои обоих образцов обогащены металлоидами, препятствующими проникновению водорода из молекулярной и атомарной фазы. Кинетика кривых установления потока при облучении ионами в аморфном сплаве указывает на процессы обратимого захвата. Проникающий поток демонстрирует аррениусовскую зависимость от температуры в случае рекристаллизованных образцов и немонотонную зависимость от температуры в случае аморфных. Предложена модель проникновения водорода, учитывающая реэмиссионный и диффузионный процессы, и получены оценки энергий активации термодесорбции и диффузии.

Аморфные сплавы отличаются от классических металлов отсутствием упорядоченной кристаллической решетки, что должно приводить к особенностям диффузии примесей внедрения. К сожалению, количество опубликованных данных о диффузии в аморфных материалах невелико из-за значительных экспериментальных трудностей, связанных с необходимостью проведения измерений в узком температурном интервале (см., например, [1–3]).

Эксперимент

В настоящей работе была исследована водородопроницаемость мембраны из аморфного и рекристаллизованного сплавов на основе железа (Fe-77.3 Ni-1.1 Si-7.7 B-13.6 C-0.2 P-0.009) толщиной 25 μm . Предварительная дегазация образца в вакууме проводилась при температуре 300°C. Длительный отжиг при большей температуре приводит к образованию поликристаллической структуры с характерным размером зерна 1 μm .

Для определения параметров диффузии использовался метод установления стационарного потока. Напуск молекулярного водорода на входную сторону дегазированного образца при максимальных допустимых значениях температуры (300°C для аморфного и 400°C для рекристаллизованного) не приводил к заметному росту выходного потока: при давлении водорода 10 Torr поток составил $3.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Известно, что у атомов водорода коэффициент прилипания на 3–4 порядка выше, чем у молекул [4]. Однако использование диссоциатора (раскаленная вольфрамовая нить на расстоянии 10 mm от образца) в диапазоне давлений 0.1–0.2 Torr также не позволило получить заметный проникающий поток.

Изображения поверхности аморфной ленты во вторичных электронах (увеличение $\times 200$, $\times 800$) показали наличие микровздутий, что связано с процессом захвата воздушных пузырьков во время формирования ленты.

Известно также [5], что сплавы на основе железа, имеющие в своем составе Si и B, имеют тенденцию к обогащению этими элементами поверхностных слоев, что может препятствовать адсорбции и проникновению водорода в объем материала.

Для преодоления пассивирующего слоя был использован тлеющий разряд в атмосфере водорода. Ионы водорода, образующиеся в тлеющем разряде, легко проникают в объем образца [4]. При этом нами наблюдался заметный проникающий поток. Все исследования проводились при входном давлении водорода 2 Torr, при котором разряд наиболее стабилен.

Для аморфного и рекристаллизованного образцов были определены зависимости установившегося (стационарного) потока от температуры. Результаты измерений приведены на рис. 1. Видно, что при увеличении температуры в аморфном материале поток возрастает, достигая максимального значения $3.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ при

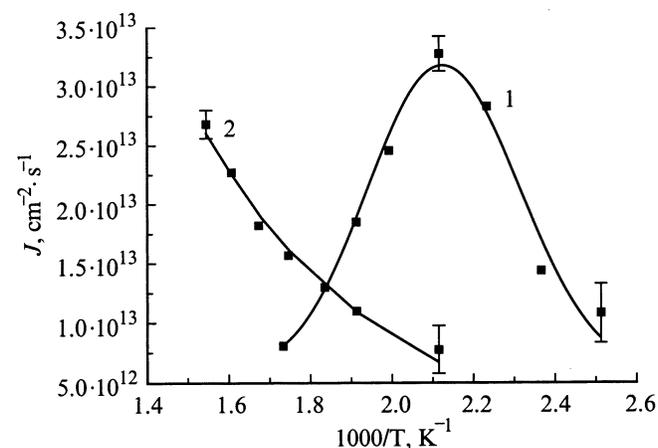


Рис. 1. Зависимость проникающего потока от обратной температуры: 1 — аморфный образец, 2 — рекристаллизованный образец.

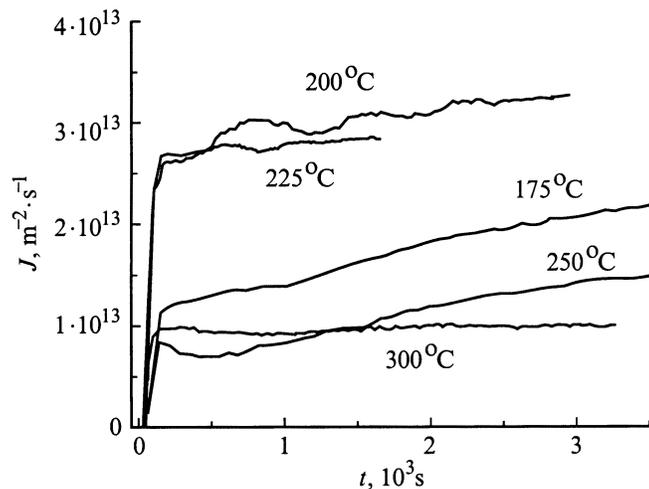


Рис. 2. Кинетика установления проникающего потока в аморфном Fe сплаве.

200°C, и при дальнейшем нагреве демонстрирует аномальный спад. Рекристаллизованный образец подчиняется классической аррениусовской зависимости с энергией активации 17.9 kJ/mol и максимальным значением потока $2.7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ при 375°C.

