

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПРИ ИОННОМ ВНЕДРЕНИИ

Ю. М. Гаспарян

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
gasparyan.yury@plasma.mephi.ru

В обзоре рассматриваются основы проницаемости водорода через конструкционные материалы при ионном внедрении, основные закономерности и влияние примесей в составе падающего на поверхность потока ионов.

Введение

Вопрос проницаемости водорода через материалы при ионном внедрении в настоящее время рассматривается, в основном, применительно к тематике термоядерного синтеза. В ходе разряда плазмы в термоядерных установках на стенку падает поток ионов рабочего газа, что приводит к их накоплению в стенке и обратному газовыделению в плазму. Поток газа со стенки приводит к охлаждению плазмы и проблемам контроля подачи газа. Так как в строящемся международном экспериментальном реакторе ИТЭР и будущих термоядерных установках в качестве топлива будет использоваться дейтерий-тритиевая смесь, одной из основных проблем с точки зрения безопасности будет накопление радиоактивного трития в конструкционных материалах и проникновение трития в систему охлаждения. Эти процессы связаны между собой, так как и проникновение и накопление водорода при больших дозах определяется во многом скоростью распространения внедренных частиц в объеме материала. Поэтому эксперименты по проницаемости при ионном внедрении дают информацию, необходимую для оценки обоих процессов.

Общие определения

На рис. 1 приведена схема взаимодействия ионов водорода с твердым телом. При падении потока ионов на поверхность твердого тела часть частиц отражается после одного или нескольких столкновений, остальные внедряются в твердое тело (ТТ), и, испытывая столкновения с атомами ТТ, тормозятся на некоторой глубине (глубина внедрения). Если ион водорода обладает достаточной энергией, он может выбить атомы из узлов кристаллической решетки, образуя первичные дефекты. Выбитые атомы, в свою очередь, могут создавать вторичные дефекты. Дефекты, созданные под действием облучения ионами, называются радиационными. Если выбитый атом находится недалеко от

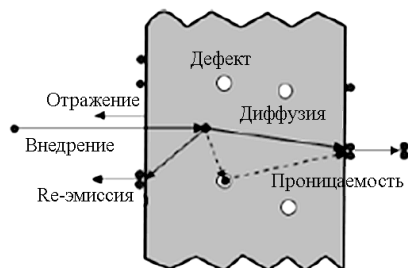


Рис. 1. Схема взаимодействия ионов водорода с твердым телом

поверхности и получает достаточно энергии, он может покинуть ТТ (распыление или физическое распыление). После остановки атом водорода может диффундировать по объему ТТ и, достигнув одной из поверхностей, десорбироваться в виде атома или молекулы, объединившись с другим атомом (рекомбинация).

Рекомбинационная десорбция в виде молекулы при нормальных условиях энергетически более выгодна. Десорбция атомов становится заметной при больших температурах ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Десорбционный поток с облучаемой поверхности называется обратным газовыделением или Ре-эмиссией, с обратной поверхности – проникающим потоком.

Захват

Частицы, оставшиеся в ТТ после внедрения, называют захваченными. Потеряв свою энергию, в дальнейшем частицы перемещаются в потенциальном поле, которое имеет периодическую структуру с минимумами в междоузлиях. Движение частиц по объему можно представить в виде скачков из одного междоузлия в другое. Характерная частота перескока зависит от энергии активации диффузии E_{dif} и температуры T

$$v = v_0 e^{-\frac{E_{\text{dif}}}{kT}}, \quad (1)$$

где v_0 – дебаевская частота.

