

УДК: 538.931

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_10

Рециркуляция изотопов водорода сверхпроницаемыми мембранами в термоядерных установках: мембраны из ванадиевого сплава с пониженной растворимостью водорода

В. Н. Алимов, А. О. Буснюк, С. Р. Кузенов,
Е. Ю. Передистов, А. И. Лившиц

Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. М. А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

euperedistov@yandex.ru

Для исследования явления сверхпроницаемости металлических мембран по отношению к надтепловым водородным частицам создана плазменно-мембранная установка СУПМЕМ-1. С помощью СУПМЕМ-1 исследован перенос водорода через мембрану из сплава V-6,5Pd при ее взаимодействии с молекулами H_2 , атомами H, полученными путем термической диссоциации молекул H_2 на накаливаемой металлической поверхности, и надтепловыми водородными частицами холодной водородной плазмы. Мембрана продемонстрировала сверхпроницаемость при взаимодействии с тепловыми атомами H. При взаимодействии с холодной водородной плазмой сверхпроницаемость наблюдалась, когда мембрана находилась под плавающим потенциалом. При отрицательном электрическом смещении мембранного образца наблюдалось падение потока, проникающего сквозь мембрану из водородной плазмы, обусловленное химическим и физическим ионным распылением. In situ декарбонизация мембранного образца в кислороде при температуре ≈ 1500 °C с последующим растворением кислорода в объеме мембраны сделали ее устойчивой к ионному распылению и, соответственно, сверхпроницаемой во всем исследованном диапазоне смещений относительно плазмы.

1. Введение

1.1. Что такое сверхпроницаемые мембраны (СПМ)?

Металлические мембраны макроскопической толщины могут быть сверхпроницаемыми для водородных частиц, если их энергия (кинетическая, химическая или внутренняя) превышает ~ 1 эВ [1]. Это означает, что практически вся та часть падающего потока надтепловых водородных частиц, которая не претерпевает кинетического отражения от поверхности, проходит сквозь

мембрану независимо от ее толщины и температуры. В случае атомов водорода с тепловыми скоростями (они по сравнению с молекулами имеют избыточную химическую энергию 2,25 эВ) эта часть составляет ~20 % [2, 3], а в случае более энергетичных водородных частиц (например, ускоренных ионов) эта доля близка к единице [3, 4]. Таким образом, проницаемость металлической мембраны приближается к пределу – проницаемости отверстия в тонкой стенке той же площади.

СПМ практически непроницаемы для любых других газов, включая He, а также для обычных тепловых молекул водорода (H_2 , D_2 , T_2).

СПМ способны автоматически сжимать проникающий водород на порядки величины.

Важным преимуществом СПМ является ее полная совместимость с тритием (отсутствие движущихся частей, требующих смазки, отсутствие органических жидкостей и т. п.). Работа СПМ с тритием проверялась экспериментально специально для демонстрации возможности применения таких мембранных технологий в ТЯР [5, 6].

1.2. Возможное применение СПМ в термоядерных устройствах

Сверхпроницаемые мембраны (СПМ) имеют ряд преимуществ для их применения в термоядерных устройствах. Это: 1) максимально возможная скорость откачки надтеплого водорода с возможностью работы при плотности потока до $\sim 10^{19}$ см⁻²·с⁻¹; 2) работа в стационарном режиме; 3) 100 %-ная селективность проникновения водорода (включая тритий) по отношению ко всем другим газам, включая He; 4) автоматическое сжатие проникающего водорода на порядки величины; 5) малое накопление водорода (трития); 6) отсутствие каких-либо движущихся частей; 7) способность работать в широком диапазоне температур (от 20 до ~ 1000 °С); 8) возможность работы в сильном магнитном поле. Пункты 1–3, 5, 6 кажутся особенно важными для работы с тритием.

Откачка энергетичных водородных частиц (нейтралов) с помощью СПМ непосредственно в области рабочей и диверторной плазмы может быть применена для управления потоками частиц (particle control) и, соответственно, режимами работы термоядерной установки [7, 8].

Другое направление применений СПМ – откачка, компрессия и отделение D/T смеси от He в топливном цикле ТЯР. Здесь СПМ открывают возможность короткоциклового (т. е. непосредственно за дивертором) отделения D/T смеси от He и ее автоматического возвращения обратно в рабочую плазму, минуя тритиевый завод [4, 9–14]. Такая схема, известная также как «прямой внутренний рециклинг» (direct internal recycling, DIR) [13, 14], предлагалась для ИТЭР [9–12] в качестве альтернативы варианту рециклинга D/T с помощью криогенной откачки, который был предпочтен и реализуется в настоящее время. Однако для постИТЭРовских ТЯР, в которых планируемый расход трития существенно выше, чисто криогенное решение едва ли возможно из-за неприемлемого накопления трития [13, 14]. Поэтому предлагается большую часть D/T смеси отделять от He и рециркулировать с помощью СПМ, расположенной непосредственно за дивертором [9–14].

В идеальном случае СПМ, расположенная в непосредственной близости от дивертора (рис. 1), могла бы откачивать надтепловые водородные частицы (энергетические нейтралы), поступающие прямо из дивертора [7, 8]. В этом случае рециклинг D/T с помощью СПМ не требует ни каких-либо существенных дополнительных устройств, ни затрат энергии. Однако ближайшее поколение ТЯР (включая ТРТ [24]) будет еще представлено экспериментальными установками, и режимы работы дивертора в них будут варьироваться. Следовательно, дивертор не может служить пока единственным источником надтеплого водорода, обеспечивающего работу СПМ, и предполагается установка второй, более удаленной СПМ (рис. 1), обеспеченной собственным генератором надтеплого водорода [9–14, 24]. Таким генератором может служить, например, горячая металлическая поверхность («атомизатор»), на которой происходит диссоциация молекул D_2 и T_2 на атомы [5, 6, 9–11, 15, 16, 23, 24], либо холодная водородная плазма [12, 14, 17–23].

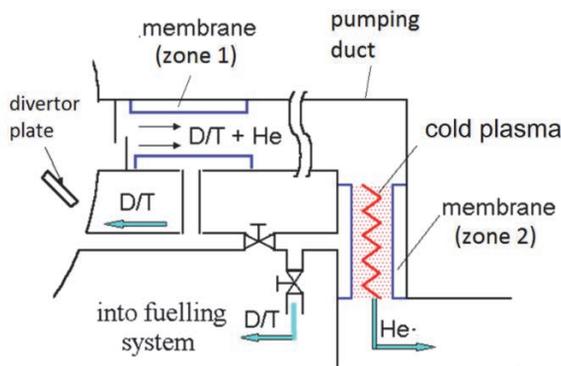


Рис. 1. Концептуальная схема короткоциклового отделения D/T от He с помощью СПМ

Возвращаясь к собственно СПМ, следует сказать о материалах, наиболее подходящих для их изготовления. Хотя явление сверхпроницаемости было продемонстрировано с мембранами из целого ряда переходных металлов и сплавов [3], с точки зрения обеспечения максимальной плотности проникающего потока и возможности работы при высокой температуре наиболее подходящими являются металлы 5-й группы (V, Nb and Ta) [3, 15]. Поэтому именно из Nb и V были сделаны СПМ, предназначенные для демонстрации их применимости в УТС [5–10, 15].

Однако металлы 5-й группы (включая ванадий) обладают высокой растворимостью водорода, что может приводить к заметному накоплению трития в СПМ, если они работают при недостаточно высокой температуре. В этом смысле важно иметь возможность управлять растворимостью водорода в материале мембраны путем его легирования.

Целью данной работы было получение и исследование явления сверхпроницаемости с мембранным образцом из сплава ванадия (V-Pd), обладающего пониженной по сравнению с чистым V растворимостью водорода. В статье также уделяется внимание описанию недавно созданной плазменно-мембранной установки СУПМЕМ-1, впервые использованной в данном экспериментальном исследовании.

2. Сверхпроницаемые мембраны и накопление в них трития

2.1. Принцип работы и основные соотношения

Основные представления о явлении сверхпроницаемости иллюстрирует потенциальная диаграмма системы *водород – металлическая мембрана* (рис. 2, для определенности построена для V) [3, 25].

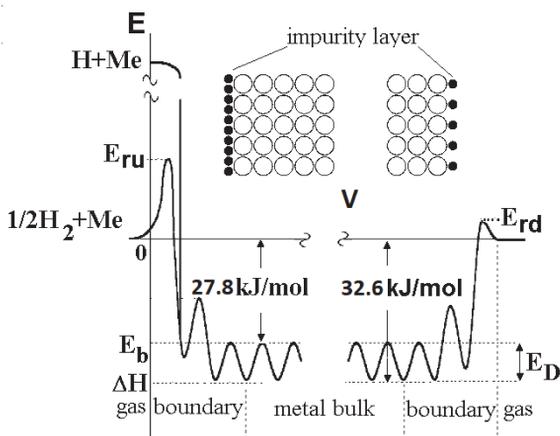


Рис. 2. Диаграмма потенциальной энергии системы *водород – ванадиевая мембрана*. За нулевой энергетический уровень принята энергия атома Н в молекуле H_2

Важной особенностью этой потенциальной диаграммы является потенциальный барьер E_{ru} на входной поверхности. Этот барьер препятствует диссоциативной абсорбции молекул H_2 и ассоциативному (в виде H_2) выделению поглощенных атомов водорода. Барьер E_{ru} является труднопреодолимым препятствием для абсорбции тепловых молекул H_2 , и мембрана практически непроницаема для них. Надтепловые водородные частицы, обладающие избытком энергии (кинетической, внутренней или химической), могут свободно входить в металл, несмотря на барьер. В металлической решетке они быстро «остывают», и теперь барьер $E_{ru} - E_b$ (рис. 2) «отражает» их обратно в решетку при попытках десорбироваться в газ. Если барьер достаточно высок, а температура металла достаточно низка («условие сильного отражения» [1, 3]), растворенные атомы Н с большей вероятностью достигнут выходной стороны мембраны путем диффузии, чем десорбируются обратно. Абсорбированные атомы Н отражаются также и от барьера на выходной поверхности $E_{rd} - E_b$ (рис. 2) и таким образом многократно пересекают мембрану путем случайных диффузионных блужданий. В результате абсорбированные атомы Н «забывают» свое исходное положение и десорбируются налево или направо в зависимости только от относительной высоты поверхностного барьера. Если $E_{ru} > E_{rd}$, то большая часть имплантированных частиц водорода пройдет через мембрану независимо от температуры и толщины мембраны. Также очевидно, что концентрация поглощенных атомов водорода практически постоянна по толщине мембраны в этом режиме проницаемости.