Установление стационарного потока в образцах протекает по-разному. В обоих случаях во всем диапазоне исследуемых температур проявляется быстрая фаза с характерными временами установления порядка 30–60 с. Для аморфной мембраны после быстрой фазы (рис. 2) при температурах от 125 до 225°C наблюдается очень медленный рост выходного потока со временем установления порядка 6000 с. Повышение температуры приводит к исчезновению медленной составляющей проникающего потока и его общему уменьшению.

Обсуждение результатов

Затянутый выход потока на стационарное значение связан, вероятнее всего, с обратимым захватом диффузанта [6], при этом вероятность высвобождения водорода из ловушек с ростом температуры растет быстрее, чем вероятность захвата. Действительно, с ростом температуры наблюдается увеличение медленной компоненты вплоть до 200°C, после чего начинается ее спад; именно такое поведение характерно для ловушек с энергиями активации высвобождения и захвата $E_{\text{rel}} > E_{\text{trap}}$.

Снижение величины проникающего потока в аморфном образце с ростом температуры от 200 до 300°C можно объяснить поверхностными процессами при ионном облучении. Поглощение относительно низкоэнергетических ($\sim 200 \text{ eV}$) ионов водорода происходит на расстоянии 30...70 Å от поверхности [7]. Поскольку проникающий поток на три порядка величины меньше падающего на входную поверхность ($v_f \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), то баланс потоков записывается как $v_f = v_m + v_r$, где

$v_r = v_f \cdot C_1/C_{\text{max}}$ и $v_m = b_1 \exp(-E_1/RT) \cdot C_1$ — потоки ионно-индуцированной ремиссии и термодесорбции на входной стороне, C_1 — концентрация водорода в ненарушенной структуре сплава возле входной поверхности, b_1 — предэкспоненциальный множитель. Максимально достижимая концентрация в приповерхностном слое C_{max} при 300 К (когда термодесорбция незначительна) оценивается как 10^{18} at/cm^3 [8,9]. Считая, что концентрация C_2 на выходной стороне много меньше C_1 , для стационарного проникающего потока получим выражение вида $J = A \exp(-E_d/RT)/(1+B \exp(-E_1/RT))$, где E_d — энергия активации диффузии. В уравнение не входят параметры взаимодействия водорода с ловушками, так как в стационарном состоянии захват и высвобождение диффузанта идут с одинаковыми скоростями и не влияют на величину установившегося потока. Результаты приближения приведены на рис. 1 сплошными кривыми. Достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными дают значения энергий $E_d^{\text{am}} = 40.8$ и $E_l^{\text{am}} = 86.7 \text{ kJ/mol}$ для аморфного и $E_d^{\text{cr}} = 71.2$ и 51.7 kJ/mol для кристаллического образцов. Использование при вычислениях параметра C_{max} не оказывает никакого влияния на энергии активации, а только на предэкспоненты.

Таким образом, поверхностные процессы и соотношения величин E_d и E_l определяют температурную зависимость стационарного потока. В случае аморфного сплава концентрация C_1 , согласно расчетам, имеет значение C_{max} до температуры $\sim 170^\circ\text{C}$ и скорость проникновения определяется диффузией, поток при этом растет. С дальнейшим повышением температуры концентрация C_1 экспоненциально падает и соотношение $E_d < E_l$ ведет к уменьшению потока. Для рекристаллизованного сплава входная концентрация во всем диапазоне температур спадает, а соотношение $E_d > E_l$ приводит к классической аррениусовской зависимости $J \sim \exp(-E_a/RT)$, где $E_a = E_d - E_l \sim 19.6 \text{ kJ/mol}$ по нашим расчетам, что близко к $E_a = 17.9 \text{ kJ/mol}$, определенной экспериментально.

Различие энергий активации диффузии связано, несомненно, со структурой образцов. Наличие избыточного свободного объема в аморфном сплаве обеспечивает меньшие энергетические затраты при перескоках атома водорода из одного междоузлия в другое; кроме того, часть междоузлий может не иметь правильной формы полостей Бернала [2], а быть деформированными. Энергия активации термодесорбции в рекристаллизованном сплаве меньше, чем в аморфном $E_l^{\text{cr}} < E_l^{\text{am}}$, что можно объяснить перестройкой поверхности и изменением влияния пассивирующего слоя на десорбцию водорода. Однако для детального определения процессов проникновения водорода необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Интеграция", проект № 326.25.

Список литературы

- [1] *Kirchheim R., Summer F., Schluckebier G.* // Acta Met. 1982. Vol. 30. P. 1959–1975.
- [2] *Манохин А.И.* Аморфные сплавы. М.: Metallurgy, 1984. 256 с.
- [3] *Hubburd J.B., Nguyen T., Bentz D.* // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. P. 3177–3182.
- [4] *Лившиц А.И.* // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 1. С. 328–335.
- [5] *Немошкаленко В.В.* Аморфные металлические сплавы. Киев: Наукова думка, 1987. 298 с.
- [6] *Herst D.G.* // CRRP-1124. Atomic Energy of Canada. Balk River, 1962. P. 129–137.
- [7] *Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U.L.* The Stopping and Range of Ions in Solids. Pergamon Press, 1985.
- [8] *Грашин С.А., Соколов Ю.А., Городецкий А.Е.* и др. // Препринт ИАЭ. М., 1982. № 3622/7. 25 с.
- [9] *Sokolov Yu.A., Gorodetsky A.E., Grashin S.A.* // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 125. P. 25–31.