Захват атомов водорода происходит и при помещении ТТ в газ (подробнее в [1]). Равновесная концентрация атомов водорода в чистом, без дефектов, материале при температуре T , окруженном газом давления P определяется законом Сивертса:

$$c = S\sqrt{P}, \quad (2)$$

$$S = S_0 e^{-\frac{E_s}{kT}}, \quad (3)$$

где S – растворимость; E_s – теплота растворения. Теплота растворения лежит для большинства металлов в интервале от -1 до $+1$ эВ [2]. Положительную теплоту растворения имеют такие металлы как вольфрам, молибден, никель, железо, отрицательную – тантал, титан, ниобий, палладий. Растворимость является фундаментальной термодинамической величиной для каждого материала, не зависящей от состояния поверхности.

При облучении ионами концентрация водорода в междоузлиях может быть заметно больше, чем в случае газа. Это связано с наличием потенциальных барьеров на поверхности, осложняющих вход водорода в объем ТТ. Ионы обладают энергией, значительно превышающей эти барьеры, и могут проникать беспрепятственно в ТТ.

Схематично энергии, определяющие взаимодействие водорода с ТТ, изображают с помощью идеализированной потенциальной диаграммы Леннарда – Джонса. На рис. 2 приведен пример для металла с отрицательной теплотой растворения.

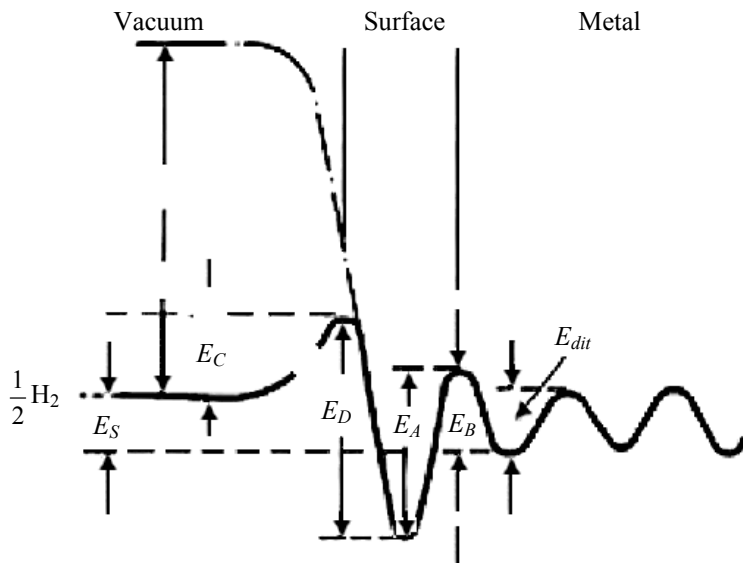


Рис. 2. Потенциальная диаграмма взаимодействия водорода с металлом с отрицательной теплотой растворения [2]

За нулевой уровень обычно берется состояние атома водорода в составе молекулы в вакууме. Энергия E_C характеризует потенциальный барьер для перехода молекулы водорода в состояние хемосорбции. Теплота хемосорбции на поверхности ($E_D - E_C$) составляет порядка 0,5 эВ для большинства переходных металлов [3]. Энергия E_C определяется наличием примесей на поверхности и для чистой поверхности переходных металлов очень мала.

Как уже отмечалось выше, десорбция водорода с поверхности происходит обычно в составе молекулы. Причина этого видна на потенциальной диаграмме (рис. 2). Потенциальный барьер для десорбции атома гораздо больше, чем для десорбции молекулы. Поэтому поток десорбции записывается в виде:

$$J = 2K_r C_0^2, \quad (4)$$

где C_0 , ат./м³ – объемная концентрация водорода вблизи поверхности; K_r , м⁴/с – коэффициент рекомбинации. При этом предполагается равновесие между элементарными процессами на поверхности, что обеспечивает пропорциональность объемной концентрации водорода вблизи поверхности и концентрации водорода на поверхности.