Для понимания физико-химической природы следует иметь в виду, что барьер отсутствует в случае атомарно-чистой поверхности переходных металлов ($E_{ru} = 0$) [3, 26–28], но появляется на «реальной» металлической поверхности, т. е. на поверхности, покрытой монослоем неметаллической примеси (см. вставку на рис. 2) [2, 3, 26]. Такой примесный монослой остается на поверхности металла в результате растворения многоатомных пленок (например, оксидов) в объеме металлического образца при его нагревании в вакууме. Такой остаточный примесный монослой отличается особой термической и химической стабильностью [3, 26]. Если температура не слишком низкая, этот неметаллический монослой находится в динамическом равновесии с примесью, растворенной в объеме металла (явление поверхностной сегрегации) [26], благодаря чему такое монослойное покрытие может сохраняться в условиях распыления энергичными частицами водорода [29].

Напомним несколько соотношений, которые определяют основные технически значимые свойства СПМ [3, 15].

Прежде всего это максимальная плотность потока j , возможная в режиме сверхпроницаемости. Здесь важно то, что термическое выделение абсорбированных атомов водорода в газ при не самой высокой температуре ($T < 1000$ °C) возможно только в составе молекул, т. е. через барьеры E_{ru} и E_{rd} переходят пары абсорбированных атомов. Вероятность такого рекомбинативного выделения пропорциональна концентрации абсорбированных атомов водорода c [1, 2] (а десорбируемый поток пропорционален c^2). Поскольку с ростом плотности проникающего потока j растет c , способность барьера E_{ru} отражать абсорбированные атомы H обратно в металл уменьшается и при достаточно высокой j вероятность обратного выделения в газ становится равной вероятности достижения абсорбированным атомом противоположной границы мембраны, перенос водорода в режиме сверхпроницаемости прекращается. Следовательно, в режиме сверхпроницаемости плотность потока должна быть существенно ниже. Согласно [3] это ограничение выражается как

$$j \ll \frac{K^2 D^2}{L^2 z \alpha_u}, \quad (1)$$

где K , D – константа растворимости и коэффициент диффузии водорода в металле (сплаве) соответственно, L – толщина СПМ, α_u – вероятность диссоциативной абсорбции молекулы H_2 на входной стороне СПМ за одно столкновение с поверхностью, z – газокINETический коэффициент. Далее (рис. 2) [3]:

$$K = K^* \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (2)$$

$$D = D^* \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (3)$$

$$\alpha_u = \alpha_u^* \exp\left(-\frac{E_{ru}}{RT}\right), \quad (4)$$

где ΔH – энтальпия растворения водорода в металле (сплаве) (рис. 2), E_D – энергия активации диффузии атома H (рис. 2), а K^* , D^* и α_u^* – соответствующие предэкспоненциальные множители. С учетом формул (2)–(4) (см. также рис. 2) получаем:

$$j \ll \frac{(K^* D^*)^2}{L^2 z \alpha_u^*} \exp \frac{2(E_{ru} - E_b)}{RT}. \quad (5)$$

Другим важным параметром является максимальное давление водорода p_d на выходной стороне мембраны которое способна обеспечить СПМ при заданных проникающем потоке j ($j \leq j_{\max}$) и температуре благодаря упомянутой выше способности компримировать проникающий водород. Если при стационарном проникающем потоке полностью прекратить отвод водорода с выходной стороны СПМ, его давление на выходной стороне будет расти до значения [25]

$$p_{d \max} = \frac{j}{z \alpha_u}, \quad (6)$$

при котором обратный поток термолитованного молекулярного водорода, проникающего сквозь СПМ с выходной стороны, сравняется с прямым потоком. При $p_{d \max}$ СПМ-откачка, разумеется, равна 0 и, соответственно, рабочее выходное давление p_d должно быть существенно ниже, т. е.

$$p_d \ll \frac{j}{z \alpha_u} \quad (7)$$

или, с учетом (4),

$$p_d \ll \frac{j}{z \alpha_u^*} \exp \frac{2E_{ru}}{RT}. \quad (8)$$

При стационарном режиме работы в СПМ установится практически постоянная по толщине [1–3] концентрация абсорбированного водорода [25]:

$$c = \sqrt{\frac{p_{d \max} / p_d + \alpha_d / \alpha_u}{1 + \alpha_d / \alpha_u}} \sqrt{p_d} K. \quad (9)$$

В случае достаточно сильной благоприятной асимметрии СПМ, а именно при

$$\alpha_d / \alpha_u \gg 1, \quad (10)$$

выражение для c упрощается:

$$c = \sqrt{\frac{p_{d \max}}{p_d} \frac{\alpha_u}{\alpha_d} + 1} \sqrt{p_d} K, \quad (11)$$

а при еще более сильной благоприятной асимметрии, когда

$$\alpha_d / \alpha_u \gg p_{d \max} / p_d, \quad (12)$$

становится

$$c \approx \sqrt{p_d} K \quad (13)$$

или, с учетом (2),

$$c \approx \sqrt{p_d} K^* \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right). \quad (14)$$

2.2. Удержание трития в СПМ при короткоцикловом отделении D/T от He

С помощью полученных соотношений может быть найдена площадь СПМ, требуемая для откачки D/T в термоядерном устройстве и накопления трития в СПМ. Если общий поток D_2/T_2 в выхлопе ТЯР равен J , а плотность потока, проходящего через СПМ, равна j , то площадь СПМ S_{SPM} необходимая для откачки из выхлопного потока основной доли D_2/T_2 , равна

$$S_{SPM} = \frac{J}{j}, \quad (15)$$

а общее количество трития, накопленного в СПМ, составляет

$$G \approx 0,5cS_{SPM}L, \quad (16)$$

где коэффициент 0,5 учитывает тот факт, что тритий составляет половину D/T, накопленного в СПМ. Для СПМ с сильной благоприятной асимметрией (12) с учетом (14) и (15)

$$G \approx 0,5cS_{SPM}L = 0,5L \frac{J}{j} \sqrt{p_d} K = 0,5L \frac{J}{j} \sqrt{p_d} K^* \exp\left[\frac{\Delta H}{RT}\right]. \quad (17)$$

Как видно из (15) и (17), значения S_{SPM} и G уменьшаются с увеличением плотности проникающего потока j пропорционально $1/j$. Соответственно, целесообразно увеличить j в той мере, в какой это возможно с точки зрения, во-первых, скорости генерации надтеплового водорода и, во-вторых, сохранения режима сверхпроницаемости, т. е. выполнение условия (1). Что касается генерации надтеплового водорода, непосредственно в комбинации с СПМ из чистых V и Nb были применены термическая диссоциация молекул H_2 на горячей металлической поверхности [5, 6, 15, 16] и генерация в водородной плазме [13, 14, 17–21, 29]. Оба метода позволили достичь j масштаба $10^{17} H_2/(см^2 \cdot с)$ в режиме сверхпроницаемости [15, 17]. Покажем, что это находится в соответствии с условием сверхпроницаемости (1). Для оценок, относящихся к D/T, используем константу растворимости K_V и коэффициент диффузии *протия* в ванадии D_V [30]:

$$K_V = 2 \cdot 10^{-6} \exp \frac{33 \text{ кДж/моль}}{RT} (\text{Н/М})/\text{Па}^{0,5}, \quad (18)$$

$$D_V = 3,5 \cdot 10^{-4} \exp \left(-\frac{5,0 \text{ кДж/моль}}{RT} \right) \text{см}^2/\text{с}. \quad (19)$$

Полагая $\alpha_u \approx 10^{-4}$ (типичное значение для V с растворенным в нем O при $T = 400\text{--}700$ °C [31]), из (1) получаем, что для осуществления сверхпроницаемости ванадиевой мембраны толщиной $L = 0,01$ см должно быть:

$$j \ll 5 \cdot 10^{19} \text{ Н}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ при } 600 \text{ °C}, \quad (20)$$

$$j \ll 2 \cdot 10^{19} \text{ Н}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ при } 700 \text{ °C}. \quad (21)$$

Таким образом, в случае СПМ из чистого ванадия условие сверхпроницаемости (1) выполняется для плотности проникающего потока масштаба $10^{17} \text{ Н}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$ с хорошим запасом.

Принимая $j = 10^{17} \text{ Н}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, оценим, какие требуются S_{SPM} для конкретных термоядерных установок и какие при этом получаются G в случае СПМ из чистого V толщиной 0,01 см. Например, полагая для ИТЭР $J = 170 \text{ м}^3 \text{ Па/с} = 4,5 \cdot 10^{22} (D_2/T_2)/\text{с}$, получаем $S_{SPM} = 45 \text{ м}^2$. Имея в виду, что работа СПМ в схеме короткоциклового отделения D/T от He (разд. 1, рис. 1) предполагается в диапазоне давлений $10^{-4}\text{--}10^{-1}$ Торр [12–14, 18], для оценки G положим выходное давление $p_d = 1$ Торр (133 Па). В таком случае с помощью (17) и (18) получим $G = 3,0\text{г}$ и $1,7\text{г}$ при 500 °C и 600 °C соответственно.

