

03;05;10;12

## Масс-спектрометрическое исследование диффузии и растворимости гелия в палладии с субмикроструктурной структурой

© А.Н. Жиганов,<sup>1</sup> А.Я. Купряжкин,<sup>1</sup> Р.Р. Мулюков,<sup>2</sup> И.Х. Биткулов<sup>2</sup><sup>1</sup> Уральский государственный технический университет — УПИ,  
620062 Екатеринбург, Россия<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
450001 Уфа, Россия  
e-mail: kupr@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 9 апреля 2002 г.)

Методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенных в газовой фазе образцов палладия с субмикроструктурной структурой измерены коэффициенты диффузии  $D_{\text{eff}}$  и растворимости  $C_{\text{eff}}$  гелия в интервале  $P = 0-3$  МПа и  $T = 293-508$  К. Зарегистрирован выход зависимости  $C_{\text{eff}}$  от давления на „плато“ при повышении давления. Зависимости коэффициента диффузии и растворимости гелия от температуры при малых давлениях насыщения состоят из высокотемпературных 400–508 К (1) и низкотемпературных 293–400 К (2) участков, описываемых соответствующими экспонентами  $D_{1,2} = D_0 \exp(-E_{1,2}^D/kT)$ ,  $C_{1,2} = C_0 \exp(-E_{1,2}^P/kT)$  с энергиями активации диффузии  $E_2^D = 0.0036 \pm 0.0015$  эВ на низкотемпературном участке и  $E_1^D = 0.33 \pm 0.03$  эВ на высокотемпературном и энергиями растворения  $E_2^P = -0.025 \pm 0.008$  эВ и  $E_1^P = 0.086 \pm 0.008$  эВ соответственно. Обсуждаются механизмы диффузии и растворения гелия.

### Введение

Исследование взаимодействия гелия с металлами обусловлено, как правило, проблемами гелиевого охрупчивания реакторных материалов (см., например, [1]), Большая часть работ такого рода посвящена изучению взаимодействия гелия с собственными и радиационными дефектами в металлах и базируется на методике изучения процесса выделения гелия при линейном разогреве образцов, предварительно насыщенных гелием в процессе облучения нейтронами,  $\alpha$ -частицами, или при насыщении тритием. Указанные методики, как правило, отвечают неравновесным условиям насыщения образцов гелием (концентрация гелия выше равновесной) и неравновесным (отжиг дефектов) условиям измерения, что в большинстве случаев не позволяет получить значения коэффициентов переноса гелия в металле, соответствующих конкретному механизму диффузии и растворимости.

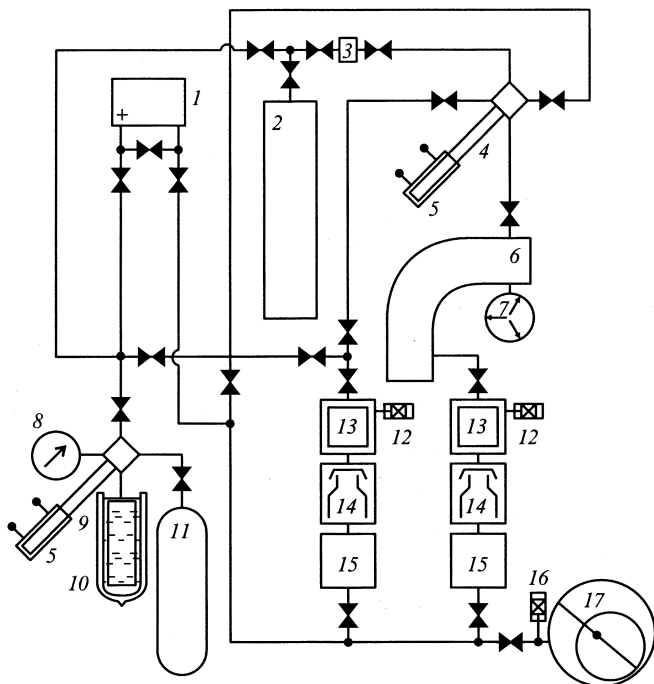
Представляет интерес разработка дополнительных методик измерения для проведения исследований по получению коэффициентов диффузии и растворимости гелия в поликристаллах металлов. В настоящей работе такое исследование проведено при низких температурах на образцах палладия с субмикроструктурной структурой, являющегося, в частности, одним из основных компонентов мембран, используемых для разделения изотопов водорода и отделения их от гелия. Самостоятельный интерес при этом представляет исследование характеристик металлов с такой структурой.

