

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛЫ

А. А. Писарев, И. В. Цветков, Е. Д. Маренков, С. С. Ярко

Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, РФ
pisarev@plasma.mephi.ru

Рассмотрены основные закономерности проницаемости водорода через металлы и роль трех факторов: диффузии адсорбционно-десорбционных процессов и взаимодействия с дефектами.

Введение

С момента, когда Кайле [1] впервые обнаружил, что водород способен проникать через металл, прошло много лет, но интерес к проницаемости водорода через металлические перегородки не ослабевает. Исследование проницаемости водорода до сих пор представляет интерес для многих инженерных приложений, в том числе в области энергетики. Это и водородная энергетика, и ядерная энергетика, и термоядерная энергетика, и тепловая энергетика. Опубликовано неисчислимое количество экспериментальных и теоретических работ в этой области. В данной статье дано краткое описание элементарных сведений о проницаемости водорода через металлические перегородки, изложенное более подробно в [2], которое дает минимально необходимое представление об этом процессе.

Элементарные процессы

Классическая схема проницаемости, которую предложил много лет назад Ванг [3], состоит из пяти стадий: 1) диссоциация молекул газа и химическая адсорбция атомов на поверхности, 2) переход атомов газа с поверхности под поверхность, то есть абсорбция, 3) транспорт атомов через перегородку с входной стороны к выходной, который в простейшем случае описывается диффузией, 4) переход атомов из под поверхности на поверхность на выходной стороне, 5) рекомбинация атомов на поверхности и десорбция молекул с нее на выходной стороне мембраны. Иллюстрация схемы Ванга показана на рисунке 1. Эта схема крайне примитивизирована для облегчения описания процессов. Кроме классического процесса диссоциативной адсорбции на поверхности, иногда рассматривают процессы прямой абсорбции атомов после диссоциации и прямой рекомбинации атомов из-под поверхности, минуя хемосорбированное состояние, но необходимость введения этих процессов оправдана только при крайне высоких давлениях [4].

В условиях равновесия схема Ванга приводит к известной изотерме Ленгмюра для адсорбции на поверхности и закону Сивертса для абсорбции

в объеме материала $c_s = S p^{1/2}$. Здесь c_s – равновесная концентрация атомов газа в металле, погруженном в молекулярный газ при давлении p , константа S называется растворимостью. Не следует путать ее с константой Сивертса K_S , которая равна обратной величине растворимости (Сивертс записал свой закон как $p^{1/2} = K_S c_s$).

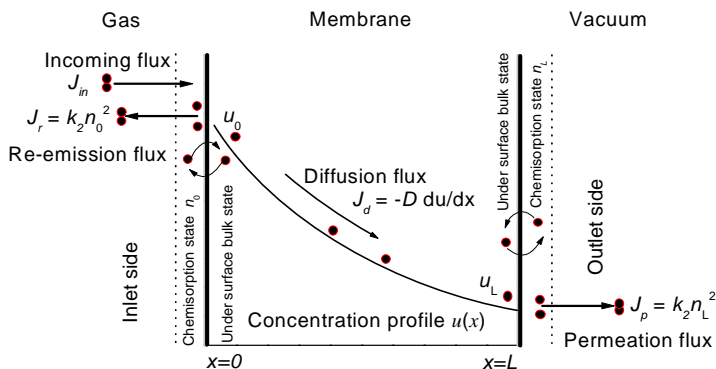


Рис. 1. Иллюстрация схемы Ванга. Показаны потоки: входящий адсорбционный поток, поток ре-эмиссии со входной стороны и проницаемости с выходной стороны, потоки с поверхности под поверхность и обратно на входной и выходной сторонах и диффузионный поток внутри мембраны

В задачах по проницаемости обычно предполагается (если речь не идет о радиационно стимулированных процессах или иных механизмов транспорта частиц), что потоки частиц в значительной степени термически активированы, то есть зависят от величины энергетических барьеров, которые частицам приходится преодолевать для элементарного прыжка, и температуры. На рис. 2 показана в примитивной форме потенциальная диаграмма водорода: слева водород находится в молекулярном виде в газе, справа – в объеме металла, а в промежутке – в адсорбированном состоянии.

Перемещение атомов водорода в кристаллических структурах в самом простом случае рассматривается как случайные прыжки атомом из одного равновесного межузельного положения в другое через некий барьер, называемый энергией активации для диффузии E_d . Концентрация описывается известным уравнением диффузии с начальными и граничными условиями. Большое количество примеров решения уравнений диффузии приведено в классической книге Кранка [5]. Диффузия через перегородки в различных случаях рассмотрена в книге Бокштейна [6].

Совместное математическое описание динамики проницаемости с учетом этих пяти стадий несколько затруднительно в ряде случаев, поэтому позже Али-Хан [7] упростил рассмотрение, введя условие локального равновесия между хемосорбированным состоянием на поверхности и абсорбированным состоянием непосредственно под поверхностью. Это позволило записать скорость десорбции как некий эффективный коэффициент рекомбинации K_{recomb} абсорбированных атомов умноженный на квадрат концентрации c атомов под поверхностью $J_{\text{des}} = k_{\text{rec}} c^2$.

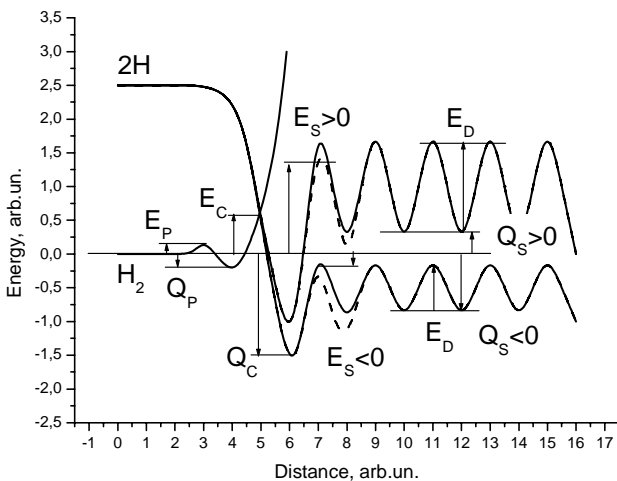


Рис.2. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии атома водорода от расстояния перпендикулярно поверхности металла. Расстояние в произвольных единицах, равное $x = -1$, соответствует газу, $x = 4$ – физсорбированному состоянию молекулы, $x = 5$ – диссоциации молекулы на два атома, $x = 6$ хемосорбированному состоянию атома на поверхности, $x = 8$ – атому водорода в первом слое под поверхностью металла, $x = 14$ – межузельному положению в объеме металла. Показаны энергии активации элементарных переходов между соседними состояниями E и теплоты равновесных состояний Q

Было предложено несколько моделей для вычисления эффективного коэффициента рекомбинации, анализ которых сделан в [8]. Это облегчило написание машинных кодов для расчетов проницаемости для различных применений. Один из часто употребляемых одномерных инженерных кодов ТМАР был написан Лонгхурстом [9].

