

Бекман И.Н., Романенко О.Г., Тажибаева И.Л., Шестаков В.П.

КОМПЛЕКСНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В МАТЕРИАЛАХ ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ. 4. Водородопроницаемость никелевых мембран с различным элементным составом выходной поверхности.

При температурах 473-993К и парциальных давлениях водорода 1000-10 Па измерения кинетика водородопроницаемости никелевых мембран толщиной 2,0 и 0,8 мм с различным начальным элементным составом выходной поверхности образца. Диффузионные эксперименты проводили на автоматизированной высоковакуумной аппаратуре, обеспечивающей возможность оперативного контроля в ходе диффузионного эксперимента элементного состава выходной поверхности мембраны методом оже-электронной спектроскопии. Предложены способы очистки никелевых мембран и методы приготовления мембран с заданным составом поверхности. Изучен характер изменения элементного состава поверхности никеля в ходе водородопроницаемости. Продемонстрирован сложный характер проникновения водорода сквозь никелевые мембраны, выражающийся в таких фактах, как аномальная форма кинетической кривой проницаемости, появления максимума при $T = 873\text{K}$ на температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии и др. Наблюдаемые аномалии зависят от начального элементного состава поверхности, парциального давления водорода на входе в мембрану и числа последовательных диффузионных экспериментов. Обнаружено возникновение сегрегации примесей на выходной поверхности никелевой мембраны при прохождении через образец потока водорода. Полученные результаты интерпретированы в рамках феноменологической модели диффузии химически активного газа, вступающего в различного типа химические реакции, в свою очередь приводящие к очистке или загрязнению поверхности твердого тела. Результаты экспериментов по стационарной проницаемости никеля хорошо совпадают с данными оже-анализа выходной поверхности мембраны, тогда как данные по нестационарной диффузии такой корреляции не обнаруживают.

I. Введение

В предыдущих статьях данной серии экспериментально [1] и теоретически [2,3] была обоснована необходимость совмещения в ходе изучения процессов диффузии газов в твердых телах масс-спектрометрических методов измерения газовых потоков и методов контроля за элементным составом поверхности. Основная причина необходимости комплексного исследования транспортных процессов связана с тем, что наличие примесей на поверхности или в приповерхностном слое металла способно коренным образом изменить кинетику переноса сквозь него водорода.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики водородопроницаемости никелевых мембран с различным элементным составом поверхности. Основное внимание уделено демонстрации возможностей комплекта аппаратуры ДОМ-1 с точки зрения использования метода оже-электронной спектроскопии для оперативного контроля в ходе диффузионного эксперимента за элементным составом выходной поверхности мембраны. В задачи работы входило: разработка способов очистки поверхности никелевых мембран и приготовление мембран с заданным элементным составом поверхности; определение качественного и количественного состава поверхности никеля и изучение законов его изменения в ходе водородопроницаемости; установление характера влияния конкретного вида примеси на параметры взаимодействия водорода с никелем, на форму кинетической кривой водородопроницаемости и на вид температурных зависимостей параметров диффузии водорода. Эксперименты по водородопроницаемости проводили при температурах 473-993 К и парциальных давлениях водорода 1000-10 Па на мембранах толщиной 2,0 и 0,8 мм с различным начальным элементным составом выходной поверхности Ni, S, C; Ni, S; Ni. Обработку результатов проводили с использованием банков моделей из системы DIGS [3, 4]. Обнаружено, что в зависимости от экспериментальных условий, прохождение водорода сквозь никелевую мембрану сопровождается очисткой или загрязнением

поверхностей мембраны. Продемонстрировано соответствие закономерностей изменения элементного состава поверхности, полученных из результатов диффузионных экспериментов и из данных оже-анализа.