### Экспериментальная установка и методика измерений

В настоящей работе для исследования диффузии и растворимости был выбран образец из палладия чистотой 99.99%, субмикроструктурная структура в котором получена с помощью больших пластических деформаций до истинной логарифмической степени  $e = 7$  методом кручения под квазигидростатическим давлением на установке типа наковальни Бриджмена [2].

Исследования микроструктуры проводили с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2000EX. Как следует из электронно-микроскопических исследований в результате интенсивной пластической деформации образцы приобретают сильнодиспергированную, насыщенную дислокациями структуру со средним размером зерен 150 нм. Плотность решеточных дислокаций  $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Образец имел форму пластинки толщиной  $h = (6.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ см}$ , общей геометрической площадью поверхности  $2S = 2.5 \pm 0.1 \text{ см}^2$  и массой  $m = 90.9 \pm 0.1 \text{ мг}$ .

Экспериментальные исследования растворимости и диффузии гелия в палладии проводили методом термодесорбции гелия [3] из предварительно насыщенного при заданных температуре насыщения  $T$  и давлении насыщения  $P$  в гелиевой атмосфере образца (рис. 1). Методика эксперимента заключалась в следующем. Образец помещали в камеру насыщения (рис. 1, 9), которую откачивали до высокого вакуума ( $< 10^{-6} \text{ Па}$ ) при помощи диффузионного насоса с азотной ловушкой



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 — оптический манометр; 2 — калиброванный объем  $V_2$ ; 3 — калиброванный объем  $V_1$ ; 4 — измерительная камера; 5 — печи нагрева камер; 6 — масс-спектрометр МИ-1201Б; 7 — геттерный насос; 8 — пружинный манометр; 9 — камера насыщения; 10 — камера для подъема давления с сосудом Дьюара; 11 — баллон с газом; 12 — магнитоионизационный датчик давления (МИД); 13 — азотная ловушка; 14 — диффузионный насос; 15 — форвакуумный баллон; 16 — манометрический термопарный преобразователь (ПМТ-4М); 17 — форвакуумный насос.

(рис. 1, 13, 14), затем в камеру напускали гелий до давления  $P$ , контролируемого по манометру (рис. 1, 8) с погрешностью до 0.05 МПа, камеру нагревали печью (рис. 1, 5) до температуры  $T$ , которую поддерживали постоянной с погрешностью 0.1 К. В данной установке предусмотрена возможность насыщения образца при высоких давлениях, когда за счет охлаждения жидким азотом объема (рис. 1, 10) и его последующего нагрева до температуры, большей или равной комнатной, можно поднять давления в камере насыщения до 40 МПа при давлении гелия в баллоне (рис. 1, 11)  $\sim 10$  МПа.

После выдержки образца в камере насыщения при данных условиях в течение времени, необходимого для насыщения, проводили закалку образца с гелием резким охлаждением до комнатной температуры и его перегрузку из камеры насыщения в измерительную камеру (рис. 1, 4). Время насыщения определяли экспериментально. После перегрузки образца измерительную камеру откачивали до высокого вакуума ( $< 10^{-6}$  Па), нагревали до той же температуры  $T$  и проводили измерения десорбции гелия из образца. Как показали проведенные расчеты, потери гелия из образца за время его закали,

перегрузки и разогрева до рабочей температуры пренебрежимо малы.

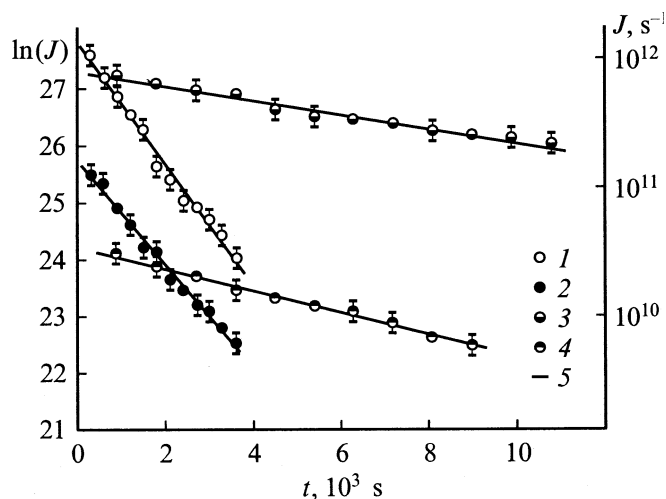
Кинетику выделения гелия из образца регистрировали при помощи масс-спектрометра МИ-1201 Б, работающего в квазистатическом по гелию режиме откачки с регистрацией ионов на ВЭУ [4] при давлении в измерительной системе не хуже  $10^{-6}$  Па. При измерении десорбции гелия из образца порции газа из измерительной камеры перепускали через равные промежутки времени для регистрации в объем масс-анализатора (рис. 1, 6), после чего проводили откачку измеренной порции газа. Измерение гелиевого фона в ячейке дегазации производили до и после десорбционного эксперимента.