Стационарная проницаемость через однослойную мембрану

Проницаемость часто описывают в одномерном приближении, поскольку в нем наиболее просто анализировать основные закономерности, которые качественно остаются справедливыми и для более сложных геометрий. В простейшем случае, если нет внешних полей, градиента температуры, неоднородности материала, дефектов и других осложняющих рассмотрение факторов, то проницаемость будет зависеть от растворимости, диффузии и эффектов на поверхности (абсорбции и десорбции). В стационарном случае, когда проницаемость поле некоторого переходного во времени режима достигла максимального уровня, в мембране устанавливается постоянный по глубине градиент концентрации, который вместе с коэффициентом диффузии собственно и определяет величину проникающего потока.

Если записать уравнения баланса потоков на входной и выходной сторонах мембраны с учетом потоков абсорбции, десорбции и диффузии, то

можно получить универсальное уравнение относительно концентрации на выходной стороне, нормированной на концентрацию Сивертса, которое в конечном итоге дает величину проникающего потока, равного потоку десорбции с выходной стороны. В этом уравнении присутствует два безразмерных параметра, называемых транспортными параметрами, которые объединяют все

основные параметры мембраны $W_{1,2} = \frac{k_{r1,2} S \sqrt{pL}}{D}$ и параметр асимметрии мембраны $\gamma = W_2/W_1$ [10, 11]. Здесь k_r – эффективный коэффициент рекомбинации S – растворимость, p – давление газа, L – толщина мембраны, D – коэффициент диффузии.

Если оба транспортных параметра много больше единицы, то скорости процессов на поверхности велики, а скорость диффузии мала. В этом случае проницаемость лимитирована диффузией (diffusion limited regime DLR). Если же хотя бы один транспортный параметр много меньше единицы, то проницаемость лимитирована одной из поверхностей: либо адсорбцией на входной поверхности, либо десорбцией с выходной поверхности. В обоих случаях это две моды режима, лимитированного поверхностью (surface limited regime SLR).

В случае DLR (большие значения W), концентрация на входной стороне равна Сивертсовской концентрации, а на выходной стороне – нулю, как показано на рис. 3. Проникающий поток при этом описывается классической формулой Ричардсона [12]

$$j = j_{\text{DLR}} = \frac{Dc_s}{L} = \frac{DS\sqrt{P}}{L}.$$

В случае SLR концентрационные профили плоские, так что концентрация на входной стороне и выходной стороне почти одинаковы, как показано на рис. 3 при малых значениях W_2). Если десорбция на выходной стороне подавлена, а адсорбция на входной стороне идет быстро (случай $K_2/K_1 = 0,01$ на рис. 3), то по всей мембране устанавливается концентрация, равная Сивертсовской. В обратном случае (например $K_2/K_1 = 100$ на рис. 3), концентрация в мембране много меньше Сивертсовской. В случае симметричной мембраны, когда обе стороны одинаковы ($K_2/K_1 = 1$ на рис. 3), квадрат концентрации равен половине Сивертсовской концентрации. Скорость проникновения в SLR записывается [13] как

$$j = j_{\text{SLR}} = \left(\frac{1}{k_{r1}} + \frac{1}{k_{r2}} \right)^{-1} c_s^2 = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} PS^2.$$

На рис. 3 показаны области существования диффузионно лимитированного режима и двух мод режима, лимитированного поверхностью.

Между этими двумя предельными режимами (DLR и SLR) принципиальная разница. В DLR проникающий поток не зависит от состояния поверхности и пропорционален корню из давления. В SLR проникающий поток не зависит от скорости диффузии и пропорционален давлению. В обоих предель-

ных режимах в стационаре нет разницы, какая сторона мембраны является входной, а какая – выходной. В области, промежуточной между этими двумя крайними режимами, это не так.

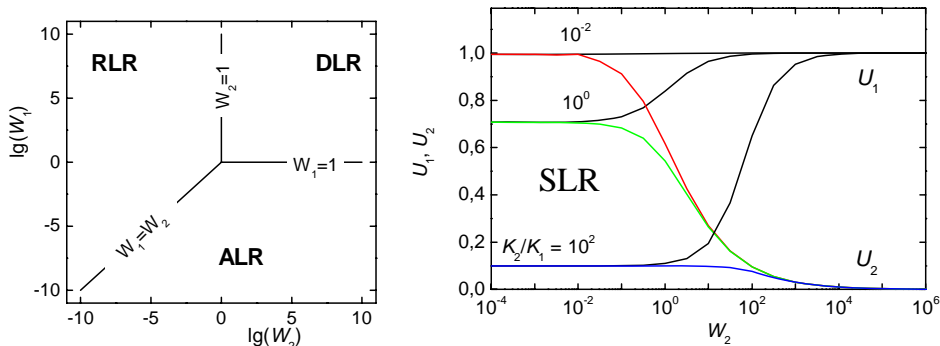


Рис. 3. Диаграмма, режимов проницаемости и три примера (для трех значений параметра асимметрии $\gamma = 0,01; 1; 100$) зависимости безразмерных концентраций на входной и выходной поверхностях $U_1 = C_1/C_S$ и $U_2 = C_2/C_S$ от транспортного параметра на выходной стороне W_2

Для SLR характерен интересный эффект. Если условия на входной и на выходной поверхностях одинаковы, то половина атомов, проникающих в мембрану через входную поверхность, проходит через мембрану и десорбируется с выходной стороны. В асимметричном случае может оказаться, что почти весь входящий поток проникает через мембрану, независимо от ее толщины.

Режим, лимитированный поверхностью, часто экспериментально наблюдается при низких давлениях, а диффузионный режим при высоких давлениях. При изменении давления можно наблюдать переход между режимами по изменению наклона кривой $\lg(j) = f(\lg(p))$. В DLR проникающий поток пропорционален корню квадратному из давления, а в SLR он пропорционален давлению.

Скорость проникновения в DLR $j = j_{\text{DLR}}$ описывается уравнением Ричардсона и является верхним пределом для мембраны с заданным коэффициентом диффузии из-за того, что замедление процессов на поверхности при отклонении от DLR уменьшает проницаемость.

Динамика проникновения через однослойную мембрану

Для нахождения временной зависимости профиля концентрации и затем проникающего потока необходимо решать уравнение диффузии с граничными условиями, в которые входят потоки абсорбции, десорбции и диффузии Аналитическое решение возможно в двух предельных случаях

Временная зависимость для проникающего потока в DLR известна как формула Дайнеса [14].

$$j = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \left[1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-\frac{D}{L^2} \pi^2 m^2 t\right) \right].$$

В SLR концентрации на входе и выходе равны. В этом случае нет необходимости решать задачу о диффузии, а достаточно рассмотреть баланс частиц в мембране. Это дает следующее решение [13]

$$j = \frac{k_{r1}k_{r2}}{k_{r1} + k_{r2}} S^2 P \operatorname{th} \left(\frac{S\sqrt{P}\sqrt{k_{r1}(k_{r1} + k_{r2})}}{L} t \right).$$

Аналитические выражения для проникающих потоков в DLR справедливы, если оба транспортных параметра велики, то есть, если $W_1 \gg 1$ и $W_2 \gg 1$. В SLR они справедливы, если хотя бы один транспортный параметр мал, то есть если $W_1 \ll 1$ или/и $W_2 \ll 1$. В промежуточных режимах ($W \approx 1$) аналитические формулы дают неверное описание проникающего потока, и для нахождения решения нужно пользоваться численными методами.