2. Аппаратура и методика проведения эксперимента

Блок-схема комплекта аппаратуры ДОМ-1 [1] в режиме проведения экспериментов по водородопроницаемости никеля с одновременным контролем выходной поверхности мембраны методом оже-электронной спектроскопии приведена на рис. 1. Экспериментальная установка состоит из входной и выходной камер, разделенных исследуемой мембраной. Крепление мембраны осуществлялось методом сварки в атмосфере аргона. Нагреватель диффузионной ячейки позволял проводить диффузионные эксперименты в интервале температур от 300 до 1270 К. Измерение температуры осуществляли платино - платино-родиевой термопарой. Градиент температур по диаметру мембраны измеряли с помощью пяти термопар, величина его составила 0,5 К/мм. Контроль и поддержание температуры эксперимента выполняла система автоматизации. Точность поддержания температуры $\pm 0,5$ К.

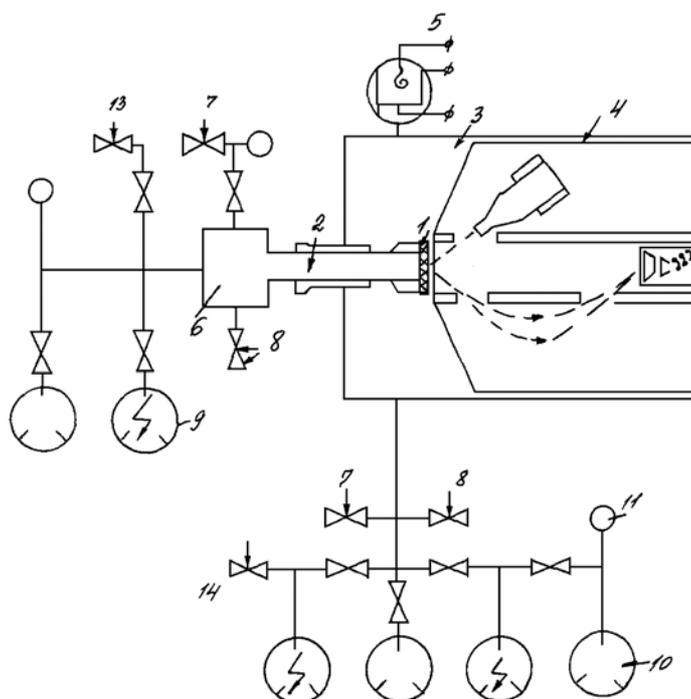


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки. 1 - исследуемый образец, 2- входная камера, 3 - выходная камера, 4 - энергоанализатор, 5 - масс-спектрометр, 6 - ввод перемещения образца, 7- натекатель водорода, 8 - натекатель кислорода, 9 - насос НОРД-250, 10- цеолитовый насос, 11 - манометрический датчик давления, 12 -вакуумный вентиль, 13 - гелиевая течь, 14 - пьезокерамический (или игольчатый) натекатель.

Вакуумная система безмасляной трехступенчатой откачки включала цеолитовые и магниторазрядные насосы. Один из магниторазрядных насосов использовали для регенерации основных высоковакуумных насосов и предварительной откачки всей системы. Это позволяло достигнуть фонового давления по водороду $1 \cdot 10^{-8}$ Па как во входной, так и выходной камерах диффузионной ячейки.

Система очистки и напуска газа состояла из водородного натекателя (палладий-серебряный фильтр), кислородного натекателя (серебряный фильтр) и пьезокерамического натекателя.

Натекатель водорода и кислорода предназначен для напуска спектрально чистых газов в интервале давлений от 10^{-2} до 10^{-7} Па. Система масс-спектрометрического детектирования, построенная на омегатронных датчиках, дает возможность после соответствующей калибровки определить величину потока газа, измерять остаточное давление во входной и выходной камерах, снимать кинетическую кривую водородопроницаемости. Точность определения парциальных давлений остаточных газов $\pm 10\%$.

Диффузионная ячейка располагается на вводе перемещения, позволяющим установить мембрану в фокальной плоскости энергоанализатора. В комплекте аппаратуры использован автоматизированный оже-спектрометр, созданный на базе энергоанализатора типа цилиндрического зеркала: разрешение по энергии 0,2%, светосила 2% от 4π , чувствительность синхронного детектора 10^{-3} 100 мВ [5].