Существует ряд моделей, детально описывающих элементарные процессы на поверхности, которые дают различные выражения для K_r . Наиболее распространенная и непротиворечивая формула получена в [2]

$$K_r = K_{r0} e^{-\frac{2(E_s - E_c)}{kT}}. \quad (5)$$

Формула предполагает снижение эффективности рекомбинации при наличии примесей на поверхности. Уравнение (5) хорошо описывает разброс экспериментальных данных по коэффициенту рекомбинации, наблюдаемый в различных экспериментах. На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных значений коэффициента рекомбинации на поверхности никеля с расчета для различной чистоты поверхности.

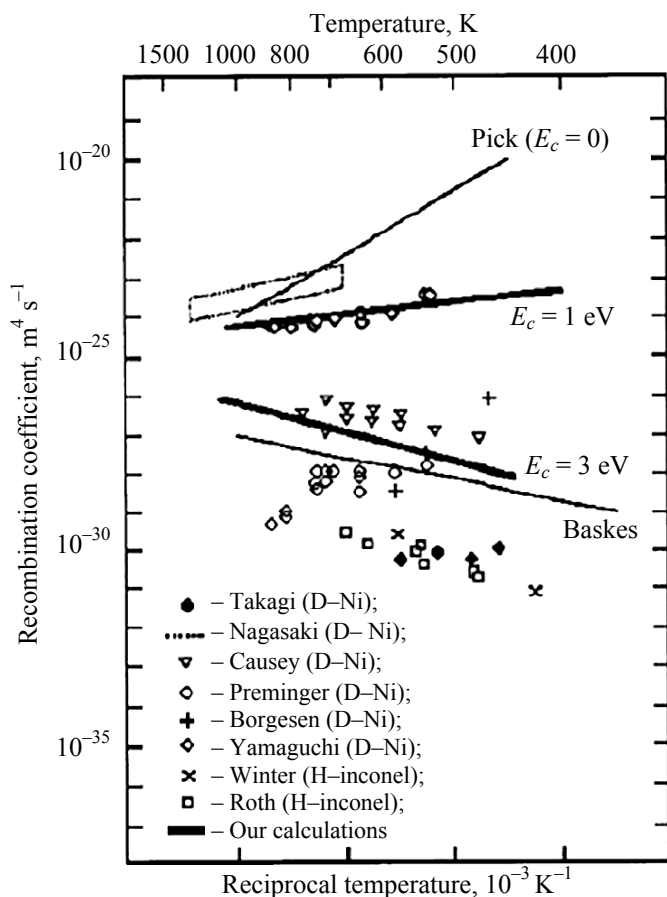


Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений коэффициента рекомбинации для никеля и результатов моделирования с различной чистотой поверхности [4]

Дефекты кристаллической решетки могут существенно повысить количество водорода, которое может удерживаться в материале, особенно для металлов с положительной теплотой растворения. В этом случае иногда используют понятие эффективной растворимости. Основной характеристикой дефектов в ТТ по отношению к захвату является энергия связи водорода с дефектом E_b или энергия выхода водорода из дефекта E_t ($E_t = E_b + E_{dif}$) (рис. 4).

Чем больше энергия связи, тем меньше вероятность выхода водорода из дефекта и большее время водород может удерживаться в этом дефекте. Концентрация водорода в ловушках определяется равновесием между потоками водорода из раствора в ловушки и из ловушек в раствор.

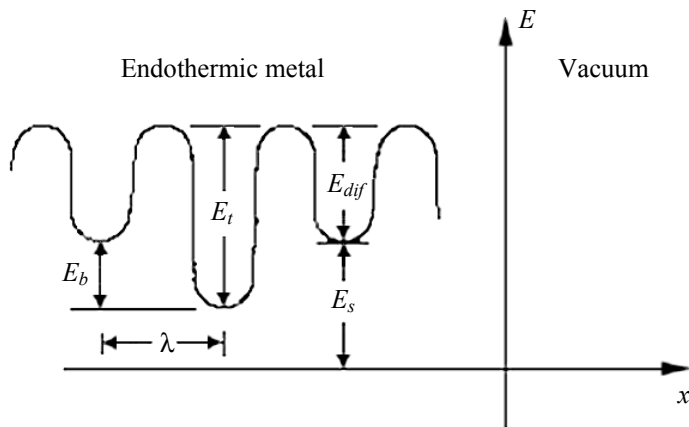


Рис. 4. Определение энергии связи водорода с дефектом E_b и энергии выхода водорода из дефекта E_t