Для несимметричной мембраны в DLR должны одновременно удовлетворяться два условия $W_1 \gg 1$, $W_2 \gg 1$. Оказывается, что для выполнения условий DLR особенно важно поддерживать чистоту выходной поверхности мембраны. В случае SLR условие $W \ll 1$ требуется только одного из двух транспортных параметров, второй при этом может принимать весьма большие значения. В стационарном режиме аналитические выражения могут давать правильный результат, даже если аналитические зависимости потока от времени дают неверный результат [15].

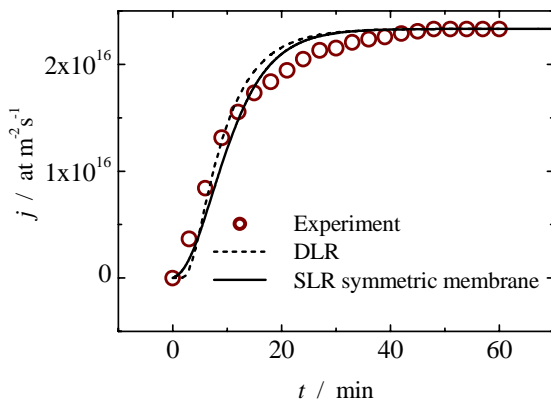


Рис. 4. Временные зависимости проникающего потока. Точки – эксперимент с ванадием. Сплошная кривая – расчет для режима, лимитированного поверхностью. Пунктирная кривая – расчетная подгонка (растворимость и коэффициент диффузии в качестве подгоночных параметров) по формуле для режима, лимитированного диффузией

Интересно, что, несмотря на то, что зависимости проникающего потока от времени различны, их формы весьма похожи, и отличаются они лишь временным масштабом и величиной потока. Довольно яркий пример приведен на рис. 4. На нем показаны экспериментальные точки, полученные для ванадия,

который должен демонстрировать типичный случай режима, лимитированного поверхностью, и две расчетные кривые: одна для SLR, а другая для DLR, полученные формальной подгонкой параметров. Видно, что они похожи. То есть согласие кривой проницаемости с каким-то аналитическим решением не является свидетельством выполнения одного из двух режимов проницаемости.

Таким образом, по форме кривой проницаемости или накопления трудно судит о том, удовлетворяет ли эксперимент условиям DLR или SLR, или проницаемость происходит в каком-то промежуточном между ними режиме.

Определение коэффициента диффузии

Эксперименты по проницаемости часто используются для определения коэффициента диффузии и растворимости водорода в металлах. Это можно делать только в условиях, которые отвечают требованиям диффузионно-лимитированного режима. Для контроля над выполнением этого режима рекомендуется проводить измерения зависимости величины стационарного проникающего потока от давления. Если эта зависимость – корневая, то эксперимент удовлетворяет условиям DLR. Если – нет, то значения коэффициента диффузии, определенные из такого эксперимента, будут ниже значения истинного коэффициента диффузии. В предельном случае режима SLR, который наиболее характерен при низких давлениях, проницаемость не зависит от коэффициента диффузии, и эксперименты по его определению вообще теряют смысл.

Диффузионный режим требует больших значений транспортного параметра, то есть сравнительно высоких давлений, большой толщины, низкого коэффициента диффузии, чистой поверхности и положительной или слегка отрицательной теплоты растворения.

Удобным способом измерения коэффициента диффузии является измерение количества прошедших через мембрану частиц от времени. Эту величину измеряют либо используя какие-либо характерные точки на зависимости проникающего потока от времени, либо по характерным особенностям на зависимости количества прошедшего через мембрану водорода от времени. Обычно проникающий поток измеряют в экспериментах, в которых выходной объем откачивается, и зависимость $j(t)$ иногда называется кривой проницаемости. Количество прошедших частиц обычно измеряют в экспериментах, в которых выходной объем замкнут, и зависимости давления в выходном объеме от времени часто называют кривыми накопления.

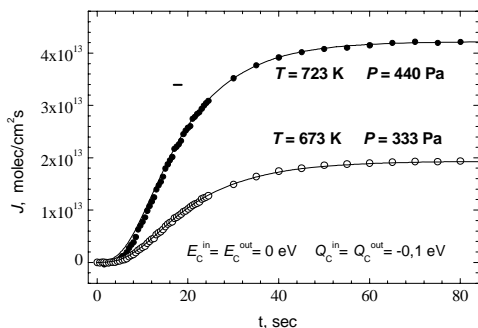
Например, при больших временах кривая накопления линейно растет во времени. Наклон этой прямой по формуле Ричардсона пропорционален произведению коэффициента диффузии на растворимость, а точка пересечения этой прямой с осью времени дает так называемое время задержки t_0 , по которому

определяется коэффициент диффузии. $t_0 = \frac{L^2}{6D}$. Таким образом, если эти экс-

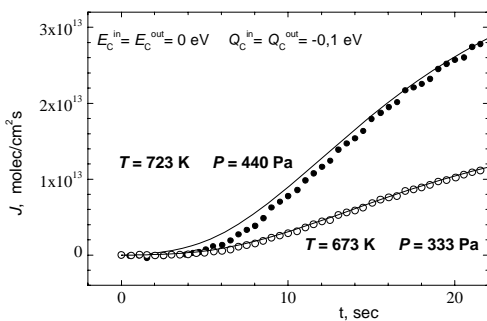
перименты проводить при разных температурах, то из них можно найти температурные зависимости и коэффициента диффузии, и растворимости. Построив эти значения в логарифмическом масштабе в зависимости от обратной

температуры можно найти энергии активации для диффузии и теплоты растворения. Кривые, построенные в таком масштабе, называются Аррениусовскими зависимостями, и если температурная зависимость является экспоненциальной, что характерно для термически активируемых процессов, то Аррениусовские зависимости являются прямыми линиями.

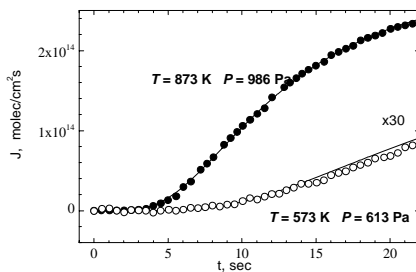
Если поверхность начинает играть заметную роль в экспериментах по проницаемости через материалы, которые должны демонстрировать DLR, то это может привести к ошибкам в определении коэффициента диффузии и растворимости. В этом случае нужно учитывать не только диффузию, но и процессы на поверхности. На рис. 5 приведен пример сравнения экспериментальных кривых, измеренных для стали F82H, которая должна демонстрировать DLR, с расчетными кривыми, полученными для DLR (рис. 5а,б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (рис.5в). Видно, что DLR действительно очень хорошо описывает кривую в целом (рис. 5,а), однако в области малых времен (рис. 5,б) есть очень небольшое различие между экспериментом и расчетом. Это различие наблюдается в ряде экспериментов и служит поводом для обсуждения в рамках различного рода моделей, предлагаемых для этого. Причина такого различия, однако, может быть гораздо прозаичнее: оно полностью исчезает, если учесть влияние эффектов на поверхности (рис. 5,в).