В постИТЭРовских устройствах, где расход D/T предполагается на порядок выше [13, 14], накопление трития в СПМ соответственно возрастет и может стать непренебрежимым. К тому же, может оказаться целесообразным работать при более высоком выходном давлении, p_d (т. е. более высоком давлении в контуре короткоцикловой рециркуляции) и/или при более низкой температуре, когда, согласно (17), G дополнительно возрастает.

Согласно (17) снижение растворимости водорода в материале (снижение K) ведет к снижению G , а при фиксированном G – к возможности снизить температуру или повысить выходное давление D/T, но при этом, согласно (1), резко (пропорционально K^2) ужесточается ограничение плотности потока. Например, снижение G в ≈ 3 раза было бы достаточно значимым для указанных выше целей. Но будет ли мембрана из такого материала сохранять сверхпроницаемость при технически достижимой плотности потока $\approx 10^{17} \text{ Н}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$? Для ответа на этот вопрос следует еще учесть, что в условие (1) входит не только константа растворимости водорода K , но и коэффициент диффузии D , который при легировании ванадия, как правило, снижается. Конкретно при легировании ванадия палладием следует ожидать снижения D приблизительно вдвое [32], и с учетом этого следует вместо (20) и (21) использовать

в $\left(\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{2}\right)^2$ более жесткое ограничение. Таким образом, для СПМ из сплава должно быть:

$$j \ll 1,4 \cdot 10^{18} \text{ H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ при } 600 \text{ }^\circ\text{C}, \quad (22)$$

$$j \ll 1,0 \cdot 10^{18} \text{ H}_2/(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \text{ при } 700 \text{ }^\circ\text{C}. \quad (23)$$

Как можно видеть, запас еще есть, но снижать K более чем в 3 раза едва ли имеет смысл, если, конечно, не иметь в виду гипотетическую возможность существенного снижения вероятности диссоциативной абсорбции $\alpha_{и}$ (см. (4) и рис. 2) в случае ванадия и его сплавов (например, в случае Nb $\alpha_{и}$ оказывается ниже более чем на порядок [26]).

2.3. Ванадиевые сплавы с пониженной растворимостью водорода

Задача легирования ванадия заключается в том, чтобы оптимально снизить растворимость водорода, но по возможности сохранить характерный для ванадия высокий коэффициент диффузии водорода (см. (19)). Для этого сплав должен представлять собой разупорядоченный раствор легирующего элемента, замещающего ванадий и, следовательно, имеющего ту же, что и ванадий, ОЦК-решетку.

Растворимость водорода была исследована в ряде бинарных ОЦК V–кМе сплавов (k – концентрация легирующего металла в сплаве, ат. %) [33–36]. Результаты этих исследований можно обобщить эмпирической формулой

$$K_{V-kMe} = K_V^* \exp\left(-\frac{\Delta H_V + q_{Me}k}{RT}\right), \quad (24)$$

где K_{V-kMe} – константа растворимости водорода в сплаве V–кМе, K_V^* – предэкспоненциальный множитель для чистого ванадия (согласно (18) $K_V^* = 2 \cdot 10^{-6} (H/M) / \text{Па}^{0,5}$), ΔH_V – молярная энтальпия растворения водорода в чистом ванадии, q_{Me} – эмпирический коэффициент для данного легирующего элемента. Эмпирическая формула (24) выражает тот факт, что при легировании ванадия снижение K_{V-kMe} происходит за счет роста энтальпии растворения (пропорционального k), тогда как предэкспоненциальный (энтропийный) множитель не изменяется (заметим, что ΔH_V – отрицательная величина, $\Delta H_V = -33$ кДж/моль).

Оказалось, что одним из элементов, наиболее эффективно снижающих растворимость водорода в ОЦК-сплавах ванадия, является Pd ($q_{Pd} = 1087 \frac{\text{кДж}}{\text{моль ат.}\%}$)

[33, 34], вот почему в качестве материала СПМ в данной работе был выбран сплав V–Pd. Соответственно, относительное снижение растворимости водорода при легировании ванадия палладием выражается как

$$\frac{K_{V-кМе}}{K_V} = \exp\left(-\frac{1087 \cdot \kappa \left(\frac{\kappa \text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}\right)}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{130\kappa}{T}\right). \quad (25)$$

Температурная зависимость $\frac{K_{V-кМе}}{K_V}$ представлена на рис. 3. Как можно видеть, желаемое снижение растворимости в ≈ 3 раза достигается при содержании ≈ 7 ат. % Pd в сплаве.

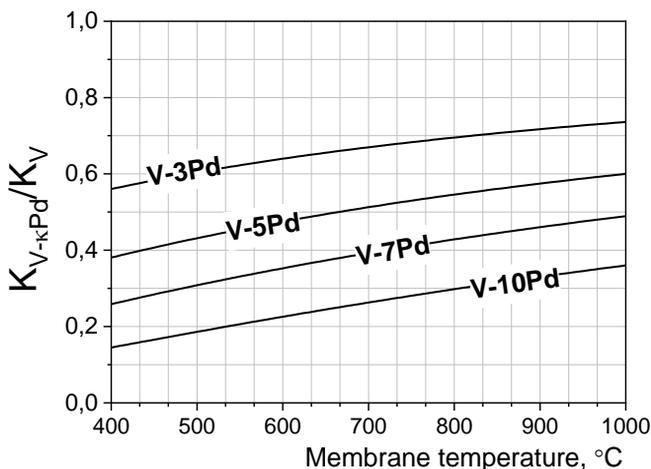


Рис. 3. Влияние легирования ванадия палладием на растворимость водорода в зависимости от температуры

3. Эксперимент

3.1. Схема мембранно-плазменного эксперимента. Установка СУПМЕМ-1

На рис. 4 представлена концептуальная схема мембранно-плазменной установки СУПМЕМ-1, предназначенной для исследования явления сверхпроницаемости и сверхпроницаемых мембран (СПМ). Схема в значительной мере подобна той, которая использовалась в более ранних работах [17, 29], с тем важным отличием, что новая установка является сверхвысоковакуумной. Это особенно важно для исследований сверхпроницаемости, в которых ключевую роль играет возможность управления состоянием поверхностей мембранного образца.

Установка состоит из следующих основных частей (рис. 4): вакуумной камеры входа (I), вакуумной камеры выхода (II), вакуумной камеры масс-спектрометра (III), узла мембраны (IV), системы откачки (V), системы водяного охлаждения (VI), генератора плазмы (VII), магнитной системы (VIII), системы напуска газов (IX), системы питания (X), системы сбора информации (XI).

Все вакуумные камеры и коммуникации изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Все фланцевые соединения уплотняются медными прокладками. Максимальная температура прогрева установки 400 °С (за исключением датчиков давления и вентилялей).

Установка монтируется на механической раме-основании.

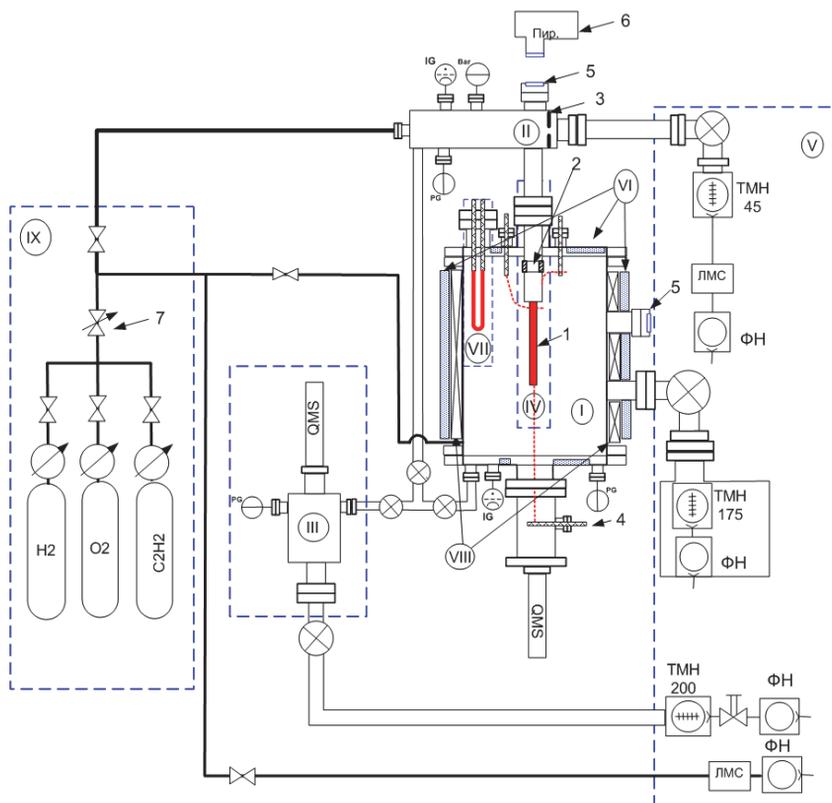


Рис. 4. Схема установки СУПМЕМ-1. Основные части установки, перечисленные выше, помечены римскими цифрами и выделены пунктирными рамками (кроме частей I и II): 1 – трубчатая мембрана из сплава ванадия, 2 – керамический изолятор, 3 – откачное отверстие проводимостью 4 л/с, 4 – высокоамперный ввод, 5 – смотровое окно, 6 – пирометр; IG – ионизационный датчик давления, PG – датчик давления Пирани, Ваг – датчик давления «Баратрон», ТМН – турбомолекулярный насос, ФН – форвакуумный насос, ЛМС – ловушка масляная сорбционная

Электрически изолированная прямонакальная трубчатая мембрана диаметром 6 мм разделяет две сверхвысоковакуумные камеры таким образом, что внешняя сторона трубчатой мембраны обращена во входную камеру, а внутренняя – в выходную. При проведении мембранного эксперимента в непрерывно откачиваемую с помощью ТМН входную камеру поступает поток H_2 , J_{H_2} , и в результате устанавливается входное давление водорода P_u . Проникающий через мембрану водород поступает в непрерывно откачиваемую с помощью ТМН выходную камеру и создает в ней давление P_d , измерение кото-

рого при известной скорости откачки дает величину проникающего потока (скорость откачки определяется известной проводимостью откачной трубки).