Проницаемость водорода через металлы

В экспериментах по проницаемости измеряется поток газа с обратной стороны мембраны при обращении входной поверхности к газу или ионному пучку. На рис. 5 показано типичное поведение проникающего потока во времени (кривая проницаемости).

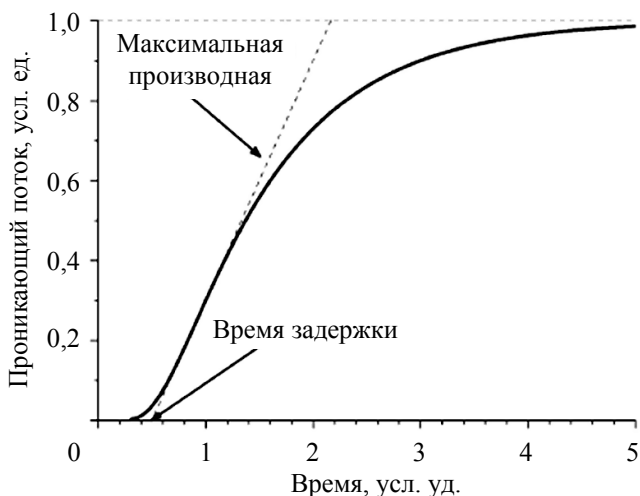


Рис. 5. Кривая проницаемости. Определение времени задержки

После некоторого времени задержки с начала облучения (появления газа на входной стороне) часть атомов водорода достигает обратной поверхности образца, и проникающий поток начинает расти, достигая некоторого стационарного значения. Стационарный проникающий поток и время задержки являются основными характеристиками кривой проницаемости. Существуют различные определения времени задержки, здесь будем использовать время между началом облучения и пересечением оси времени с касательной к кривой проницаемости с максимальным углом наклона (рис. 5).

Поведение проникающего потока из газа (Gas Driven Permeation) зависит, по крайней мере, от четырех факторов: коэффициент диффузии, растворимость, процессы десорбции/абсорбции и структура дефектов [5]. Поэтому расчет экспериментальных кривых, в общем случае, необходимо проводить с помощью численных методов. Однако, существуют некоторые предельные ситуации (режимы), когда можно получить аналитическое решение, описывающее экспериментальные кривые.

Для начала рассмотрим ситуацию без дефектов. В этом случае можно выделить процессы на входной и выходной поверхностях и транспорт водорода через объем образца. Если один из этих процессов идет значительно медленнее и ограничивает скорость проникновения водорода через образец, то говорят о режиме проникновения, лимитированном диффузией (Diffusion Limited Regime, DLR), или режиме, лимитированном поверхностью (Surface Limited Regime, SLR), соответственно. Проникающий поток через мембрану толщиной L во времени в этих режимах описывается следующими формулами [6]:

$$J_{\text{DLR}}(t) = \frac{DS\sqrt{P}}{L} \left\{ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[(-1)^n \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{L^2} t\right) \right] \right\}, \quad (6)$$

$$J_{\text{SLR}}(t) = S^2 P \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} \tanh^2 \left[t \frac{S}{L} \sqrt{PK_1(K_1 + K_2)} \right]. \quad (7)$$

В DLR проникающий поток не зависит от коэффициентов рекомбинации и, наоборот, в SLR нет зависимости от коэффициента диффузии. Таким образом, в экспериментах по проницаемости в DLR режиме из времени задержки можно получить коэффициент диффузии D , а из равновесного проникающего потока можно получить произведение растворимости и коэффициента диффузии $S \times D$. Время задержки в DLR, по определению данному выше, равно