а



б



в

Рис. 5. Пример экспериментальных кривых проницаемости водорода через сталь F82H и расчета, выполненного в DLR (а, б) и в промежуточном режиме между DLR и SLR (в)

Проницаемость через многослойные мембраны

Многослойные мембраны часто встречаются на практике. В каждом из слоев есть свои значения D_i и S_i , а на границе между ними концентрации испытывают разрыв, обусловленный различием растворимости. В стационаре потоки через все слои одинаковы. На внешних границах условия записываются также как и для однослойных мембран.

Так же как и для однослойных мембран, можно ввести два транспортных параметра, которые определяют режим проницаемости $V_1 = 2K_{a1}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$, $V_n = 2K_{an}\sqrt{P}\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i}$ и параметр асимметрии $\gamma = \frac{V_n}{V_1}$. Здесь

l_i – толщины слоев, K_{a1} – коэффициент абсорбции на входной стороне, K_{an} – коэффициент абсорбции на выходной стороне. В многослойных мембранах также возможны DLR и SLR режимы, и условия для них в терминах V такие же, как для однослойных мембран в терминах W . В однослойной мембране параметр асимметрии зависит только от параметров, характеризующих состояние входной и выходной поверхностей. В многослойной же мембране в него входят также коэффициенты диффузии и растворимости в первом (входном) и последнем (выходном) слоях.

Стационарные проникающие потоки в предельных режимах записываются в виде

$$J_{\text{DLR}} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{l_i}{D_i S_i \sqrt{P}} \right)^{-1} \quad \text{и} \quad J_{\text{SLR}} = \frac{2K_{a1}K_{an}P}{K_{a1} + K_{an}}$$

Проницаемость в DLR не зависит от свойств поверхности, а в SLR не зависит от свойств внутренних слоев. В обоих случаях перестановка внутренних слоев мембраны не влияет на проникающий поток. Перестановка внутреннего и внешнего слоя может привести к изменению характеристик поверхности и изменению режима проницаемости. Аррениусовские зависимости для проникающего потока через многослойные мембраны имеют сложный вид. Простейшие примеры для трехслойной мембраны показаны на рис. 6.

В зависимости от характерных значений энергий активации диффузии, десорбции и теплот растворения, проникающий поток может возрастать с температурой, убывать с температурой или иметь максимум при некоторой температуре. В любом случае Аррениусовская зависимость проникающего потока состоит из нескольких отрезков, каждый из которых соответствует какой-либо лимитирующей стадии: диффузии через один из слоев, или абсорбции или десорбции с поверхности на входной или выходной стороне. Каждый из этих участков Аррениусовской кривой хорошо описывается как проницаемость через однослойную мембрану, состоящую из слоя, лимитирующего проницаемость в многослойной мембране. Диффузия лимитирует проницаемость при высоких температурах, а процессы на поверхности – при низкой температуре. Наблюдается ли в эксперименте переход от DLR к SLR для заданной мембраны, это лишь вопрос о температуре, необходимой для этого.

В эксперименте обычно наблюдается, что проницаемость растет с температурой, однако расчет предсказывает, что в DLR возможно и уменьшение проницаемости с ростом температуры. Столь редкое явление можно ожидать, если сумма энергии активации для диффузии, которая всегда положительна, и теплоты растворения, которая может быть как положительной, так и отрицательной, меньше нуля.

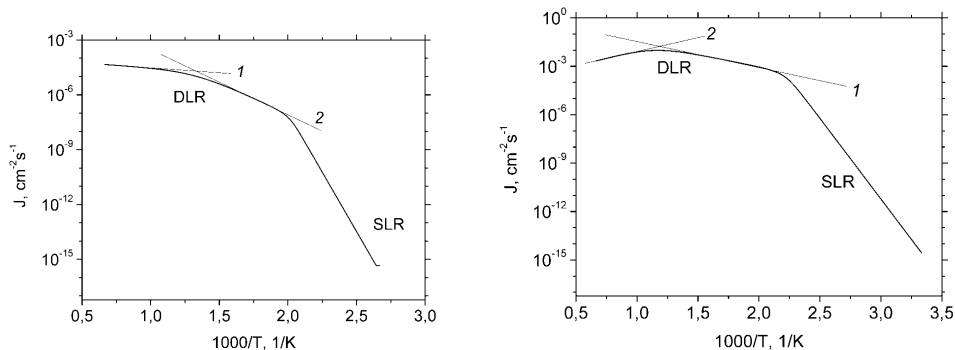


Рис. 6. Пример расчета стационарного проникающего потока через трехслойную мембрану. Температурная зависимость состоит из трех участков, на каждом из которых проницаемость лимитирована либо диффузией через один из слоев, либо процессами на поверхности

Используя подход к описанию проницаемости через многослойные мембраны, можно получить уравнения для мембран с непрерывно меняющимися по глубине свойствами, если устремить толщину слоев к нулю.

Описание многослойных мембран оказывается полезным при рассмотрении защитных барьеров на конструкционных материалах, создаваемых для уменьшения проницаемости водорода. Для характеристики эффективности защитных слоев используется так называемый коэффициент снижения проницаемости (permeation reduction factor – PRF), который определяется как отношение проницаемости через перегородку без покрытия к проницаемости через перегородку с защитным покрытием.

Перестановка слоев в мембране может изменить количество атомов водорода в ней, даже если проницаемость при этом не изменяется. В частном случае создания защитных барьеров, уменьшение проницаемости может привести к существенному увеличению количества водорода в мембране, например, если защитные барьеры создаются на выходной стороне перегородки. Применительно к защитным барьерам от утечек трития в термоядерных реакторах, например, это неприемлемо.

Влияние шероховатости поверхности

Шероховатость поверхности – один из факторов, который может влиять на проницаемость водорода через твердотельные перегородки.

Шероховатость можно учесть, если ввести параметр $\sigma = A / A_0$, который иногда называют коэффициентом шероховатости, где A – действительная

площадь поверхности мембраны, A_0 – геометрическая площадь поверхности и для вычисления скоростей абсорбции и десорбции нужно взять произведения ($K_a = \sigma k_a$) и ($K_r = \sigma k_r$). В этом случае можно использовать одномерную модель, аналогичную простейшей модели однослойной мембраны, которую рассмотрели выше.

Для анализа специфических особенностей различных рельефов нужно решать трехмерную задачу, учитывающую эти особенности. В качестве простейшего примера можно рассмотреть систему четырехугольных пирамид на поверхности, разбить мембрану на элементарные объемы, записать уравнения баланса частиц в них и решить систему уравнений численно, как это сделано в [16].

Расчеты в трехмерной (3D) модели, показанной на рис. 7, свидетельствуют, что в случае, когда характерные размеры рельефа на поверхности много меньше толщины мембраны, линии равной концентрации в DLR искривлены только внутри выступов и в непосредственной близости от них, а в SLR концентрация примерно одинакова по всей мембране, в том числе в области поверхностной шероховатости. Тем не менее, уже на небольших расстояниях от поверхности концентрации, рассчитанные по трехмерной модели, становятся близки к концентрации, рассчитанной по одномерной модели. Это приводит к тому, что одномерная модель неплохо описывает проницаемость через перегородку, если коэффициенты абсорбции и десорбции в ней умножить на коэффициент шероховатости поверхности.