В качестве объекта исследования использовали поликристаллические образцы высокочистого никеля вакуумной плавки, толщиной 2 и 0,8 мм, диаметром 26 мм. Содержание основных примесей (ат. %): Со - 0,130, С - 0,07, S - 0,04.

В ходе эксперимента первоначально проводили настройку оже-спектрометра на «фокус» при помощи ввода перемещения. Оже-анализ проводили с выходной стороны мембраны, помещенной в фокальную плоскость анализатора.

При расчете степени заполнения поверхности примесью полагали, что объект исследования представляет собой тонкую пленку, нанесенную на массивную подложку. Пленка содержит как атомы примесного элемента, так и смесь атомов примесного элемента и подложки. Тогда степень заполнения поверхности никеля примесным элементом А, φ_{AS} и толщины покрытия d , можно найти по формуле (1-3) /6/:

$$\frac{\varphi_A \{1 - \exp[-1.35a_A / \lambda_A(E_a)]\}}{1 - \varphi_A \{1 - \exp[-1.35a_A / \lambda_A(E_1)]\}} = \frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_1(E_A)} \cdot \frac{J_A / J_{AA}}{J_1 / J_{11}} \quad (14)$$

где $\lambda(E)$ - длина свободного пробега оже-электронов с энергией E эВ, нм; E_A и E_1 - энергии оже-электронов от поверхностного загрязнения (S) и подложки (Ni) соответственно; I_A и I_1 - интенсивности линий оже-спектра от примесного элемента и подложки не полностью покрытой монослоем элемента А; I_{AA} и I_{11} - интенсивности линий от чистых стандартов; r - коэффициент обратного рассеяния, учитывающий вклад обратного рассеяния электронов в образование оже-тока.

Рассчитанная по формуле (1) степень заполнения серой поверхности никеля: $\varphi_{S_{Ni}} = 0,45$.

Степень заполнения поверхности никеля серой и толщину пленки серы на никеле рассчитывали по формулам:

$$\frac{I_S}{I_{Ni}} = \frac{2.44[1 - \exp(1 - 1.616d_S)]}{\exp(-0.689d_S)} \quad (2)$$

$$\frac{I_S}{I_{Ni}} = \frac{0.93\varphi_{S_{Ni}}}{1 - 0.19\varphi_{S_{Ni}}} \quad (3)$$

где I_S - интенсивность оже-сигнала серы от пика до пика, I_{Ni} интенсивность оже-сигнала никеля, $\varphi_{S_{Ni}}$ - степень заполнения поверхности никеля серой.

Эксперименты по изучению водородопроницаемости никелевых мембран проводили в режиме непрерывной откачки выходной камеры. Перед началом диффузионного эксперимента мембрану обезгаживали путем прогрева в сверхвысоком вакууме при температуре на 50° выше температуры диффузионного эксперимента. Затем образец охлаждали до рабочей температуры и определяли парциальный состав остаточных газов как во входной, так и выходной камерах. Проводился также оже-анализ элементного состава выходной стороны мембраны. В начальный момент времени во входную камеру запускали водород (интервал давлений 16-900 Па) до заданной величины парциального давления (время напуска менее 1 сек.). В ходе эксперимента

масс-спектрометр в выходной камере регистрировал изменение парциального давления водорода во времени. После достижения стационарного состояния диффузии проводился оже-анализ выходной поверхности мембраны. При каждой температуре снимали кривую установления стационарного потока и кривую падения потока водорода после удаления его из входной камеры.

Диффузионные эксперименты начинали с $T_{\text{макс}} = 993$ К, а затем температуру последовательно с шагом 50° снижали до $T_{\text{мин}} = 473$ К.

Начальную оценку коэффициента диффузии проводили по формуле:

$$D = \frac{L^2}{7.19\tau_{1/2}} \quad (4)$$

где $\tau_{1/2}$ - время достижения величины потока $J_t = 0,5 J_\infty$, где J_∞ - стационарный поток водорода через мембрану, L - толщина мембраны.