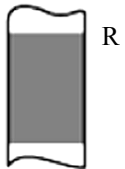
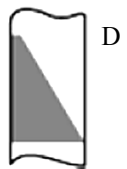
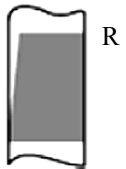
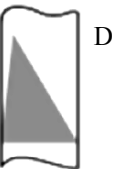
$$\tau_{\text{DLR}} = \frac{L^2}{2\pi^2 D}, \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии; L – толщина образца. Информацию о коэффициенте рекомбинации можно получить из экспериментов в SLR режиме.

Для определения режима проницаемости обычно измеряют зависимость равновесного проникающего потока от давления, в DLR она корневая, в SLR – линейная.

Проницаемость при ионном облучении (Ion Driven Permeation) не зависит от растворимости, но зависит от энергии налетающих ионов, точнее, от глубины внедрения и потока ионов. Ионы беспрепятственно проникают в ТТ, останавливаясь на глубине внедрения. После этого частицы могут диффундировать к одной из поверхностей. Десорбция водорода с каждой из поверхностей, аналогично газовой проницаемости, может быть лимитирована либо поверхностными процессами, либо диффузией. Поэтому выделяется четыре режима проницаемости [6], которые обозначаются: DD, RR, RD, DR (D – diffusion, R – recombination). Первая буква соответствует входной поверхности, вторая - выходной (в [6] режим RR дополнительно разделен на RR_1 и RR_2). Стационарные проникающие потоки для каждого из режимов представлены в таблице.

Характеристики различных режимов проницаемости

Режим	RR	RD	DR	DD
	$C_f \approx C_r \approx C_b$	$C_f \approx C_r \gg C_b$	$C_f \ll C_r \approx C_b$	$C_f \ll C_r \gg C_b$
Распределение частиц по глубине				
Связь проникающего потока с падающим	$\Phi = \frac{k_b}{k_b + k_f} \alpha \Phi_i$	$\Phi = \frac{D_b}{L \sqrt{k_f}} \sqrt{\alpha \Phi_i}$	$\Phi = \frac{r^2 k_b}{D_f} (\alpha \Phi_i)^2$	$\Phi = \frac{r D_b}{L D_f} \alpha \Phi_i$

Примечание. Φ – проникающий сквозь мембрану поток; Φ_i – внедряющий поток; α – коэффициент внедрения; D – коэффициент диффузии; k – коэффициент рекомбинации; r – глубина внедрения; L – толщина мишени. Индексы f, b относятся к лицевой и обратной мембраны.

Каждый из режимов имеет свои характерные особенности, по которым можно их распознать. В RD и DD режимах проникающий поток пропорционален падающему потоку, в RD зависимость корневая, а в DR-квадратичная. При условии неизменного коэффициента диффузии (в зоне внедрения иногда предполагается ускоренная диффузия из-за напряжений в кристаллической решетке и выделения энергии ионов [7, 8]) по всему объему в DD режиме проникающий поток не зависит от температуры. Также нет зависимости от температуры для симметричной мембраны в RR режиме.

В некоторых случаях кривые проницаемости при ионном внедрении можно описать теми же формулами, что и в случае газа. Например, в DD и RD режимах при толщине пленки много больше зоны внедрения, когда концентрация водорода в зоне внедрения устанавливается много быстрее, чем время транспорта водорода через образец, кривая проницаемости будет иметь форму аналогичную уравнению (6).