Калибровку измерительной системы проводили методом двойного расширения известного количества газа, заключаемого в калиброванный объем  $V_1$  (рис. 1, 3), давление в котором измеряли при помощи оптического манометра с пределами шкалы 0–1 Торр (рис. 1, 1) [4].

Для обработки десорбционных кривых использовали решение второго уравнения Фика для образца в форме бесконечной пластины толщиной  $h$  для дегазации в вакуум (нулевые граничные условия) с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{\text{eff}}$  и эффективной растворимостью  $S_{\text{eff}}$ . Обработку зависимости полного десорбционного потока гелия от времени дегазации  $t$  проводили по соотношению

$$J(t) = \frac{8SC_{\text{eff}}D_{\text{eff}}}{h} \sum_{k=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\pi^2(2k+1)^2D_{\text{eff}}}{h^2}t\right). \quad (1)$$

Для исключения влияния отжига при высокотемпературных экспериментах на результаты измерений производили контрольные повторные измерения при низких температурах. Коэффициент диффузии и растворимость определяли как при повышении температуры, так и при ее понижении.



**Рис. 2.** Характерные зависимости десорбционного потока гелия из образца от времени десорбции. 1 —  $T = 508$  К,  $P = 25$  МПа; 2 —  $T = 508$  К,  $P = 2$  МПа; 3 —  $T = 293$  К,  $P = 25$  МПа; 4 —  $T = 293$  К,  $P = 2$  МПа; 5 — аппроксимация.

На рис. 2 приведены характерные экспериментальные данные для предельных значений температур и давлений насыщения образца гелием. Во всем исследованном диапазоне давлений и температур зависимости логарифма потока от времени в пределах погрешности описываются прямыми линиями, что соответствует решению (1) при больших временах десорбции  $t > h^2/(\pi^2 D_{\text{eff}})$ , указывает на реализацию в эксперименте одного механизма переноса гелия с эффективными параметрами  $C_{\text{eff}}, D_{\text{eff}}$  и позволяет определять коэффициент диффузии из угла наклона прямых  $\ln(J) = f(t)$ . Погрешность определения коэффициента  $D_{\text{eff}} \leq 7\%$ .

Растворимость гелия в палладии вычисляли по полной дегазации образца. Погрешность определения растворимости составила менее 10%.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные зависимости растворимости гелия в образцах палладия от давления насыщения для трех из семи полученных изотерм (для удобства представления результатов) приведены на рис. 3. Как следует из результатов измерений, при всех температурах зависимость  $C_{\text{eff}} = f(P)$  описывается кривыми с выходом на „плато“, соответствующим соотношению типа [4]

$$C_{\text{eff}}(P) = \frac{C^* \Gamma P}{1 + \Gamma P}, \quad (2)$$

где  $C^*$  — концентрация насыщаемых позиций;  $\Gamma$  — величина, слабо зависящая от давления.

Значение  $C^* = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  одинаково для всех исследованных температур. Повышение температуры приводит к уменьшению длины „плато“ и сдвигу начала последующего после „плато“ роста растворимости в область малых давлений насыщения.

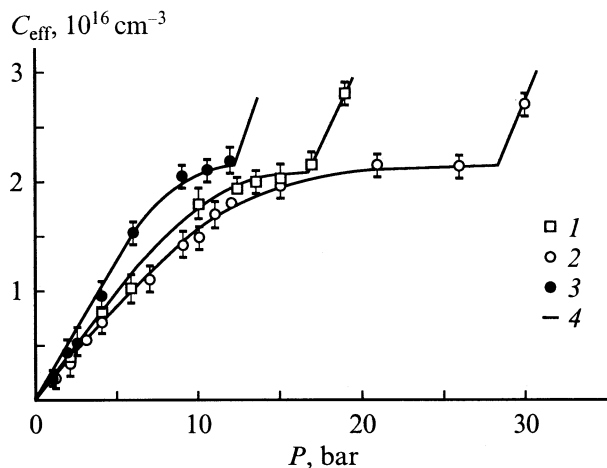


Рис. 3. Зависимости растворимости гелия в образце от давления насыщения для различных температур насыщения.  $T$ , К: 1 — 387, 2 — 433, 3 — 508, 4 — аппроксимация.