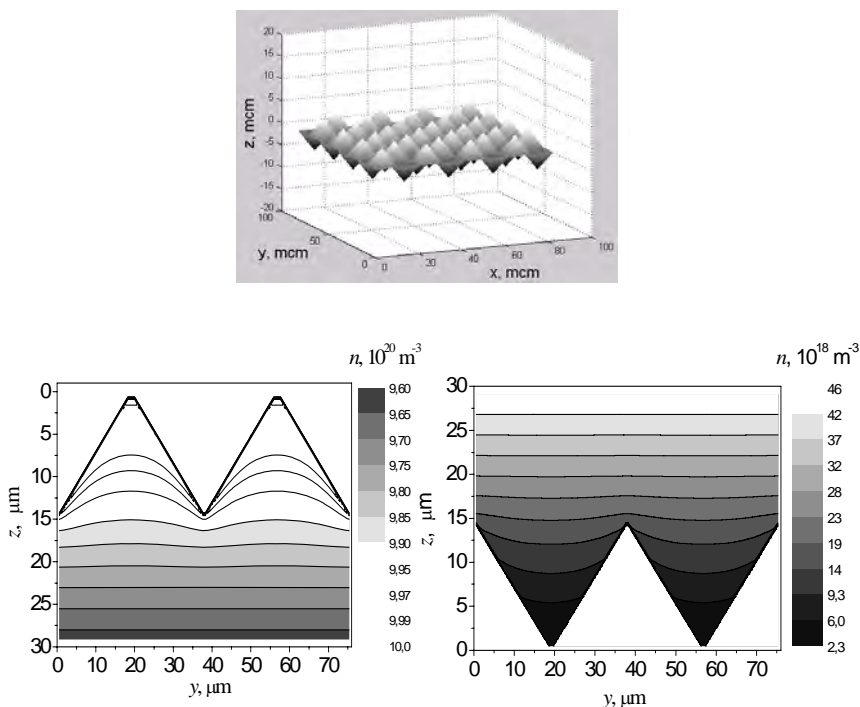


Рис. 7. Пример трехмерной поверхности в расчетах проницаемости и профили равной концентрации вблизи входной и выходной поверхности

Одинаковую степень шероховатости σ можно получить разными способами, меняя геометрию поверхности. При этом проникающий поток в DLR меняется слабо, а в SLR не меняется вообще, если σ остается неизменной. Некоторое влияние может оказывать изменение средней толщины мембраны при изменении высоты рельефа.

Одномерная модель дает хорошее согласие с трехмерной моделью не только в стационарном режиме, но и в переходных режимах, поэтому ее вполне возможно использовать для анализа влияния шероховатости на динамику проницаемости. В диффузионном режиме форма кривой проницаемости и абсолютные значения не зависят от шероховатости, как на входной, так и выходной поверхности вообще. В SLR увеличение шероховатости, как на входной, так и на выходной поверхности всегда ведет к увеличению проникающего потока. Форма кривой проницаемости при этом меняется: увеличение шероховатости на входе несколько ускоряет проникновение в металл и проникновение через перегородку.

Изменения проницаемости и накопления, связанные с шероховатостью, аналогичны изменениям, связанным с коэффициентами абсорбции и рекомбинации. В режиме DLR накопление водорода не зависит от шероховатости σ . В режиме SLR шероховатость на входной стороне и выходной стороне приводит к увеличению накопления водорода за счет увеличения абсорбционного потока. Одновременно это приводит к росту проникающего потока. Шероховатость на выходной стороне (при постоянном абсорбционном потоке) приводит к увеличению проникающего потока и снижению накопления водорода. В частности если поверхность изначально гладкой SLR мембраны сделать шероховатой, то проницаемость увеличится в $2\sigma/(\sigma + 1)$ раз независимо от того, какая сторона становится шероховатой, а если шероховатой становятся обе стороны, то проницаемость увеличивается в σ раз.

Влияние трещин в защитном слое

Для предотвращения проникновения изотопов водорода через материалы используют разнообразные барьерные слои. Барьером является или оксидный слой или иное покрытие. Ожидаемый коэффициент уменьшения проницаемости за счет использования барьерных слоев составляет около 10000. Однако реально эта величина не превышает 100 и может уменьшаться до 10. Одной из причин резкого снижения барьерного эффекта может являться наличие трещин в материале покрытия.

Если предположить, что материал защитного слоя абсолютно непроницаем для водорода, однако в нем имеются трещины или иные несовершенства, которые позволяют молекулам водорода проникать через них и затем в конструкционный материал, то в этом случае проницаемость водорода будет зависеть от доли открытой поверхности в трещинах $\alpha = S_{open}/S_m$.

Ситуацию с трещинами можно рассматривать также как ситуацию с рельефом. Можно либо решать трехмерную задачу численно, либо рассмотреть одномерную задачу, в которой коэффициенты абсорбции и рекомбинации на поверхности с трещинами уменьшены в $1/\alpha$ раз, как сделано в [17]. Если

расстояния между трещинами много меньше толщины мембраны, то одномерная задача дает весьма хорошее приближение.

На рис. 8 показан пример трехмерной модели мембраны с трещиной и пример контуров равной концентрации под поверхностью на разных глубинах для случая, когда покрытие организовано на входной стороне.

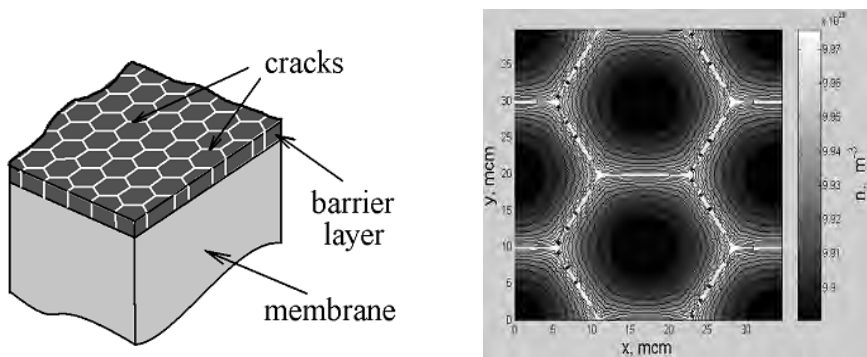


Рис. 8. Трехмерная модель мембраны с покрытием с трещинами и контура равной концентрации под поверхностью

В рамках трехмерного численного расчета оказывается, что для DLR перепад концентрации между зонами, открытыми для абсорбции из газа, и зонами, находящимися под защитным покрытием, мал, а в случае SLR этот перепад вообще незаметен. Почти равномерное распределение концентрации вблизи входной поверхности делает правомерным использование одномерного приближения.

В частности если покрытие организовано на входной стороне, то рассмотрев баланс потоков частиц в голой и защищенной мембране, можно найти коэффициент уменьшения проницаемости PRF. В случае SLR, он равен $(\alpha + 1)/2\alpha$, а в случае DLR он равен $\alpha[(1 + 4W^2)^{1/2} - 1]/[(1 + 4\alpha^2W^2)^{1/2} - 1]$, где W – транспортный параметр незащищенной симметричной мембраны. При дополнительном условии $\alpha W \ll 1$ (стремлении α к нулю) PRF в DLR стремится к $1/\alpha W$.