Влияние дефектов на проницаемость

Дефекты кристаллической решетки не влияют на стационарный проникающий поток, но могут существенно замедлить транспорт водорода через образец, что, соответственно, приводит к увеличению времени задержки. Выделяют два предельных случая: режим эффективного коэффициента диффузии и режим сильных дефектов [9]. Первый случай соответствует слабому заполнению дефектов. Можно показать, что форма кривой проницаемости при этом остается неизменной, а время задержки записывается аналогично уравнению (8) в виде:

$$\tau_{\text{DLR}} = \frac{L^2}{2\pi^2 D_{\text{eff}}}, \quad (9)$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \sum \frac{1}{\xi_j}} = \zeta D, \quad (10)$$

$$\zeta_j = \frac{\lambda^2 \nu}{\rho_j D} \exp\left(-\frac{E_{ij}}{kT}\right), \quad (11)$$

где λ – постоянная решетки; ν – дебаевская частота; ρ_j и E_{ij} – концентрация и энергия выхода из дефекта j -го вида. Подчеркнем еще раз, что дефекты не влияют на стационарный проникающий поток и что он определяется реальным коэффициентом диффузии.

Второй предельный случай соответствует полному заполнению дефектов водородом. Проникающий поток в этом случае равен нулю пока не заполнятся все дефекты, а затем резко выходит на стационар. Время задержки в этом случае называется временем прорыва и равно

$$\tau = \frac{L^2 \rho}{2n_\delta D}, \quad (12)$$

где n_δ – концентрация растворенного водорода на входной поверхности (или глубине внедрения в случае ионов).

Принадлежность к тому или иному режиму зависит от энергии связи и концентрации дефектов, температуры и падающего на поверхность потока ионов (давления, в случае проницаемости из газа).

Влияние примесей в составе пучка ионов

Применительно к термоядерным исследованиям важным вопросом является влияние примесей (гелий, углерод, кислород, азот и др.) в составе падающего потока ионов водорода на накопление и проницаемость изотопов водорода. В последние годы появились новые экспериментальные данные по проницаемости дейтерия при одновременном облучении дейтерием и различными добавками.

В [10, 11] изучалось влияние добавок гелия и углерода при облучении большими потоками ионов дейтерия на проницаемость через вольфрам. Было показано, что добавка 1–3 % примесей существенно влияет на поведение проникающего потока. Причем, природа примесей оказывает определяющее значение. Если добавка гелия приводит к уменьшению проникающего потока, то добавка углерода приводит к существенному увеличению. Отмечается, что при добавке гелия происходит смена режима проницаемости, что, должно быть связано, связано с изменением параметров транспорта дейтерия в зоне внедрения.

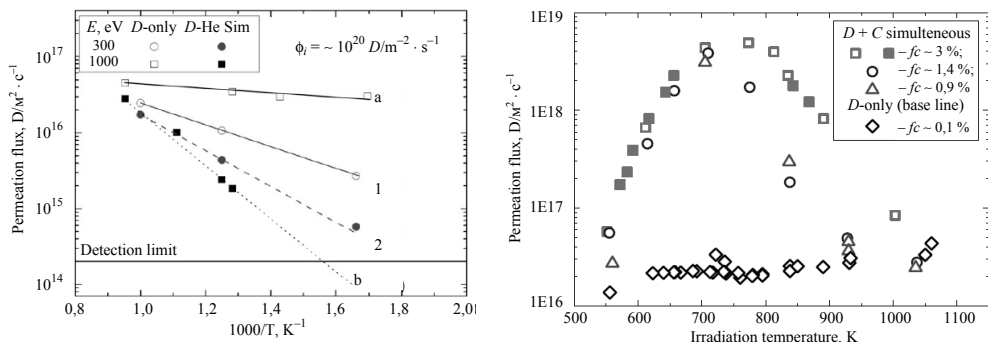


Рис. 6. Зависимость проникающего потока от обратной температуры (а, [10]) и температуры (б, [11]) при облучении ионами дейтерия, с примесью гелия (а) и с примесью углерода (б). Поток ионов – $10^{20} D/m^2 \cdot c$

В [12] исследовалось влияние примесей гелия и азота в дейтериевой плазме на накопление дейтерия в вольфраме. Аналогично [10] добавка гелия привела к снижению накопления дейтерия при больших дозах облучения, при которых основной вклад в накопление вносит захват на больших глубинах, а значит скорость распространения дейтерия по объему. Добавка азота, наоборот, привела к увеличению захваченного количества дейтерия.