Первоначальный отбор моделей проводили с использованием функционального масштаба /6/. Выбор модели, окончательный расчет параметров и их ошибок проводили путем анализа формы кинетической кривой водородопроницаемости нелинейным вариантом метода наименьших квадратов с использованием банка моделей системы DIGS /4/.

Константу проницаемости водорода в никеле рассчитывали из величины стационарного потока:

$$P_H = \frac{J_\infty L}{S \sqrt{P_{\text{вх}} H_2}} \quad (5)$$

где S - площадь поверхности мембраны, $p_{\text{вх}} H_2$ - парциальное давление водорода на входе в мембрану.

3. Приготовление никельвых мембран с заданным элементным составом поверхности

Как известно, основными примесями в никеле являются сера, углерод и кислород. Если удаление кислорода провести достаточно просто, путем прогрева образца никеля в вакууме при высоких температурах, то очистка поверхности никеля от серы и углерода представляет собой серьезную проблему. Более того, добиться абсолютно чистой поверхности никеля, устойчивой в ходе проникновения сквозь него водорода, практически невозможно.

Для получения поверхности заданного элементного состава использовали такие методы, как высокотемпературный вакуумный отжиг, метод химических реакций с использованием химически активных газов: водорода (при напуске его на обе поверхности мембраны - метод отжига в водороде, ОВ, или при напуске его на входную поверхность мембраны - метод водородопроницаемости, ВП) или кислорода (отжиг в кислороде, ОК), а также прибегали к комбинированным методам очистки, например, к последовательной обработке мембраны по методу ВП и ОК.

Из предварительных экспериментов по изучению поверхности никеля методом оже-электронной спектроскопии и из анализа литературных данных /8/ известно, что при нагреве никелевых мембран и тем более при проведении экспериментов по водородопроницаемости, элементный состав поверхности существенно изменяется. Так, при выдерживании никеля в высоком вакууме при температуре на сто градусов ниже температуры его плавления, поверхность образца полностью очищается. Однако, при охлаждении объемные примеси сегрегируют на поверхности, загрязняя ее. Аналогичные эффекты происходят и в экспериментах по водородопроницаемости, когда первоначально чистая поверхность никелевой мембраны загрязняется в ходе диффузионного эксперимента. Для количественного описания процессов очистки и загрязнения поверхности мембраны введем понятия "начального" и "конечного" элементного состава поверхности. Под начальным элементным составом поверхности (НЭСП) будем понимать состав, выраженный в единицах концентрации примеси в атомных процентах,

определенный методом оже-спектроскопии при комнатной температуре. Под "конечным элементным составом поверхности" (КЭСП) понимается элементный состав выходной поверхности мембраны, достигнутый при стационарном режиме проникновения при минимальной температуре эксперимента (473 К). (Оже-спектры снимали при этой же температуре).

Приготовление мембран с требуемым элементным составом поверхности проводили следующим образом.

Мембрану толщиной 2,0 мм закрепляли в диффузионной ячейке, создавали вакуум $1 \cdot 10^{-5}$ Па и проводили оже-анализ выходной стороны никелевой мембраны. В оже-спектре поверхности присутствовала только линия углерода, идентифицированная по форме как графит. Толщина графитовой пленки, определенная по длине свободного пробега оже-электрона никеля с энергией 848 эв, оказалась $\geq 1,12$ нм, что составляет как минимум пять атомных слоев графита. После отжига вакуумной системы входной и выходной камер и достижения давления $1 \cdot 10^{-8}$ Па НЭСП: никель - 19%, сера 10%, углерод 71%.

Использование метода отжига образца в водороде при $T = 1075$ К и $P_{H_2} = 1 \cdot 10^{-3}$ Па не привело к значительному изменению элементного состава поверхности. Лучшие результаты дал метод водородопроницаемости. Согласно этому способу сквозь мембрану пропускали поток водорода (входное давление $4 \cdot 10^2$ Па, $T = 1073$ К, $t = 30$ час.). После трехкратного циклирования при этих условиях поверхность очищалась от углерода. НЭСП: никель 84%, сера 16%.