Во входной камере вдоль ее *водоохлаждаемых* стенок установлены 5 прямонакальных нитей из танталовой проволоки (на рис. 4 показана одна из нитей), которые имеют два назначения: служат для генерации атомов водорода путем термической диссоциации молекул H_2 [5, 6, 15, 16] и являются катодами дугового разряда, генерирующего холодную водородную плазму в неоднородном (multicusp) магнитном поле [17, 29, 37].

Прямая видимость между горячей поверхностью танталовых нитей и мембранным образцом отсутствует, и атомы водорода, образованные на поверхности нити, могут попадать на образец лишь после хотя бы одного столкновения со стенками вакуумной камеры. В среднем до своей рекомбинации атомы H сталкиваются со стенкой несколько раз и, соответственно, атомарный водород имеет температуру близкую к температуре стенок водоохлаждаемой камеры. Таким образом, атомарный водород является тепловым в том смысле, что кинетическая энергия атомов H соответствует температуре стенки (тогда как их химическая энергия, равная 2,25 эВ, на порядки величины превосходит тепловую, следовательно, «тепловые» атомы H – это надтепловые частицы, по отношению к которым возможна сверхпроницаемость [5, 6, 15, 16]).

Вдоль стенок входной камеры снаружи (рис. 5) установлены постоянные магниты (Sm-Co), которые создают неоднородное магнитное поле в пристеночной области и тем самым обеспечивают возможность зажигания разряда *низкого* давления (начиная с $\approx 0,1$ Па) между горячими танталовыми катодами и стенкой вакуумной камеры (анодом) [17, 29, 37]. В этом разряде образуется холодная водородная плазма, которая заполняет камеру и взаимодействует с мембранным образцом.

Благодаря тому, что мембранный образец электрически изолирован, на него может быть подано электрическое смещение относительно плазмы, тем самым может контролируемо варьироваться энергия падающих ионов (начиная от ≈ 1 эВ).

Другая особенность данного эксперимента заключается в том, что нагрев мембранного образца осуществляется его прямым накалом [17, 18, 26, 29]. Это обеспечивает следующие преимущества и возможности:

- отсутствует внешний нагреватель, который может являться источником примесей, осаждаемых на одну из сторон мембранного образца, что может иметь критическое значение в исследованиях явления сверхпроницаемости, за которое, как сказано выше, отвечает специальное состояние входной и выходной поверхностей мембраны;

- температура образца может варьироваться от комнатной и вплоть до самых высоких температур, ограниченных лишь точкой плавления. Благодаря этому не только расширяется диапазон температур, в котором проводится исследование транспорта водорода, но и становится возможным *in situ* обработки мембранного образца как в сверхвысоком вакууме [2, 3], так и в контролируемой среде химически активных газов [2, 3, 26, 29, 31], включая контролируемое введение и удаление примесей O [26, 31], C [29, 31], удаление напыленных/перепыленных в процессе эксперимента материалов [18], термическую и химическую активацию [2, 3, 26, 31].

Установка СУПМЕМ-1 позволяет проводить следующие исследования:

1. Определять проницаемость мембраны по отношению к обычному молекулярному водороду (molecule driven permeation, PDP) в зависимости от T_m , P_u а также α_u и $E_{ги}$ (свойства барьера варьируются путем контролируемой модификации монослойного покрытия мембраны, см. ниже).

2. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с тепловым атомарным водородом (atom driven permeation, ADP) в зависимости от T_m , P_u и j .

3. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с холодной водородной плазмой (plasma driven permeation, PDP) в зависимости от T_m , P_u и j , а также от параметров плазмы (в первую очередь, от плотности). Мембранный образец находится под плавающим потенциалом.

4. Исследовать проницаемость (сверхпроницаемость) мембраны при взаимодействии с ионами водорода в зависимости от энергии ионов в диапазоне от ≈ 1 эВ до нескольких кэВ, варьируя при этом T_m , а также α_u и $E_{ги}$. Мембранный образец взаимодействует с холодной водородной плазмой, энергия падающих ионов варьируется электрическим смещением, подаваемым на образец.

5. Определять максимальную компрессию проникающего водорода. Для этого откачка выходной камеры прекращается, и проникающий водород накапливается в выходном объеме до такого давления, при котором обратный поток молекул через мембрану становится равным прямому потоку, обусловленному взаимодействием мембраны с атомами или плазмой. Максимальная компрессия может быть определена в зависимости от T_m , P_u , j , а также α_u и $E_{ги}$.

6. Демонстрировать мембранную рециркуляцию водорода. Для этого входная камера соединяется с выходной (рис. 4), ее откачка прекращается, и сжатый мембраной водород возвращается обратно во входную камеру.

Фотография СУПМЕМ-1 представлена на рис. 5.

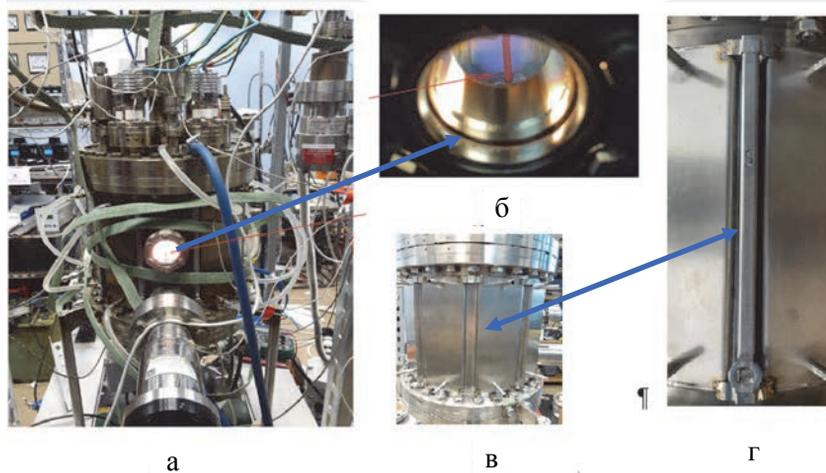


Рис. 5. Фото СУПМЕМ-1: а – общий вид, б – вид на плазму и нагретый образец мембраны через оптическое окно, в – входная вакуумная камера с секционированной системой водяного охлаждения, г – магнит Sm-Co, прикрепленный к стенке камеры между двумя секциями водяного охлаждения

3.2. Генератор плазмы

Общая концепция образования холодной водородной плазмы низкого давления, заполняющей входную камеру, дана в работах [37, 38]. Водородная плазма генерируется в разряде с горячим катодом в неоднородном (multicusp) магнитном поле.

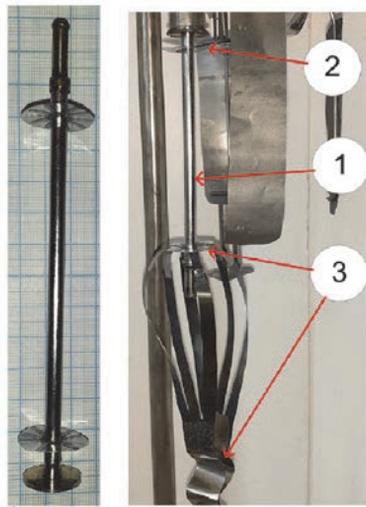


Рис. 6. Образец прямонакальной мембраны из сплава V–6,5Pd: слева – образец, подготовленный к установке и подключению токовводов; справа – образец, установленный в СУПМЕМ-1; 1 – мембрана, 2, 3 – верхний и нижний токоподводы соответственно

Неоднородное магнитное поле создавалось 10-ю постоянными Sm-Co магнитами в виде стержней длиной 22 см и прямоугольным сечением 9×13 мм, расположенных вокруг цилиндрической камеры и закрепленных на ее внешней стороне по образующей (рис. 5). Магниты обращены внутрь камеры попеременно северным и южным полюсами. Входная камера охлаждалась водой, а для размещения магнитов как можно ближе к стенке камеры рубашка водяного охлаждения была разбита на 10 отдельных секций, между которыми магниты крепились непосредственно к тонкой стенке камеры (рис. 5, в, г).

Пять омически нагреваемых нитей из Ta (диаметром 0,8 мм и длиной 150 мм) служат катодами. Каждая нить расположена в медианной плоскости между двумя соседними магнитами и нагревается независимо от отдельного трансформатора. Для предотвращения напыления материала катода на мембранный образец установлены экраны из молибденовой фольги, находящиеся под плавающим потенциалом. Плазма генерируется электрическим разрядом между катодами и стенкой камеры, служащей анодом. Типичное анодное напряжение 50–70 В. Ток разряда варьируется накалом катодов и при данной площади танталовых катодов может достигать 10 А. Разряд устойчиво горит при давлении водорода 0,1 Па и выше. Генерируемая первичными (термоэмиссионными) электронами водородная плазма, а также надтепловые

нейтральные водородные частицы, включая атомы Н, растекается по всему объему входной камеры. Плотность созданной таким образом плазмы составляет порядка 10^{10} – 10^{11} см⁻³, ее электронная температура ~0,6 эВ [17, 37, 38].

3.3. Мембранный образец

3.3.1. Конструкция.

Мембранный образец из сплава V–6,5 ат. % Pd изготовлен компанией ООО «МЕВОДЭНА» (<https://mevodena.su/>).