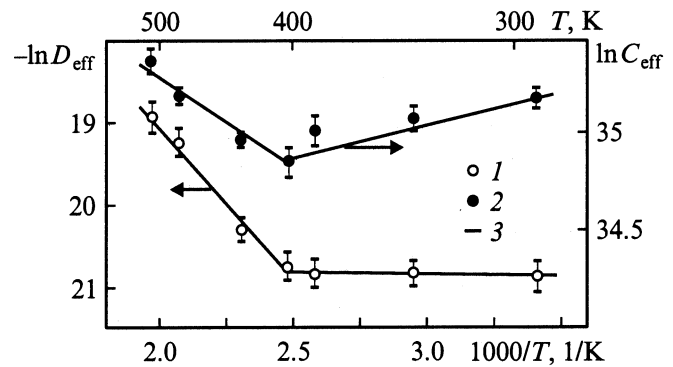


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициентов диффузии и растворимости при малом заполнении ловушек. 1 —  $D_{\text{eff}}$  ( $P = 0.1\text{--}0.25 \text{ МПа}$ ); 2 —  $C_{\text{eff}}$  ( $P = 0.1 \text{ МПа}$ ); 3 — аппроксимация.

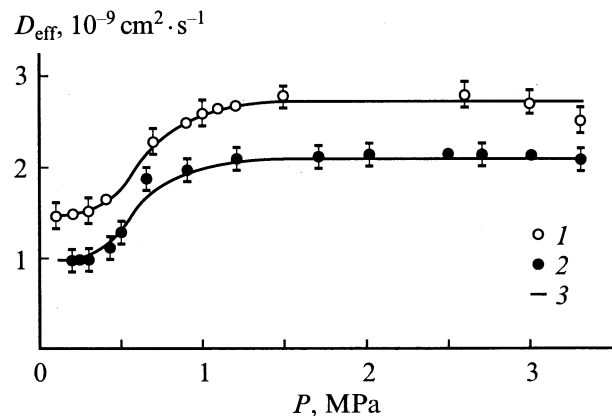


Рис. 5. Зависимость коэффициентов диффузии гелия в образце от давления насыщения.  $T$ , К: 1 — 403, 2 — 433, 3 — аппроксимация.

На температурных зависимостях коэффициентов диффузии и растворимости гелия (рис. 4), соответствующих малым давлениям насыщения  $P = 10^3\text{--}10^5 \text{ Па}$  (малым заполнением насыщаемых позиций), достоверно выделяются две температурные области: низкотемпературная (293–400 К) и высокотемпературная (400–508 К), в каждой из которых коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$  и растворимость  $C_{\text{eff}}$  описываются экспоненциальными зависимостями

$$\begin{aligned} D_{\text{eff}1,2} &= D_{\text{eff}0} \exp(-E_{1,2}^D/kT), \\ C_{\text{eff}1,2} &= C_{\text{eff}0} \exp(-E_{1,2}^P/kT). \end{aligned} \quad (3)$$

Соответствующие значения предэкспоненциальных множителей  $D_{\text{eff}0}, C_{\text{eff}0}$  и энергий активации диффузии и растворимости  $E_{1,2}^P, E_{1,2}^D$  приведены в таблице.

На рис. 5 приведены характерные кривые  $D_{\text{eff}} = f(P)$  для двух температур ( $T = 403 \text{ К}$ ,  $T = 433 \text{ К}$ ), на которых достоверно выделяются три характерных участка: участок малых давлений, где коэффициенты диффузии гелия в пределах погрешностей эксперимента не зависят

Значения параметров диффузии и растворимости гелия в границах зерен Pd с субмикроструктурной структурой

№	$\Delta T$ , К	$D_{\text{эфф}}$ , $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$E^D$ , eV	$C_{\text{эфф}}$ , $\text{cm}^{-3}/(10^5 \text{ Pa})$	$E^P$ , eV
1	293–400	$(0.98_{-0.09}^{+1.1}) \cdot 10^{-9}$	$0.0036 \pm 0.0015$	$(0.7_{-0.2}^{+0.31}) \cdot 10^{15}$	$-0.025 \pm 0.008$
2	400–508	$(1.1_{-0.5}^{+0.9}) \cdot 10^{-5}$	$0.33 \pm 0.03$	$(1.5_{-0.3}^{+0.41}) \cdot 10^{16}$	$0.086 \pm 0.008$

от давления насыщения (степени заполнения насыщаемых позиций); переходный участок средних давлений, на котором  $D_{\text{эфф}}$  растет с ростом давления; участок „плато“, где  $D_{\text{эфф}}$  вновь постоянно и не зависит от давления насыщения.