Удаление серы проводили методом ОК. С этой целью мембрану отжигали в кислороде при давлении 10^{-1} Па при температуре $T = 873$ К в течение четырех часов. НЭСП: никель 100%.

Отметим, что все использованные в работе методы очистки, приводящие к удалению примесей с поверхности мембраны, не изменяли содержание серы и углерода в объеме материала. Это было подтверждено путем проточки мембраны толщиной 2 мм с полностью очищенной поверхностью до толщины 0,8 мм; вновь полученная поверхность имела элементный состав полностью соответствующий исходному, существовавшему на поверхности мембраны $L = 2$ мм до начала химической обработки.

3. Сегрегация примесей на поверхности никеля.

Получение образцов никеля с поверхностью, свободной от примесей позволило изучить сегрегацию серы и углерода в ходе термической обработки, при фазовых переходах в никеле, а также при переносе водорода сквозь никелевую мембрану.

Изучение элементного состава поверхности никеля в ходе вакуумного отжига проводили при последовательном повышении температуры от комнатной до 923 К. Время отжига на каждой ступени 40 мин. Оже-спектры снимали при температуре отжига. Обнаружено, что отжиг образца при температурах ниже точки Кюри ($T = 633$ К) не приводит к загрязнению поверхности. В районе (фазового перехода ферро-парамагнетик наблюдалась сегрегация серы: никель 93%, сера 7%, степень заполнения поверхности никеля серой $\phi_{S_{Ni}} = 0,27$. Эта сегрегация обратима, т.к. при снижении температуры пик серы в оже-спектре исчезал. Сегрегации углерода в районе точки Кюри не обнаружено.

Эксперименты по изучению влияния на сегрегацию серы потоков водорода сквозь никелевую мембрану проводили при температуре 1073 К и входном давлении водорода 10 Па. Оже-анализ выходной поверхности после достижения стационарного состояния диффузии дал состав: никель 83%, сера 17%. После охлаждения до комнатной температуры элементный состав изменился: никель 55%, сера 6%, углерод 39%.

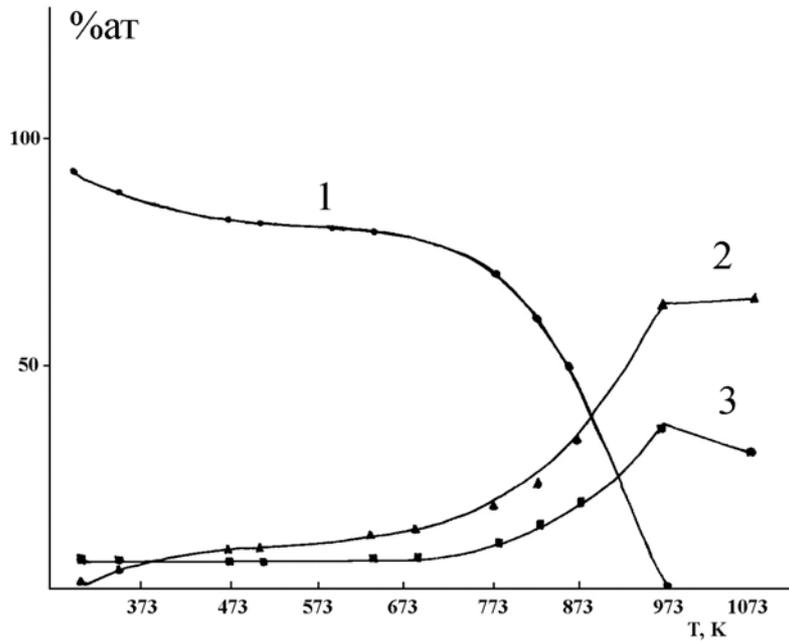


Рис.2. Изменение элементного состава поверхности никелевого образца с температурой.