На рис. 9 показано семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны.

С увеличением степени растрескивания α проникающий поток через мембрану с защитным слоем возрастает и в конечном итоге становится таким же, как и через незащищенную мембрану, т. е. защитное покрытие перестает играть свою роль (PRF = 1). Быстрее всего (при малых α) деградация защитных свойств происходит, если защищаемая мембрана работает в DLR режиме ($W \gg 1$). Например, при $W = 10^4$ коэффициент подавления проницаемости составляет всего около 10 уже при $\alpha = 10^{-5}$, при $\alpha = 10^{-4}$ он уменьшается примерно до 2, а при $\alpha = 10^{-3}$ эффективность защитного барьера практически сводится к нулю, так что защищенная мембрана почти не отличается от незащищенной.

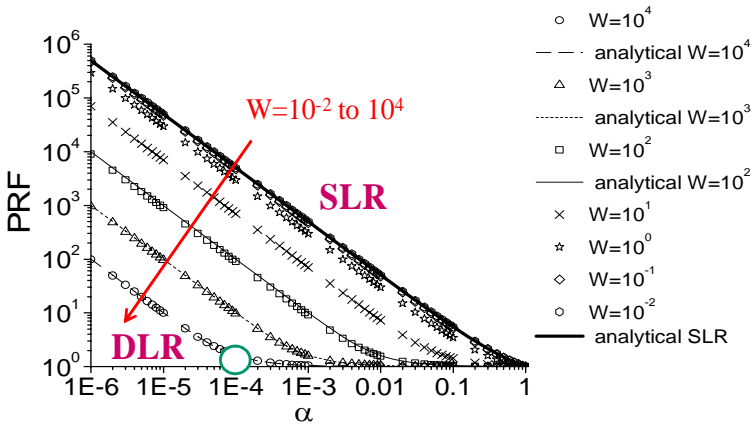


Рис. 9. Семейство зависимостей коэффициента уменьшения проницаемости от степени растрескивания поверхности для различных значений транспортного параметра защищаемой мембраны. Символы = расчет по трехмерной модели, линии – расчет по аналитической модели. Транспортный параметр изменяется от 10^{-2} (максимальные значения PRF в SLR) до 10^4 (минимальные значения PRF в DLR)

Проницаемость в поле дефектов

Традиционный подход к описанию влияния дефектов на проницаемость заключается в том, что дефекты рассматриваются как центры захвата диффундирующих атомов, что приводит к накоплению водорода в них и замедлению его проникновения через перегородку.

Захват водорода дефектами возможен, если потенциальная энергия атома водорода в области дефекта меньше, чем в обычном междоузельном положении. Разница между энергией атома в нормальном положении и в дефекте называется энергией связи атома водорода в дефекте E_b , а энергия активации для выхода из дефекта равна сумме энергии связи и энергии активации для диффузии $E_t = E_b + E_d$, если не существует дополнительных барьеров для перехода между связанным и несвязанным состояниями.

Изменение концентрации в дефектах записывается по-разному, но идеология этой записи всегда одинакова. Концентрация растет за счет диффузионного притока в дефекты из междоузлий (этот член пропорционален коэффициенту диффузии, концентрации водорода в междоузлиях и количеству пустых дефектов) и уменьшается за счет выхода атомов из дефектов за счет преодоления барьера E_t (этот член пропорционален концентрации атомов водорода в дефектах и скорости скачков из них). Один из видов записи изменения концентрации в дефектах:

$$\frac{dc_t}{dt} = 4\pi R \left[(n_t - c_t) \cdot c \cdot D_0 e^{-E_d/kT} - c_t \cdot \mu n_d D_0 e^{-E_t/kT} \right],$$

где c – концентрация в растворе, n_t – концентрация дефектов, c_t – концентрация в дефектах. Первое слагаемое описывает захват в дефекты, а второе – выход водорода из дефектов.

Если характерное время заполнения ловушек водородом (равное характерному времени скачка на одно межузельное расстояние) и характерное время выхода атомов водорода из ловушек много меньше характерного диффузионного времени, то можно считать, что в любой момент существует локальное равновесие между захваченным и свободным водородом, то есть потоки атомов водорода в дефекты и из дефектов примерно равны. В этом случае значение концентрации захваченных в ловушки атомов водорода определяется в каждой точке пространства соотношением:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q + c}.$$

где $n_q = \mu \cdot n_a \cdot \exp(-E_b/kT)$. Если энергия связи водорода с ловушкой велика, то $n_q \ll c$ и $c_t = n_t$, т. е. все ловушки будут заполнены. Если энергия связи мала, то $n_q \gg c$, и концентрация захваченного в ловушки водорода пропорциональна концентрации свободного водорода:

$$c_t = \frac{n_t c}{n_q}.$$

Уравнение диффузии в поле дефектов обычно записывается в виде:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial c_t}{\partial t},$$

Если считать, что дефекты равномерно распределены по всей толщине материала и в каждой точке пространства существует локальное равновесие между свободным и связанным водородом, то:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии в поле ловушек, равный

$$D_{eff} = D \left(1 + \frac{n_t}{n_q} \right)^{-1} = D \left[1 + \frac{n_t}{n_a} \frac{1}{\mu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \right]^{-1}.$$

Таким образом, уравнение диффузии в поле дефектов переписано в виде обычного уравнения диффузии, в котором вместо нормального коэффициента диффузии свободного водорода по междоузлиям стоит эффективный коэффициент диффузии, который меньше обычного коэффициента D за счет захвата водорода в ловушки в процессе переноса атомов от входной к выходной стороне перегородки. Важно отметить, что это уравнение справедливо, только если концентрация водорода в растворе и степень заполнения ловушек водородом малы.

Такое описание транспорта водорода в поле дефектов с использованием D_{eff} можно назвать моделью эффективного коэффициента диффузии. Оно было предложено Мак-Набом и Фостером [18] и широко используется для случаев, когда роль дефектов, являющихся ловушками для водорода, существенна.

При экспериментальном определении коэффициента диффузии, например по времени задержки, часто наблюдается излом на Аррениусовских зависимостях, как показано на рис. 10. При низких температурах дефекты активно захватывают водород, и измеряемая в эксперименте кажущаяся энергия активации для диффузии соответствует энергии активации эффективного коэффициента диффузии, равной $E_t = E_b + E_d$. При высоких температурах дефекты не удерживают водород, и не влияют на диффузию, которая происходит с нормальной энергией активации E_d . Следует обратить внимание на то, что здесь возможна ошибка, связанная с тем, что при низких температурах дефекты могут оказаться в состоянии, близком к насыщению водородом, и в этом случае условие применимости приближения Мак-Наба и Фостера может не выполняться, а значение E_t , вычисленное по наклону $\ln D_{eff}(1/T)$, будет заниженным.