Мембранный образец имеет форму трубки, заглушенной с одного конца (форму, подобную пробирке). Длина трубчатой мембраны составляет 121 мм, диаметр 6,1 мм, толщина стенки 150 мкм. Ее внешняя сторона является входной стороной мембраны, а внутренняя – выходной. Водород проникает внутрь трубчатой мембраны и через ее открытый конец поступает в выходную вакуумную камеру (см. рис. 4).

Как было сказано выше важную роль играет омический нагрев мембраны, позволяющий варьировать температуру мембраны от комнатной вплоть до точки плавления. Электрический ток вводится в вакуумную камеру по сильноточным вакуумным вводам, два из которых служат для нагрева собственно трубчатой мембраны, а третий – для организации дополнительной цепи нагрева конструкционных элементов, к которым прикреплена мембрана, с целью выравнивания температуры мембраны по ее длине. Ток подается к мембране по гибким токопроводам (см. рис. 6), изготовленным из никеля, молибдена и ванадия. Непосредственно к трубчатой мембране примыкают части токопроводов, изготовленных из ванадиевой фольги толщиной 150 мкм.

С помощью керамической вставки мембранный образец был электрически изолирован от заземленной вакуумной камеры, благодаря этому она могла быть электрически смещена относительно земли и, следовательно, относительно плазмы, потенциал которой равен потенциалу стенки камеры [17, 38].

Температура мембраны от 350 °С и выше измерялась пирометром (см. рис. 4) по излучению, исходящему *изнутри* трубчатой мембраны (близкому к излучению абсолютно черного тела).

3.3.2. Предварительная обработка.

Возможность высокотемпературного нагрева мембранного образца в сверхвысоком вакууме позволяет легко растворить исходную оксидную пленку (это происходит в случае ванадия уже при $T \geq 500$ °С [39]), оставив на поверхности термостабильный монослой О, который и создает необходимый для сверхпроницаемости барьер диссоциативной абсорбции молекул Н₂ E_{ru} (см. рис. 2). С учетом того, что температура образца в процессе исследования может достигать 1000 °С, первое состояние образца (St. 1) было получено его прогревом в сверхвысоком вакууме до 1000 °С.

Предварительное исследование образца показало, что хотя мембрана в состоянии St. 1 обладает сверхпроницаемостью по отношению к атомам и ионам водорода с тепловыми скоростями, при взаимодействии с более энергичными водородными частицами, способными распылять поверхность,

сверхпроницаемость разрушается и проникающий поток резко падает. Поэтому предпринята дополнительная предварительная обработка мембранного образца с целью получить состояние мембраны St. 2, обладающее сверхпроницаемостью, в том числе и в условиях распыления. Согласно исследованиям, проведенным ранее с мембранам из чистых Nb и V [26, 29, 31], для этого следует по возможности ускорить динамический обмен между атомами O на поверхности и в объеме металла (сплава). Такому обмену в чрезвычайной степени препятствуют пленки приповерхностного карбида [29], и если таковые имеются, от них следует освободиться в первую очередь. С другой стороны, этот обмен тем быстрее, чем выше концентрация O, растворенного в объеме металла [26, 29, 31], следовательно, полезно растворить в образце дополнительный кислород. Соответствующие процедуры детализированы ниже.

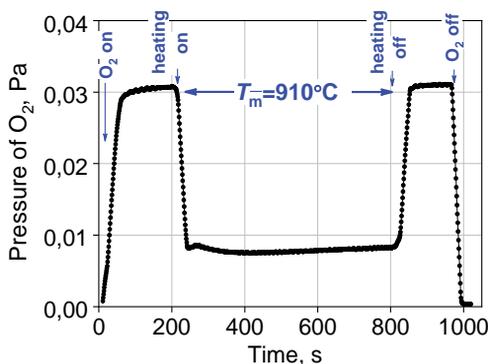


Рис. 7. Процедура растворения O

Декарбонизация производится путем удаления C в составе CO [29]. Для того чтобы провести этот процесс, образец должен содержать некоторый избыток O относительно C. Сначала в образце растворялось некоторое количество O. Для этого во входную камеру, непрерывно откачиваемую с известной скоростью, напускался поток O₂ и в результате устанавливалось давление O₂ масштаба 10⁻³ Па, измеряемое квадруполем (рис. 7). Затем образец нагревался до ≈ 900 °C и наблюдалось падение давления O₂ (см. рис. 7), обусловленное его поглощением в образец. Дозу поглощенного O легко определить из этого эксперимента, конкретно для проведения декарбонизации в мембранный образец было введено ≈ 0,15 ат. % O.

Далее производится декарбонизация образца с предварительно растворенным в нем O. Температура образца повышается путем постепенного увеличения тока нагрева (рис. 8), при этом наблюдается выделение CO с помощью квадруполя (рис. 9). Как можно видеть, при $T \approx 1100$ °C наблюдаются два явления: резко растет выделение CO (рис. 9) и одновременно при неизменном токе накала заметно вырастает температура образца (см. рис. 8, 9). Далее в течение часовой выдержки скорость выделения CO существенно падает (см. рис. 9). После этого ток накала постепенно понижается (см. рис. 8, 9), при этом оказывается, что при тех же значениях тока температура выше, чем до выделения CO (верхняя ветвь, рис. 8), т. е. мембранный образец меньше излучает, следовательно, в результате декарбонизации его поверхность стала светлее.

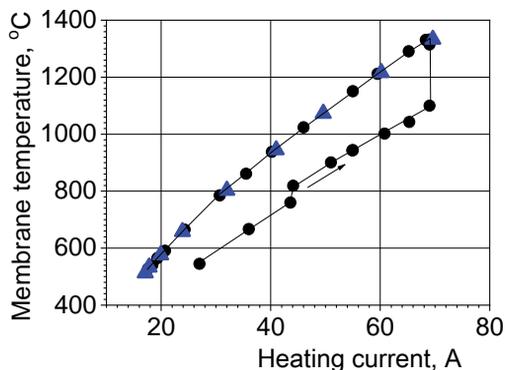


Рис. 8. Зависимость температуры мембраны от тока нагрева в процессе обезуглероживания. ● – первая декарбонизация, ▲ – повторная декарбонизация

Тем не менее могут оставаться сомнения относительно того, истощением запасов какой примеси (С или О) обусловлено падение скорости выделения СО (см. рис. 9).

Эти сомнения обусловлены тем, что при температуре 1350 °С, до которой нагревался образец для декарбонизации, потеря растворенного О возможна не только в результате выделения СО, но и в результате испарения оксидов ванадия [30]. Для ответа на поставленный вопрос в образец было введено дополнительно 0,4 ат. % О, и эксперимент по высокотемпературному нагреву образца был повторен. При этом, однако, уже не произошло ни дополнительного снижения коэффициента черноты (синие треугольники на рис. 8), ни сравнимого с представленным на рис. 9 выделения СО. Таким образом, можно заключить, что основное количество С, изначально содержащееся в образце, удалено. Оценка, основанная на данных рис. 9, дает, что всего из образца удалено $\approx 1,0 \cdot 10^{19}$ СО, что составляет $\approx 0,5 \cdot 10^{18}$ атомов С на 1 см^2 поверхности образца.

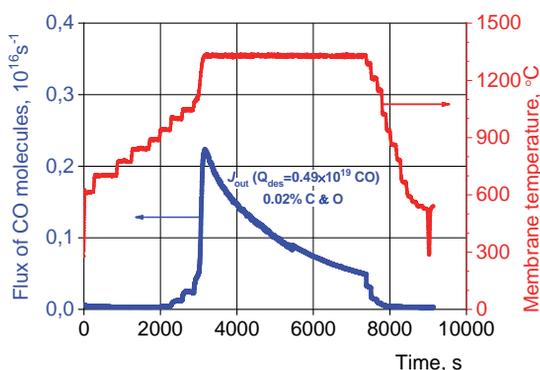


Рис. 9. Десорбция СО при нагреве образца мембраны

Поскольку при повторной попытке декарбонизации образец опять нагревался до 1350 °С, по крайней мере частично растворенный О мог быть

потерян в результате испарения оксидов ванадия [30]. Поэтому для того, чтобы была уверенность в том, что в образце содержится достаточное количество растворенного O, было абсорбировано еще 0,9 ат. % O, но при этом температура уже не поднималась выше 1000 °С.

В результате было сформировано второе состояние образца St. 2, отличающееся от состояния St. 1 тем, что образец был декарбонизирован и содержал специально растворенный кислород в количестве от 1 до 1,3 ат. %.

4. Результаты эксперимента и их обсуждение

4.1. Взаимодействие мембраны с тепловыми молекулами, тепловыми атомами H и холодной водородной плазмой

Все данные, представленные в разделе 4.1, относятся к мембранному образцу из сплава V–6,5 Pd в состоянии St. 2 (декарбонизированному с растворенным O). На рис. 10 представлена температурная зависимость плотности потока водорода, проникающего через мембрану при ее взаимодействии с тепловыми молекулами H₂ (molecule driven permeation, MDP), атомами H с кинетической энергией, соответствующей температуре стенки вакуумной камеры (atom driven permeation, ADP), и холодной водородной плазмой (plasma driven permeation, PDP).

4.1.1. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с тепловыми молекулами H₂ (MDP).

Плазмы в этом эксперименте нет, а танталовые нити выдерживаются при несколько повышенной температуре, чтобы они не поглощали слишком много водорода, но их температура заведомо ниже, чем требуется для сколько-нибудь заметной диссоциации молекул H₂ (≈500 °С). Давление водорода во входной камере составляет 3,5·10⁻³ Торр. Левая ось на рис. 10 – это температурная зависимость вероятности диссоциативной абсорбции молекул H₂, α_u , найденная из данных по плотности проникающего потока как $\alpha_u = 0,5 j / z P_{up}$ [1–3] в предположении, что входная и выходная поверхности идентичны, т. е. $\alpha_u = \alpha_d$.