В ходе вакуумного отжига изменяется элементный состав не только чистой, но и загрязненной поверхности. Изучение примесного состава поверхности мембраны, содержащей никель, серу и углерод (образцы нагревали до температуры 1073 К с шагом 50°, время отжига 40 мин. (1 час. при каждой температуре) показало (рис. 2), что при температуре 973 К поверхность мембраны освобождается от углерода (освобождение от серы возможно при температурах выше 1273 К), по-видимому, за счет перехода с поверхности в твердый раствор.

Таким образом, данные оже-спектроскопии показывают, что элементный состав поверхности никелевой мембраны может изменяться в широких пределах в ходе вакуумного отжига и прохождения водорода сквозь мембрану. Наличие примесей в объеме материала и их способность сегрегировать под действием водорода не позволяет добиться долговременной чистоты поверхности никелевой мембраны.

5. Изменение элементного состава поверхности никеля в ходе водородопроницаемости и температурная зависимость константы проницаемости.

В ходе экспериментов измеряли НЭСП, КЭСП, а также проводили оже-анализ выходной поверхности мембраны при каждой температуре диффузионного эксперимента после выхода кинетической кривой на стационарный режим проникновения. Изменение элементного состава поверхности мембраны толщиной 0,8 мм при различных условиях опытов по водородопроницаемости приведены на рис. 3, (а, б). Видно, что характер изменения элементного состава поверхности выходной стороны мембраны в значительной мере определяется НЭСП. Это проявляется в различной степени загрязнения поверхности в температурном интервале 673 – 973 К.

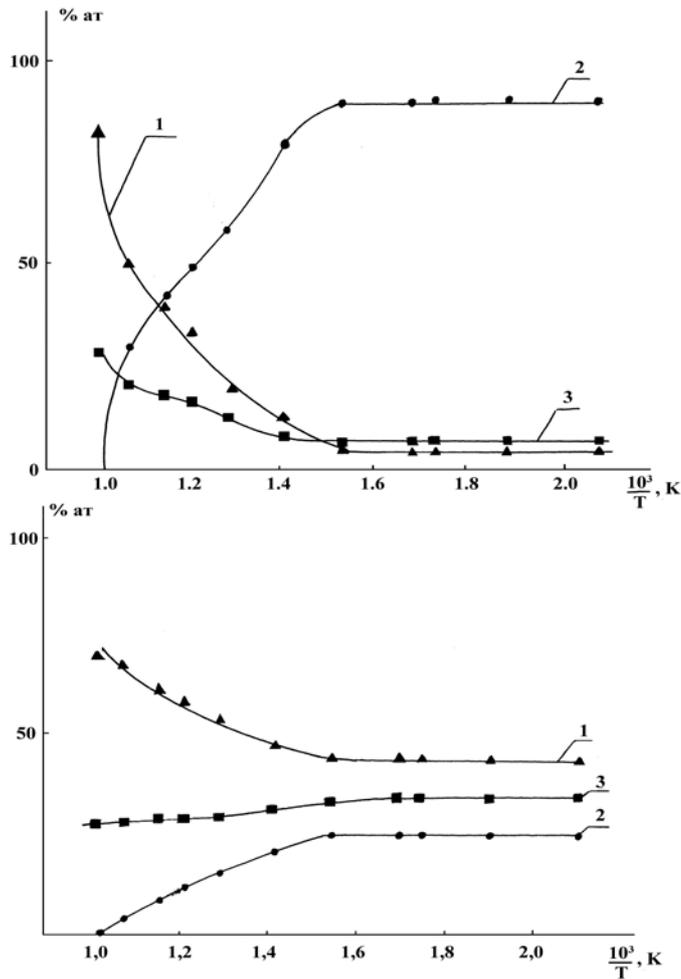


Рис.3. Изменение элементного состава поверхности никелевого образца с температурой в ходе ВП с различным НЭСП.