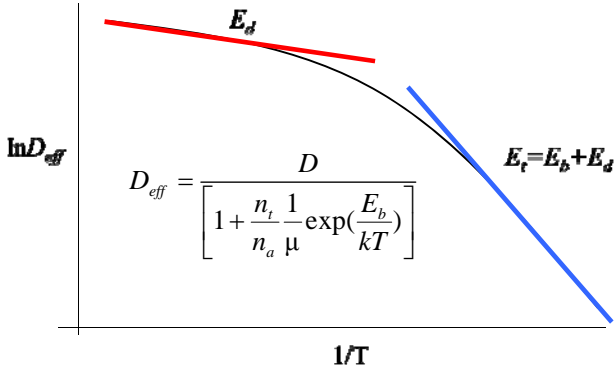


Рис. 10. Схематичное изображение Аррениусовской зависимости коэффициента диффузии. Показаны две температурные области, в которых влияние дефектов существенно (низкие температуры) и несущественно (высокие температуры)

Сравнение численных расчетов уравнения диффузии в поле дефектов с расчетами по модели эффективной диффузии показывает, что модель эффективного коэффициента диффузии отлично описывает профиль концентрации растворенного водорода. Это неудивительно, если принять во внимание идеологию появления модели эффективного коэффициента диффузии.

При анализе роли дефектов важно, что дефекты приводят к уменьшению концентрации растворенного водорода только в переходной стадии проникновения ($\tau \ll 1$). Расчеты по полной модели и по модели эффективного коэффициента диффузии свидетельствуют, что стационарный профиль растворенного водорода в присутствии дефектов такой же, как и без дефектов. Соответственно, присутствие дефектов приводит только к увеличению времени задержки проницаемости и уменьшению проникающего потока на начальной стадии

проникновения, но в установившемся режиме не влияет на величину проникающего потока. Время задержки прямо пропорционально количеству частиц, которые накапливаются в образце в растворе и дефектах, и задержка проницаемости при наличии дефектов связана с необходимостью заполнения дефектов по мере диффузии вглубь образца. После заполнения дефектов водород уже не захватывается в них и дефекты не влияют на проникновение

За счет захвата в дефекты, общее количество водорода в металле больше, чем количество свободного водорода, которое фигурирует в модели эффективного коэффициента диффузии.

При использовании модели эффективного коэффициента диффузии следует иметь в виду очень важное обстоятельство, связанное с тем, что эта модель хорошо описывает профиль концентрации, но дает неверное значение величины проникающего потока. На рис. 11 показаны профили концентрации подвижного водорода (в случае диффузии в поле дефектов в мембране есть также водород, связанный дефектами) в разные моменты времени и кривые проницаемости, рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии. Диффузия в поле дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии дают абсолютно одинаковые профили в любой момент времени. В случае диффузии без дефектов, концентрация растворенного водорода в переходном режиме выше, чем в случае диффузии в поле дефектов и диффузии с эффективным коэффициентом диффузии. В стационарном режиме все концентрации подвижного водорода одинаковы. Стационарная проницаемость при диффузии в поле дефектов и диффузии без дефектов одинаковы, наличие дефектов уменьшает проникающий поток лишь в переходном режиме при малых временах. Проницаемость, рассчитанная в модели эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение, поскольку, коэффициент диффузии в этой модели ниже настоящего коэффициента диффузии, а концентрация подвижного водорода такая же, как при диффузии в поле дефектов. По этой причине использование эффективного значения коэффициента диффузии при обработке экспериментальных данных часто дает завышенное значение растворимости.

Несмотря на то, что модель эффективного коэффициента диффузии дает заниженное значение проникающего потока, форма кривой проницаемости правильная, поскольку профиль концентрации правильный. Поэтому, если отнормировать поток проницаемости, рассчитанный по модели эффективного коэффициента диффузии, умножив его на отношение D к D_{eff} , то этот отнормированный поток отлично согласуется с расчетами по модели диффузии в поле дефектов.

Попытки применения эффективного коэффициента диффузии в SLR режиме обречены на неудачу. Это неудивительно, поскольку в SLR профили и проникающие потоки не зависят от коэффициента диффузии и определяются константами, характеризующими процессы на поверхности.

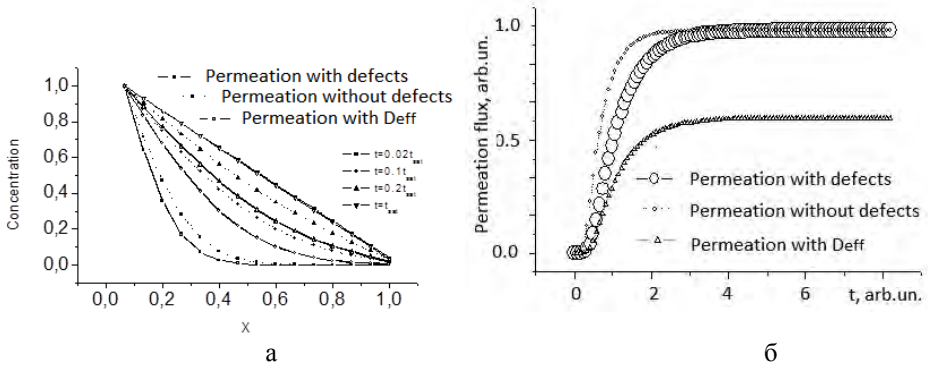


Рис. 11. Профили концентрации подвижного водорода в разные моменты времени (а) и кривые проницаемости (б), рассчитанные в режиме DLR в трех разных моделях: диффузия с нормальным коэффициентом в поле дефектов, диффузия с нормальным коэффициентом диффузии без дефектов и диффузия с эффективным коэффициентом диффузии

Влияние пор

Поры, в отличие от ноль-мерных, одномерных и двухмерных дефектов, имеют свободную поверхность и объем. Поэтому они могут захватывать водород в хемосорбированное состояние на поверхности и накапливать водород в молекулярном состоянии в объеме поры.

Переходы атомов водорода из растворенного состояния на поверхность пор, десорбция с поверхности поры в ее объем и обратные процессы диссоциативной хемосорбции на поверхности поры из ее объема и переход с поверхности в растворенное состояние описываются точно также как аналогичные процессы на входной или выходной сторонах мембраны. При этом поверхность пор, как правило, является чистой, поэтому энергия активации хемосорбции мала, и процессы на поверхности пор происходят быстро.

Уравнение диффузии в поле пор можно качественно записать также, как и уравнение диффузии в поле точечных дефектов, введя в нем два члена, один из которых ответственен за захват в поры, а второй – за освобождение из пор за счет обратного растворения молекулярного водорода в решетку.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} + (2K_a p(x) - K_r n^2(x,t)) \frac{n_p S_p}{(1 - n_p V_p)}.$$

Здесь n – концентрация растворенного водорода в металле. V_p – средний объем поры, S_p – средняя площадь поверхности поры, n_p – концентрация пор

в материале. Произведение концентрации пор и среднего объема пор определяет долю объема пор от общего объема мембраны, т. е. пористость материала: $\eta = n_p V_p$.

Уравнение для давления водорода в порах запишется как:

$$\frac{dp(x,t)}{dt} = \left(\frac{K_r n^2(x,t)}{2} - K_a p(x) \right) \frac{S_p}{V_p} kT.$$

Полезно иметь в виду следующее обстоятельство. Если размеры пор малы, то длина свободного пробега молекул водорода в поре может оказаться больше характерного размера пор. В этом случае газ в поре уже не будет идеальным (ультраразреженным). Однако формула $p = nkT$, которая определяет поток абсорбции, остается в силе и в этом случае. На рис. 12 показана модель расчета проницаемости в поле пор и профили концентрации в растворе и давления в порах в различные моменты времени.