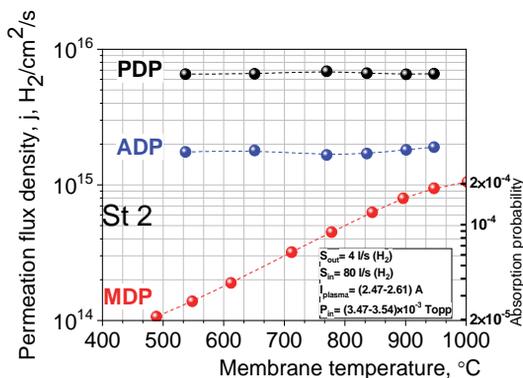


Рис. 10. Температурная зависимость плотности проникающего потока при взаимодействии мембраны с молекулярным водородом (MDP), тепловыми атомами водорода (ADP) и водородной плазмой (PDP)

Как можно видеть, α_{ii} весьма сильно зависит от T и в данном интервале T α_{ii} может быть выражена как (сравни с (4)):

$$\alpha_{ii} = 0,012 \exp - \frac{4420}{T}. \quad (26)$$

В представляющем интерес интервале температур (500–900 °С) величина α_{ii} по масштабу составляет 10^{-4} , что типично для чистого ванадия с растворенным в нем O [39], но более, чем на порядок превышает значения α_{ii} , характерные для Nb [26, 39] и Ta [39]. Согласно приведенной выше оценке (разд. 2.2) $\alpha_{ii} \approx 10^{-4}$, что позволяет рассчитывать на возможность сверхпроницаемости вплоть до самых высоких технически достижимых плотностей проникающего потока ($\approx 10^{17}$ H₂/см².с), хотя с точки зрения достижения более высокой степени компрессии было бы полезно получить более низкие значения α_{ii} (см. уравнение (7)).

4.1.2. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с атомами H с кинетической энергией, соответствующей температуре стенки вакуумной камеры (ADP).

Представленная на рис. 10 температурная зависимость ADP получена при взаимодействии мембраны с атомами H, образованными при термической диссоциации молекул H₂ на поверхности танталовых нитей, нагретых до 1950 °С при давлении водорода $3,5 \cdot 10^{-3}$ Торр (напряжение между нитями и стенкой камеры не подается, плазма не образуется).

В отличие от MDP, имеющей характерную экспоненциальную зависимость от температуры (уравнение (26)), ADP демонстрирует *независимость* от T , которая является одним из наиболее характерных признаков сверхпроницаемости (разд. 2.1, [1–3]).

Как можно видеть, плотность потока водорода, проникающего при ADP, значительно выше, чем при MDP. Однако для сравнения потоков при ADP и MDP необходимо также учитывать, что концентрация атомов H в газе значительно ниже концентрации молекул H₂. Для самой грубой оценки можно исходить из того, что площадь поверхности нитей, образующих атомы H, примерно в 200 раз меньше площади поверхности стенки камеры, на которой атомы рекомбинируют в молекулы (можно добавить еще рекомбинацию на поверхности различных компонентов внутри камеры, например на токоподводах, рис. 6).

4.1.3. Проникающий поток при взаимодействии мембраны с холодной водородной плазмой (PDP).

Данные по PDP, представленные на рис. 10, были получены при напряжении разряда 82 В, токе разряда 2,5 А и давлении водорода $3,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. В этом эксперименте мембранный образец находился под плавающим потенциалом.

Как можно видеть, PDP демонстрирует такую же независимость от температуры мембраны, как и ADP. Это свидетельствует о том, что также и при PDP имеет место сверхпроницаемость в отношении надтепловых водородных частиц, образованных в плазме (включая в этом случае не только атомы с тепловыми скоростями, но также и ионы H⁺, H₂⁺, H₃⁺ [17]). С другой стороны, если мембрана сверхпроницаема, она служит своего рода детектором потока

падающих на нее надтепловых водородных частиц. Поэтому наблюдаемое при включении плазмы увеличение плотности проникающего потока показывает, насколько эффективна генерация надтепловых водородных частиц в плазме конкретного типа.

Надтепловые водородные частицы в разряде с горячим катодом производятся в результате неупругих столкновений термоэмиссионных электронов, ускоренных разрядным напряжением, с молекулами H_2 [40]. Следует ожидать, что число надтепловых водородных частиц, образуемых в единицу времени, пропорционально термоэмиссионному току, а значит, измеряемому току разряда. В таком случае следует ожидать, что и поток водорода через СПМ должен быть пропорционален разрядному току, как это наблюдалось в экспериментах с подобным генератором плазмы и СПМ из Nb во всем исследованном диапазоне проникающих потоков (вплоть до $\approx 10^{17} H_2/(cm^2 \cdot c)$ [17]).

На рис. 11 представлена зависимость плотности проникающего потока от тока разряда (в эксперименте разрядный ток варьировался путем изменения накала катодов). Как можно видеть, плотность проникающего потока растет с ростом тока разряда (тока термоэмиссии), но все-таки этот рост несколько более медленный, чем пропорциональный. Причиной, может быть то, что при достигнутой плотности проникающего потока ($\approx 1,5 \cdot 10^{16} H_2/(cm^2 \cdot c)$) условие (1) выполняется уже в недостаточной степени для мембраны из сплава ванадия со сниженными K и D и к тому же с довольно высоким значением $\alpha_{ii} = 1 \cdot 10^{-4}$ при $650^\circ C$. В результате с ростом проникающего потока вероятность проникновения надтепловых водородных частиц начинает еще не сильно, но уже заметно снижаться.

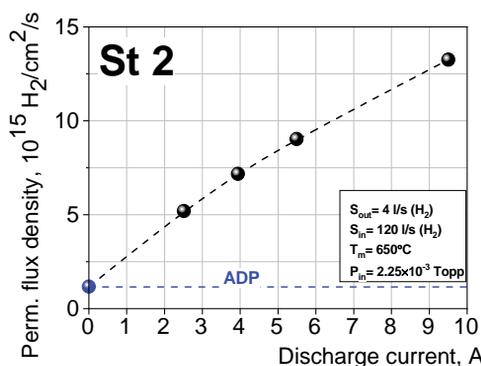


Рис. 11. Зависимость плотности проникающего потока от тока разряда

Для того чтобы мембрана из сплава ванадия с пониженной растворимостью водорода оставалась вполне сверхпроницаемой с ростом плотности проникающего потока вплоть до $\approx 10^{17} H_2/(cm^2 \cdot c)$ (как это наблюдалось для СПМ из Nb [17]), согласно (1) необходимо существенно снизить α_{ii} . Заметим, что в случае чистых Nb и Ta этой проблемы нет: при растворенном в них 1 ат. % O при $700^\circ C$ $\alpha_{ii} = 1 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ соответственно [31]. Однако в случае V и, видимо, его сплавов (как это видно на примере V-6,5Pd) растворение O существенно менее эффективно снижает α_{ii} , чем в случае Nb и Ta [31]. Видимо, для V и его сплавов следует искать другие элементы (не O), замед-

ляющие кинетику диссоциативного растворения и рекомбинативного выделения водорода. Заметим при этом, что V и его сплавы предпочтительны для применений в ТЯР благодаря низкой наведенной активности.

Отметим также, что во всем представленном на рис. 10, 11 диапазоне температур и потоков поток водорода, проникающий при взаимодействии мембраны с плазмой, генерируемой разрядом низкого давления с горячим катодом, был достаточно стабильным (по крайней мере, в течение нескольких часов, пока шел эксперимент). Учитывая ключевую роль состояния поверхности мембраны (см. раздел 2), эта стабильность работы СПМ в плазме хотя и наблюдалась ранее [17], заслуживает особого внимания, поскольку возможны плазменный перенос и переосаждение материалов, с которыми плазма взаимодействует (это могут быть C, O, различные элементы, входящие в состав нержавеющей стали, токоподводы, керамика и т. д.).

4.2. Эффекты ионного распыления

Экспериментальные данные, представленные на рис. 10, 11, относятся к состоянию мембранного образца St. 2, которое получено из исходного состояния St. 1 путем его декарбонизации и растворения $\approx 1\%$ O. Целью этой обработки было именно достижение устойчивости СПМ к любым воздействиям способным повредить монослой неметаллической примеси на поверхности СПМ, и в первую очередь к распылению водородными частицами, имеющими для этого достаточную энергию.

Эксперименты с холодной водородной плазмой предоставляют прекрасную возможность для исследования взаимодействия мембраны с ионами водорода варьируемой энергии [29, 41]. Преимущество плазменного эксперимента (по сравнению, например, с ионно-пучковой методикой [42]) состоит прежде всего в том, что путем электрического смещения мембранного образца можно управлять энергией падающих ионов, начиная уже с ≈ 1 эВ и таким образом исследовать в том числе эффекты химического распыления. Другое преимущество – весьма высокая плотность потока бомбардирующих ионов (масштаба нескольких мА/см² [29, 41]).

Пример эволюции потока проникновения, вызванной изменением отрицательного смещения, подаваемого на мембрану в состоянии St. 1, представлен на рис. 12. Видно, что каждое изменение напряжения смещения вызывает изменение проникающего потока с последующим установлением его нового значения (характерное время этого процесса ≈ 10 с).

Результаты экспериментов с электрическим смещением, проведенных по схеме на рис. 12, представлены на рис. 13. Зависимость проникающего из плазмы потока (PDP) от напряжения смещения показана для двух состояний мембранного образца: St. 1 и St. 2. Проникающий из плазмы поток (PDP) J_{perm} нормирован на максимальный поток PDP $J_{\text{perm max}}$, наблюдаемый в этом эксперименте.