($L = 0,8$ мм, $P_{\text{вх.Н}_2} = 10^3$ Па)

а) НЭСП: Ni- 19% ат., S - 10 % ат., C - 71% ат.

б) НЭСП: Ni - 84 % ат., S - 16 % ат.

Данные по стационарной водородопроницаемости никелевых мембран показали, что в случае мембраны толщиной 2 мм способ подготовки поверхности мембраны практически не влияет на форму температурной зависимости стационарного потока и на его абсолютную величину. При этом наблюдалась пропорциональность потока величине $J_{\text{рН}_2}$ при давлениях выше 50 Па во всем исследованном интервале температур. Температурная зависимость константы проницаемости подчиняется закону Аррениуса во всем измеренном интервале температур.

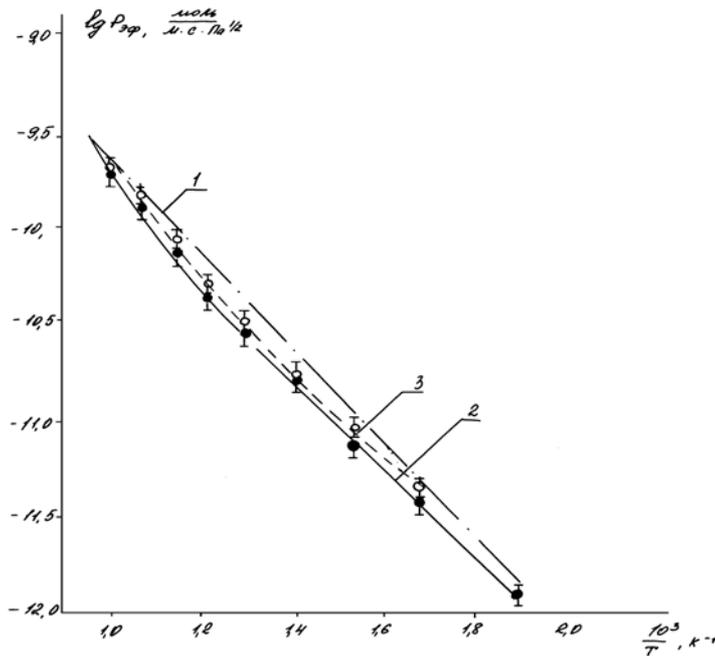


Рис. 4. Температурная зависимость эффективной константы проницаемости водорода сквозь никелевую мембрану толщиной 0,8 мм, НЭСР: Ni - 84%ат., S - 16 %ат.
1 - квазиравновесная проницаемость, 2 - эксперимент, 3 - модель.

В случае водородопроницаемости мембраны толщиной 0,8 мм, как абсолютное значение J_{∞} , так и вид его температурной зависимости зависят от степени чистоты поверхности. На рис. 4 и 5 приведены температурные зависимости J_{∞} , построенные в аррениусовских координатах, для образцов с НЭСР: никель 84%, сера 16% и никель 19%, сера 10%, углерод 71% соответственно. Отметим, что, как правило, конечное состояние выходной поверхности мембраны после проведения серии диффузионных экспериментов существенно отличается от исходного (см. рис. 3а, 3б). Поэтому при интерпретации результатов следует учитывать характер температурных зависимостей концентраций углерода и серы на выходной поверхности мембраны (см.рис. 3а, 3б).

Температурная зависимость потока водорода сквозь мембрану с НЭСР: никель 19%, сера 10%, углерод 71%, имеет явную аномалию в интервале температур 643 - 933 К, выражающуюся в прогибе графика $P_{H(T)}$ построенного в аррениусовских координатах (рис. 5). При уменьшении концентрации серы и углерода на поверхности мембраны, прямолинейность графика улучшается. Прежде всего, дадим качественную интерпретацию наблюдаемых эффектов.