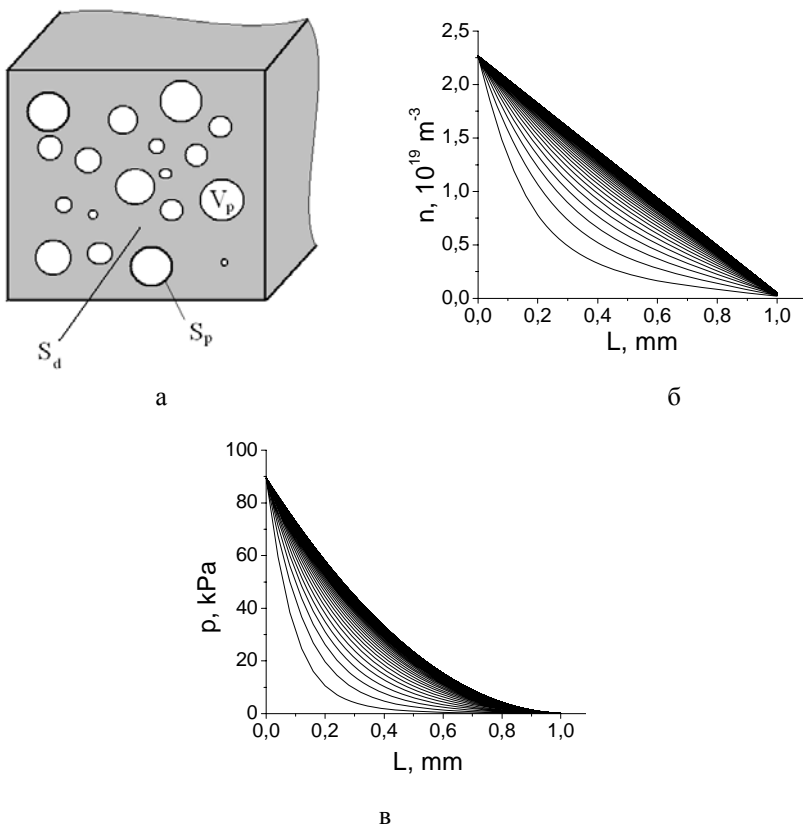


Рис. 12. Модель расчета проницаемости в поле пор (а) и профили концентрации в растворе (б) и давления в порах (б) в различные моменты времени

Поведение водорода при диффузии через пористую среду и при диффузии через среду с обычными ноль-мерными дефектами имеют как общие, так и отличительные черты. С течением времени профиль концентрации становится линейным, что соответствует выходу проникающего потока на стационарный уровень. Однако, профиль концентрации молекулярного водорода в порах нелинейный. Это связано с тем, что вход в дефекты из раствора пропорционален концентрации в растворе, а вход из раствора в объем пор пропорционален квадрату концентрации в растворе. Это приводит к следующему соотношению между давлением в поре и концентрацией в растворе:

$$p(x) = S^2 n^2(x).$$

Таким образом, давление в порах в любом месте мембраны связано соотношением Сивертса с концентрацией в растворе в этом месте. Это является следствием локального равновесия между газом в порах и атомами в растворе. Давление в порах растет как квадрат концентрации в растворе. Вблизи входной границы концентрация в растворе близка к Сивертсовской, а давление в порах близко к давлению молекулярного газа на входной стороне мембраны.

Как и в случае с дефектами, захват в поры приводит к увеличению времени задержки проникающего потока, а стационарный проникающий поток одинаков как в отсутствие, так и при наличии пор.

Особенностью проницаемости в DLR в присутствии пор является то, что время задержки проницаемости через мембрану не зависит от средней площади поверхности пор. Это объясняется тем, что площадь поверхности пор в процессах на границе поры играет качественно такую же роль, как и коэффициент абсорбции на ее поверхности, а в DLR процессы на поверхности происходят быстро и от них ничего не зависит. В этом случае задержка проницаемости определяется не поверхностью, а объемом пор. Чем больше объем пор, тем больше времени необходимо для их заполнения, тем больше время задержки проницаемости и время выхода ее на стационарное значение.

Давление водорода на входной стороне и давление водорода в порах вблизи входной стороны одинаковы в равновесии. Поэтому при изменении температуры мембраны давление в порах вблизи входной стороны остается неизменным, несмотря на то, что концентрация в растворе изменяется. То же самое происходит и в объеме мембраны. Концентрация изменяется по толщине линейно, а давление в порах пропорционально квадрату концентрации. В результате давление в порах и в объеме мембраны не изменяется с темпера-

турой. Количество же водорода в поре при определенном давлении обратно пропорционально температуре. Таким образом, количество водорода, накопленного в порах, обратно пропорционально температуре и прямо пропорционально давлению на входной стороне.

Заключение

Физическая модель для описания проницаемости через перегородку, основанная на диссоциативно-рекомбинационных процессах на входной поверхности и диффузии через тело перегородки, которая была предложена Вангом более 70 лет назад, так и не была заменена чем-то принципиально новым до сих пор. Анализ влияния процессов на поверхности и в объеме остается интересным для теоретиков и крайне важным для экспериментаторов. Несмотря на кажущуюся простоту экспериментов по проницаемости, эти эксперименты чрезвычайно сложны на самом деле, поскольку их результаты зависят от многих, казалось бы, незначительных факторов. Эти эксперименты требуют особой аккуратности. Часто пренебрежение мелкими деталями в эксперименте чревато серьезными ошибками в интерпретации результатов.

Список литературы

1. L. Cailletet, Compt. Rend. 58(1864)327.
2. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008, 143 с.
3. Wang J. // Proc. Cambridge Philos. Soc. 32(1936)657.
4. Andrew P. L., Haasz A. A. // J. Appl. Phys. 72(1992)2749.
5. Crank. J. The mathematics of diffusion. Oxford University Press, 1975. 421p.
6. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978. 124 с.
7. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. G., Wienhold P. // J. Nucl. Mater. 76&77(1978)337.
8. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V. // J. Nuclear Materials, 248(1997)52.
9. Longhurst G. // J. Nuclear Mater., 131(1985)61.
10. Waelbroeck F., Wienhold P., Winter J. et al. // KFA Jülich Report Juül. 1966. Jülich. 1984.

11. Pisarev A. // *Journal of Membrane Science*, 335(2009)51.
12. Richardson O. W., Nicol J., Parnell T. // *Phylos. Mag.* 8(1904)1.
13. Pisarev A., Shestakov V., Hayakawa R. et al. // *J. Nuclear Materials*, 320(2003)214.
14. Daynes H. // *Proc. Roy. Soc.*, A97(1920) 286.
15. Pisarev A., Bacherov A. // *Physica Scripta*, 108(2004),124.
16. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S., Tanabe T. // *American Institute of Physics Conference Proceedings*, 837(2006)238.
17. Pisarev A., Tsvetkov I., Yarko S. // *Fusion Engineering and Design*, 82(2007)2120.
18. McNabb A., Foster P.K. // *Trans. IAME.*, 227(1963)618.