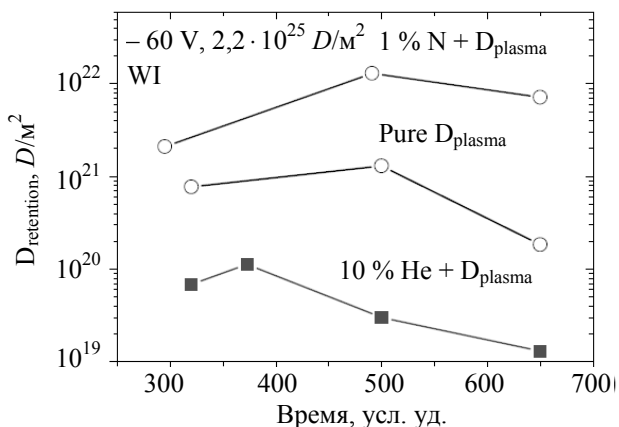


Рис. 7. Зависимость накопления дейтерия в вольфраме при облучении дейтериевой плазмой до дозы $2,2 \cdot 10^{25} D/m^2$ без примесей, с примесью гелия и примесью азота [12]

Таким образом, добавка гелия оказывает противоположное влияние на проницаемость водорода при ионном внедрении по сравнению с более тяжелыми примесями азота и углерода. Основное отличие, по всей видимости, заключается в высокой мобильности атомов гелия, в отличие от более тяжелых атомов углерода и азота. Внедренные атомы гелия часто накапливаются за зоной внедрения, объединяясь в комплексы частиц или даже пузыри, наполненные газом. Вероятно, это служит барьером для проницаемости вглубь образца. Атомы углерода или азота, наоборот малоподвижны и остаются вблизи поверхности, что, вероятно, осложняет десорбцию с поверхности.

В случае примесей углерода можно выделить еще один особый случай, когда на поверхности начинает расти углеводородная пленка. Это происходит, когда доля примесей становится достаточно большой. Если условия роста выполняются, то пленка может вырастать вплоть до нескольких микрометров, что приводит к полному изменению свойств поверхностного слоя, так как известно, что скорость транспорта водорода в углеродных материалах очень мала. В работе [13] проводилось исследование проницаемости дейтерия при ионном внедрении через вольфрам с углеродной пленкой на поверхности. Было показано, что наличие пленки на поверхности сильно влияет на поведение проникающего потока и зависит от энергии и толщины пленки. Можно выделить случаи, когда толщина пленки больше и меньше глубины внедрения. Наличие пленки на поверхности металлической подложки приводит к уменьшению скорости десорбции, поэтому внедрение даже части падающего потока может приводить к повышенному потоку. При больших толщинах пленки также возможен большой проникающий поток, превышающий поток через чистый материал. Для объяснения этого явления предложена модель (рис. 8), учитывающая микроструктуру пленки, наличие в ней трещин, пор и других масштабных дефектов.