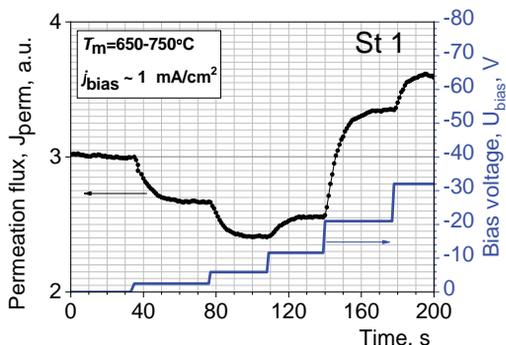


Рис. 12. Влияние электрического смещения на поток, проникающий через мембрану в состоянии St. 1 при взаимодействии с плазмой (PDP): поведение во времени

Когда образец мембраны находился под плавающим потенциалом, он демонстрировал сверхпроницаемость в обоих состояниях (как это показано на рис. 10 для St. 2). Однако мембрана в состоянии St. 1, подвергнутая только предварительному нагреву в вакууме (см. разд. 2), оказалась достаточно чувствительной к ионной бомбардировке, проявляя специфическое немонотонное поведение PDP (рис. 12 и 13). При смещении -6 В наблюдается хорошо выраженный минимум (см. рис. 12, 13), который сменяется максимумом в области смещений от -30 до -50 В (см. рис. 13), а дальнейшее увеличение отрицательного смещения приводит к резкому падению PDP (см. рис. 13).

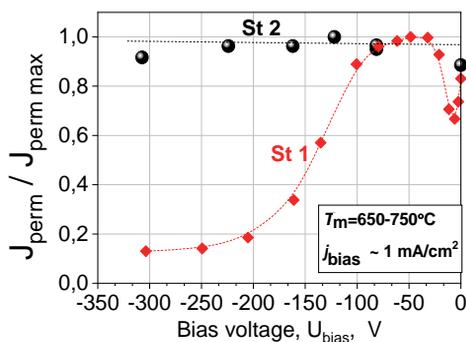


Рис. 13. Зависимость стационарного потока PDP от напряжения электрического смещения мембранного образца в состояниях St. 1 и St. 2. Поток PDP J_{perm} нормирован на максимальный поток PDP $J_{\text{perm max}}$, наблюдаемый в данном эксперименте

Перед обсуждением этих экспериментальных результатов следует отметить, что падающий ионный поток представляет собой смесь трех видов ионов: H^+ , H_2^+ , H_3^+ с преобладанием H_2^+ , H_3^+ [29]. Соответственно, хотя энергия падающих ионов (выраженная в эВ) и соответствует напряжению смещения, средняя энергия на один протон, имеющая значение в задачах распыления, меньше в 2–3 раза.

Диапазон напряжения смещения $0 \text{ эВ} < U_{bias} < 50 \text{ эВ}$ соответствует энергии ионов, которая ниже порога физического распыления, включая распыление легких частиц (например, O). Соответственно, механизм немонотонного воздействия смещения на PDP в этом диапазоне напряжений смещения имеет химическое происхождение, т. е. это химическое распыление монослоя неметаллической примеси (скорее всего, образованного O), ответственного за барьер (E_{ru} , см. рис. 2), требуемый для сверхпроницаемости.

Примечательно, что именно кинетическая энергия налетающих ионов водорода играет ключевую роль в этом химическом процессе. Действительно, добавление всего нескольких эВ к энергии поступательного движения ионов водорода приводит к значительному уменьшению потока PDP (см. рис. 12, 13), в то время как гораздо большая энергия, которая выделяется при нейтрализации ионов при их столкновении с поверхностью, не влияет.

$U_{bias} \approx -50 \text{ эВ}$ соответствует порогу физического распыления легких примесей (предположительно O), а падение потока PDP, вызванное дальнейшим увеличением отрицательного напряжения смещения, является результатом соответствующего увеличения коэффициента распыления.

Предполагается, что причиной падения PDP под действием ионного распыления является нарушение монослойного покрытия O и, как следствие, нарушение симметрии мембраны, т. е. условия $\alpha_u \approx \alpha_d$, в сторону преимущественного выделения поглощенного водорода обратно через входную поверхность, т. е. $\alpha_u > \alpha_d$.

Примечательно, что при распылении PDP не стремится к 0, а устанавливается определенное значение PDP при каждом конкретном значении напряжения смещения (см. рис. 12). Это означает, что существует механизм, который динамически поддерживает монослой O. Этот механизм представляет собой динамический обмен атомами O между объемом мембранного образца и поверхностью. Благодаря этому распыление не полностью удаляет атомы O с поверхности, а генерирует лишь определенное количество кислородных вакансий в дополнение к определенному количеству *равновесных* вакансий, всегда присутствующих в кислородном монослое при данной температуре и полном количестве O в образце. Поскольку кислородные вакансии служат активными центрами диссоциативно-ассоциативных процессов при поглощении/выделении водорода, появление дополнительных (к равновесным) вакансий ускоряет эти процессы и, следовательно, выделение водорода обратно через входную поверхность.

Приведенное выше объяснение подтверждается тем, что поток PDP самопроизвольно восстанавливается при снижении скорости распыления (см. временной интервал, начинающийся от 120 с на рис. 12). Более подробно различные аспекты PDP при распылении обсуждались в работах [29, 41].

На основании исследований [29, 41] можно предположить, что причиной чувствительности PDP к ионному распылению в случае состояния мембранного образца мембраны St. 1 является недостаточная скорость обмена атомами O между объемом мембраны и поверхностью, что может быть вызвано как подповерхностным карбидным слоем, так и недостаточной концентрацией O, растворенного в объеме мембранного образца. Таким образом, как

было сказано выше, чтобы сделать мембрану устойчивой к распылению, ее подвергали специальной обработке: обезуглероживанию и легированию ≈ 1 ат. % O. Таким образом сформировалось состояние St. 2. Как можно видеть (см. рис. 13), эти средства привели к цели: мембрана в состоянии St. 2 продемонстрировала стабильную сверхпроницаемость из плазмы во всем исследованном диапазоне напряжений смещения.

Заключение

Плазменно-мембранная установка СУПМЕМ-1 создана для исследования явления сверхпроницаемости металлических мембран по отношению к надтепловым водородным частицам. С помощью СУПМЕМ-1 исследован перенос водорода через мембрану из сплава V–6,5Pd при ее взаимодействии с молекулами водорода, атомами водорода, полученными путем термической диссоциации молекул на нагретой металлической поверхности, и надтепловыми водородными частицами холодной водородной плазмы. Мембрана из ванадиевого сплава продемонстрировала сверхпроницаемость при взаимодействии с тепловыми атомами H. При взаимодействии с холодной водородной плазмой сверхпроницаемость наблюдалась, когда мембрана находилась под плавающим потенциалом. При подаче на мембранный образец отрицательного электрического смещения наблюдалась немонотонная зависимость проникающего потока от напряжения смещения с минимумом при -6 В, максимумом в области от -30 до -50 В и резким падением при дальнейшем росте напряжения отрицательного смещения. Эти эффекты обусловлены химическим и физическим ионным распылением монослоя O на входной поверхности мембраны. *In situ* декарбонизация мембранного образца в кислороде при температуре ≈ 1500 °C с последующим растворением кислорода в объеме мембраны сделали ее устойчивой к ионному распылению и, соответственно, сверхпроницаемой во всем исследованном диапазоне смещений мембранного образца относительно водородной плазмы.

Список литературы

1. Livshits A. I. // Vacuum. 1979. Vol. 29, N 3. P. 103 [[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(79\)80450-9](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(79)80450-9)].
2. Livshits A. I., Metter I. M., Samartsev A. A. Interaction of a Deuterium Atomic Beam with a Palladium Membrane // Sov. Phys. Tech. Phys. 1976. Vol. 21. P. 848–854.
3. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A. Physico-Chemical Origin of Superpermeability-Large-Scale Effects of Surface Chemistry on «Hot» Hydrogen Permeation and Absorption in Metals // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 170, N 1. P. 74–94 [[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(90\)90329-L](https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90329-L)].

4. Лившиц А. И., Ноткин М. Е., Пистунувич В. И., Самарцев А. А., Буснюк А. О., Дорошин А. Ю. Сверхпроницаемость по отношению к быстрым и термическим водородным частицам и ее возможное применение в управляемом термоядерном синтезе // Изв. АН. Сер. физич. 1994. Т. 58, № 3. С. 162–167.

5. Musyaev R. K., Lebedev B. S., Grischechkin S. K., Yuchimchuk A. A., Busnyuk A. A., Notkin M. E., Samartsev A. A., Livshits A. I. Tritium superpermeability: experimental investigation and simulation of tritium recirculation in «Prometheus» setup // Fusion Sci. Technol. 2005. Vol. 48, N 1. P. 35–38 [<https://doi.org/10.13182/FST05-A874>].

6. Musyaev R. K., Yuchimchuk A. A., Lebedev B. S., Busnyuk A. A., Notkin M. E., Samartsev A. A., Livshits A. I. Study of hydrogen isotope superpermeation through vanadium membrane on «Prometheus» setup // Fusion Sci. Technol. 2008. Vol. 54. P. 523–535 [<https://doi.org/10.13182/FST08-A1868>].

7. Nakamura Y., Sengoku S., Nakahara Y., Suzuki N., Suzuki H., Ohyabu N., Busnyuk A., Notkin M. E., Livshits A. I. Deuterium pumping experiment with superpermeable Nb membrane in JFT-2M tokamak // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 278, N 2. P. 312–319 [[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(99\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(99)00243-3)].

8. Ohyabu N., Komori A., Akaishi K., Inoue N., Kubota Y., Livshits A. I., Noda N., Sagara A., Suzuki H., Watanabe T., Motojima O., Fujiwara M., Iiyoshi A. Innovative Divertor Concepts for LHD // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 220–222. P. 298–301 [[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00432-3](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00432-3)].

9. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Busnyuk A. O., Doroshin A. Yu., Pistunovich V. I. Superpermeability to Fast and Thermal Hydrogen Particles: Applications to the Pumping and Recycling of Hydrogen Isotopes // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 159. P. 196–198 [[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(06\)80023-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(06)80023-1)].

10. Livshits A. I., Notkin M. E., Pistunovich V. I., Bacal M., Busnyuk A. O. Superpermeability: Critical Points for Applications in Fusion // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 220–222. P. 259–263 [[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00424-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00424-2)].

11. Livshits A. I., Samartsev A. A., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Alimov V. N., Yuchimchuk A. A., Musyaev R. K., Hatano Y., Matsuyama M. Selective Pumping of D/T in Fusion Device Exhausts by Superpermeable Membranes (Invited) // Proc. 8th Int. Conf. on Tritium Science and Technology. Rochester, USA, 2007.

12. Livshits A. I., Yuchimchuk A. A. Short Way Separation of D/T from He with Superpermeable Membranes in the Post-ITER Devices // Proc. 11th Int. Conf. on Tritium Science and Technology. Charleston, USA, 2016.

13. Day Chr., Butler B., Giegerich T., Lang P. T., Lawless R., Meszaros B. Consequences of the Technology Survey and Gap Analysis on the EU DEMO R&D Programme in Tritium, Matter Injection and Vacuum // Fusion Eng. Des. 2016. Vol. 109–111. Part A. P. 299 [<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.03.008>].

14. Hanke S., Day Ch., Giegerich Th., Igitkhanov J., Kathage Y., Luo X., Varoutis S., Vazquez Cortes A., Hdrtl T., Busniuk A., Livshits A., Merli S., Schulz A., Walker M., Baumgartner K., Hofmann J. Progress of the R&D programme to develop a metal foil pump for DEMO // Fusion Eng. and Des. 2020. Vol. 161. P. 111890.

15. Livshits A. I., Ohyabu N., Notkin M. E., Alimov V., Suzuki H., Samartsev A., Solovyev M., Grigoriadi I., Glebovski A., Busnyuk A., Doroshin A., Kamatsu K. Application of Superpermeable Membranes in Fusion: The Flux Density Problem and Experimental Progress // *J. Nucl. Mater.* 1997. Vol. 241–243, N 1. P. 1203 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)80221-8].

16. Livshits A. I., El Balghity F., Bacal M. Dissociation of hydrogen molecules on metal filaments in H^- ion sources // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1994. Vol. 3, N 4. P. 465–472 [https://doi.org/10.1088/0963-0252/3/4/003].

17. Livshits A. I., Sube F., Solovyev M. N., Notkin M. E., Bacal M. Plasma Driven Superpermeation of Hydrogen through Group Va Metals // *J. Appl. Phys.* 1998. Vol. 84, N 5. P. 2558–2564 [https://doi.org/10.1063/1.368418].

18. Hanke S., Day C., Giegerich T., Igitkhanov J., Kathage Y., Luo X., Varoutis S., Vazquez Cortes A., Härtl T., Busniuk A., Livshits A., Merli S., Schulz A., Walker M., Baumgärtner K., Hofmann J. Progress of the R&D program to develop a Metal Foil Pump for DEMO // *Fusion Eng. and Des.* 2020. Vol. 161. P. 111890 [https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111890].

19. Skovoroda A. A., Svishchov V. S., Spitsyn A. V., Stolyarov V. L., Pustovoit Yu. M., Borman V. D., Kulikauskas V. S., Shipilin A. M. Plasma-driven superpermeation of hydrogen through Nb membranes: bulk effects // *J. of Nucl. Mater.* 2002. Vol. 306. P. 232–240 [https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01324-7].

20. Cherkez D. I., Spitsyn A. V., Golubeva A. V., Chernov V. M. Deuterium permeation through the low-activated V–4Cr–4Ti alloy under plasma irradiation // *Nucl. Materials and Energy.* 2020. Vol. 23. P. 100756 [https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100756].

21. Hao Dong Liu, Hai-Shan Zhou, Guang-Nan Luo, Peng-Fei Zheng. The influence of deuterium ions on the deuterium permeation and retention behavior in V-4Cr-4Ti alloy under plasma loading // *J. of Nucl. Mater.* 2021. Vol. 554 [https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153071].

22. Mundschau M. V., Xie Xiaobing, Evenson C. R. Superpermeable Hydrogen Transport Membranes. 4th chapter // *Nonporous Inorganic Membranes* / Ed. by A. F. Sammells, M. V. Mundschau. 2006. P. 107–138 [https://doi.org/10.1002/3527608796.ch4].

23. Zheludkevich M. L., Gusakov A. G., Voropaev A. G., Kozyrski E. N., Raspopov S. A. «Superpermeability» and «pumping» of atomic hydrogen through palladium membranes // *J. of Membrane Sci.* 2008. Vol. 320. P. 528–532 [https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.045].

24. Карпов Д. А., Иванов А. Г., Лившиц А. И., Драничников А. Н. Система вакуумной откачки токамака ТРТ // *Физика плазмы.* 2021. № 47(12). С. 1152–1169 [https://doi.org/10.31857/S0367292121120027].

25. Livshits A. I., Hatano Y., Watanabe K. Superpermeability in fusion technology: tritium accumulation and compression // *Fusion Sci. and Tech.* 2002. Vol. 41. P. 882–886 [https://doi.org/10.13182/FST02-A22711].

26. Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // *J. Chem. Phys.* 2007. Vol. 127. P. 204707-1-13 [https://doi.org/10.1063/1.2804874].

27. Christmann K. Interaction of hydrogen with solid surfaces // *Surf. Sci. Rep.* 1988. Vol. 9. P. 1–163 [[https://doi.org/10.1016/0167-5729\(88\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0167-5729(88)90009-X)].
28. Livshits A. I., Samartsev A. A. Reaching of the Maximum Values of the Sticking Coefficient and Permeation Probability for the Hydrogen–Palladium Membrane System // *Sov. Phys. Tech. Phys* 1979. Vol. 49. P. 1365–1366.
29. Livshits A. I., Alimov V. N., Notkin M. E., Bacal M. Hydrogen super-permeation resistant to ion sputtering // *Appl. Phys. A.* 2005. Vol. 80. P. 1661 [<https://doi.org/10.1007/s00339-004-2595-0>].
30. Gase und Kohlenstoff in Metallen / Ed. by E. Fromm, E. Gebhardt. – Berlin: Springer, 1976. P. 747.
31. Hatano Y., Busnyuk A., Alimov V., Livshits A., Nakamura Y., Matsuyama M. Influence of oxygen on permeation of hydrogen isotopes through Group 5 metals // *Fusion Sci. and Tech.* 2008. Vol. 54. P. 556–559 [<https://doi.org/10.13182/FST08-A1869>].
32. Alimov V. N., Bobylev I. V., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. Yu., Livshits A. I. Hydrogen transport through the tubular membranes of V-Pd alloys: Permeation, diffusion, surface processes and WGS mixture test of membrane assembly // *J. Membr. Sci.* 2018. Vol. 549. P. 428–437 [<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.12.017>].
33. Suzuki A., Yukawa H. Quantitative Evaluations of Hydrogen Diffusivity in V-X (X = Cr, Al, Pd) Alloy Membranes Based on Hydrogen Chemical Potential Membranes // *Membranes.* 2021. Vol. 11, N 67. P. 1–20 [<https://doi.org/10.3390/membranes11010067>].
34. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Notkin M. E., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Pd alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 150–400 °C // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. P. 19682–19690 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122>].
35. Nishimura C., Komaki M., Amano M. Hydrogen permeation characteristics of vanadium-nickel alloys // *Mater. Trans.* 1991. Vol. 32(5). P. 501–507 [<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.32.501>].
36. Alimov V. N., Busnyuk A. O., Kuzenov S. R., Peredistov E. U., Livshits A. I. Substitutional V-Fe alloys for the membranes permeable to hydrogen: hydrogen solubility at 250–450 °C, global effect of alloying // *J. of Membrane Sci.* 2022. Vol. 644. P. 120159 [<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.122>].
37. Bacal M., Wada M. Negative ion source operation with deuterium // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2020. Vol. 29. P. 033001 [<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ab6881>].
38. Ccurteille C., Bruneteau J., Valckx F. P. G., Siedziewski Z., Bacal M. Primary electron drift in a volume hybrid multicusp H⁻ ion source // *Rev. Sci. Instrum.* 1993. Vol. 64. P. 3265 [<https://doi.org/10.1063/1.1144288>].
39. Hatano Y., Livshits A., Nakamura Y., Busnyuk A., Alimov V., Hiromi C., Ohyabu N., Watanabe K. Influence of oxygen and carbon on performance of super-permeable membranes // *Fusion Eng. and Des.* 2006. Vol. 81. P. 771–776 [<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.368>].

40. Janev R. K., Langer W. D., Douglass Jr. E. Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas: Cross Sections and Reaction Rate Coefficients. – Springer Science & Business Media, 1987 [<https://doi.org/10.1007/978-3-642-71935-6>].

41. Livshits A. I., Alimov V. N., Notkin M. E., Bacal M. Hydrogen superpermeation resistant to ion sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 2002. Vol. 81. P. 2656–2658 [<https://doi.org/10.1063/1.1510961>].

42. Livshits A. I., Notkin M. E., Samartsev A. A., Grigoriadi I. P. Large-scale effects of H, O and O₂ on the absorption and permeation in Nb of energetic hydrogen particles // *J. of Nucl. Mater.* 1991. Vol. 178. P. 1–18 [[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(91\)90450-L](https://doi.org/10.1016/0022-3115(91)90450-L)].