По данным исследований образцов палладия, полученных таким способом, а также методами электрон-позитронной аннигиляции [5] и магнитной восприимчивости [6], последние имеют достаточно высокую по сравнению с обычным поликристаллом концентрацию вакансий и их скоплений (6–12 вакансий [5]). Отжиг образцов при температуре 473 К [6] приводит к увеличению размера зерен почти в два раза, причем концентрация скоплений вакансий по данным [5] уменьшается до пределов чувствительности метода после данной температуры, а концентрация вакансий, по данным [6] не должна изменяться до температуры  $\sim 823$  К.

По результатам наших измерений значения  $D_{\text{эфф}}$ ,  $C_{\text{эфф}}$  не зависят от отжига образцов при температурах вплоть до 508 К и соответственно от размера зерна. При этом положение „плато“ на зависимости  $C_{\text{эфф}} = f(P)$ , определяющее концентрации насыщаемых позиций, одинаково для всех температур. Следовательно, регистрируемый в эксперименте перенос атомов гелия является преимущественно зернограничным. Поскольку концентрация насыщаемых гелием позиций  $C^*$  (3) (рис. 3) не зависит от температуры, то такими позициями в образцах палладия с субмикроструктурной структурой могут быть вакансии и вакансионные скопления на границе зерна, полученные в процессе деформации образца и не отжигающиеся при низких температурах.

При низких температурах заполняются дефекты с низкой энергией растворения. Такими дефектами в исследуемом образце могут являться оставшиеся неотожженными скопления вакансий, находящихся на границе зерна с энергией растворения гелия в них  $E_1^P = -0.025 \pm 0.008$  eV, сравнимой с энергией адсорбции гелия на поверхности твердых тел [7]. Гелий при этих же температурах диффундирует по границам зерен с энергией активации диффузии  $E_1^D = 0.0036 \pm 0.0015$  eV. При повышении температуры начинает преобладать растворимость гелия с энергией растворения  $E_2^P = 0.086 \pm 0.008$  eV в более простых дефектах, в том числе и в вакансиях, энергии растворения в которых выше, но число которых больше. Диффузия при этом происходит еще и по этим дефектам с энергией активации диффузии  $E_2^D = 0.33 \pm 0.03$  eV.

Зарегистрированное повышение  $D_{\text{эфф}}$  с ростом давления насыщения может быть объяснено увеличением числа более подвижных комплексов He–дивакансия или He–He, а также „сглаживанием“ потенциального рельефа для диффундирующего в образце гелия за счет заполнения „ловушек“ гелием.

Уточнение механизмов диффузии и растворимости гелия в поликристаллах и выяснение влияния вакансий и вакансионных скоплений на процессы переноса атомов гелия в поликристаллах требуют дополнительных исследований.

Мулюков Р.Р. и Биткулов И.Х. благодарны РФФИ (грант № 02-01-97924-р2002агидель а) и Комплексной программе РАН „Нанокристаллы и супрамолекулярные системы“ за частичную финансовую поддержку.

## Список литературы

- [1] Залужный А.Г., Суворов А.Л. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 55–60.
- [2] Mulyukov R.R., Starostenkov M.D. // Acta Met. Sinica. 2000. Vol. 13. N 1. P. 301–309.
- [3] Дудоров А.Г., Купряжкин А.Я. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 12. С. 85–89.
- [4] Купряжкин А.Я., Куркин А.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 3003–3007.
- [5] Würschum R., Kübler A. et al. // Ann. de Chim. Sci. des Mat. 1996. Vol. 21. P. 471–482.
- [6] Ремпель А.А., Гусев А.И. и др. // ДАН. 1995. Т. 345. № 3. С. 330–333.
- [7] Межфазовая граница газ–твердое тело / Под ред. Э. Флада. М.: Мир, 1970. 430 с.