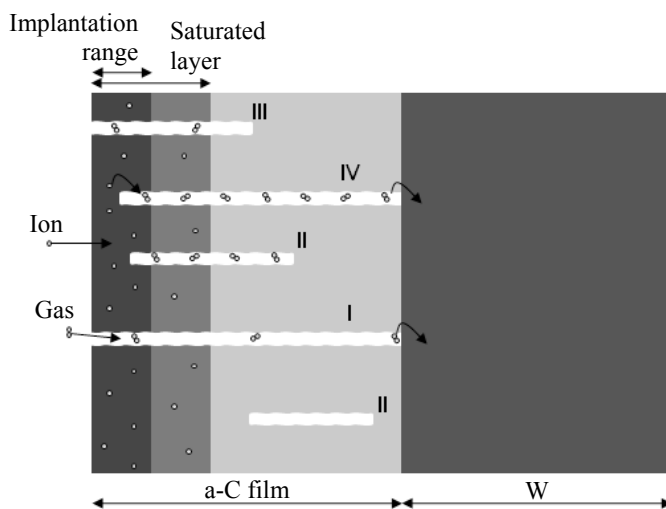


Рис. 8. Модель проникновения водорода через металл с углеродной пленкой на поверхности при облучении ионами [13]

Предполагается, что существует четыре вида «пор» (трещин): 1) сквозь всю толщины пленки; 2) открытые только в сторону вакуума; 3) открытые только

к границе Me-C; 4) закрытые поры. Поры первого типа ответственны за проницаемость из газа. Поры второго и четвертого типа уменьшают проникающий поток. Поры третьего типа позволяют проникать молекулам дейтерия после насыщения поверхностного слоя вплоть до начала поры, когда становится возможным десорбция внутрь поры. Давление в порах может быть очень большим и приводить к большому потоку газовой проницаемости. По такому механизму проникающий поток через металл с покрытием может быть больше, чем через «чистый» материал, несмотря на медленную скорость диффузии водорода в покрытии.

Список литературы

1. Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярко С. С. Проницаемость водорода через металлы. М: МИФИ, 2008. С. 144.
2. Pick M. A., Sonnenberg K. A model for atomic hydrogen-metal interactions – application to recycling, recombination and permeation // *Journal of Nuclear Materials*. 1985. Vol. 131. P. 208–220.
3. Martin A. J. Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces // *Surface Science*. 1978. Vol. 74. P. 479–496.
4. Pisarev A. A., Ogorodnikova O. V., Titkov M. O. Plasma driven tritium uptake and leakage through plasma facing materials // *Fusion Engineering and Design*. 1998. Vol. 41. P. 103–109.
5. Pisarev A., Bacherov A. Hydrogen gas driven permeation through asymmetric membranes in diffusion limited and surface limited regimes: interplay between analytical and numerical calculations // *Physica Scripta*. 2004. Vol. T108. P. 124–128.
6. Briece D. K., Doyle B. L. Simultaneous gas- and plasma-driven hydrogen transport in solids // *The Journal of Vacuum Science and Technology*. 1987. Vol. 5. P. 2311–2314.
7. Venhaus T., Causey R., Doerner R., Abeln T. Behavior of tungsten exposed to high fluences of low energy hydrogen isotopes // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 290–293. P. 505–508.
8. Nakamura H., Shu W., Hayashi T., Nishi M. Tritium permeation study through tungsten and nickel using pure tritium ion beam // *Journal of Nuclear Materials*. 2003. Vol. 313–316. P. 679–684.
9. Longhurst G. R. A simplified model for tritium permeation transient predictions when trapping is active // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. Vol. 212–215. P. 1015–1020.
10. Lee H. T., Tanaka H., Ohtsuka Y., Ueda Y. Ion-driven permeation of deuterium through tungsten under simultaneous helium and deuterium irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. 2011. Vol. 415. P. 696–700.
11. Peng H. Y., Lee H. T., Ohmori M. et al. Ion-driven permeation of deuterium in tungsten by deuterium and carbon mixed ion irradiation. PFMC-13, Rosenheim, Germany, May 2011.
12. Ogorodnikova O. V., Sugiyama K., Markin A. et al. Effect of nitrogen seeding into deuterium plasma on deuterium retention in tungsten. PFMC-13, Rosenheim, Germany, May 2011.
13. Gasparyan Yu., Mayer M., Pisarev A. et al. Deuterium permeation through carbon-coated tungsten during ion bombardment // *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110. P. 33303.