Низкотемпературный участок графика $\log P_{H_2} - 1/T$ имеет наклон, соответствующий энергии активации 47 кДж/моль. Это значение совпадает с энергией активации квазиравновесной проницаемости. По абсолютной величине потоки при этих температурах также совпадают с величинами потоков сквозь "чистую" мембрану, т.е. являются квазиравновесными. Оже-анализ показывает, что при температурах ниже 673 К и выше 973 К элементный состав в ходе диффузионного эксперимента не меняется, причем при низких температурах основной примесью является углерод, а при высоких - сера. Таким образом, процесс проникновения лимитируется диффузией водорода через графитовую пленку при низких температурах и через сульфидированный никель при высоких температурах. В связи с постоянством элементного состава поверхности можно полагать, что в этих интервалах температур число центров адсорбции молекулярного и атомарного водорода, а также каталитически активных центров реакции диссоциации-ассоциации молекул водорода остается постоянным в ходе диффузионного

эксперимента и, следовательно, константы скоростей поверхностных процессов не зависят от времени (но зависят от температуры).

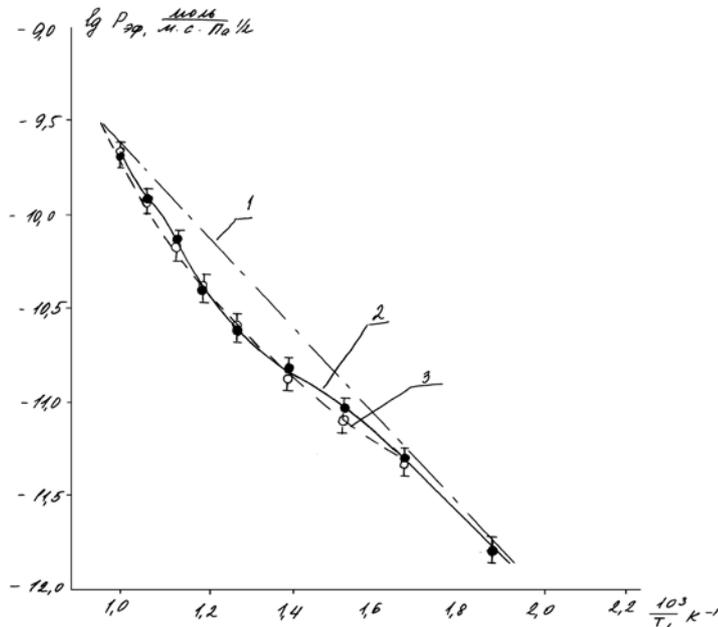


Рис.5. Температурная зависимость эффективной константы проницаемости водорода сквозь никелевую мембрану толщиной 0,8 мм, НЭСП: Ni - 19%ат, S - 10% ат., С - 71 % ат.
1 - квазиравновесная проницаемость, 2 - эксперимент, 3 - модель.

В интервале температур 673-973 К согласно данным оже-спектроскопии происходит значительное изменение элементного состава поверхности. Следовательно, концентрации адсорбционно и каталитически активных центров зависят от температуры, а эффективные константы скоростей поверхностных реакций - от температуры и времени. Поскольку проницаемость лимитируется совокупностью процессов на поверхности, то поток водорода сквозь мембрану уменьшается.

Отметим, что аналогичные эффекты наблюдали авторы работы [9] на образцах никеля толщиной 0,1 мм, но из-за отсутствия параллельного оже-анализа они не смогли дать интерпретацию этому явлению.

Из полученных результатов можно рассчитать температурную зависимость эффективного коэффициента прилипания $S_{эф}(T)$ [9], рис. 6.

Перейдем теперь к интерпретации кривых температурной зависимости эффективного коэффициента проницаемости во всем исследованном интервале температур. При этом были сделаны следующие предположения:

1. Поверхность мембраны является неоднородной: имеются участки никеля, углерода и серы. Степень заполнения поверхности i -ым элементом примеси, ϕ_i .
2. ϕ_i изменяется с температурой.
3. Неоднородный состав поверхности мембраны приводит к возникновению нескольких параллельных путей трансмембранного переноса, которые можно охарактеризовать значениями локальных констант проницаемости P_i .

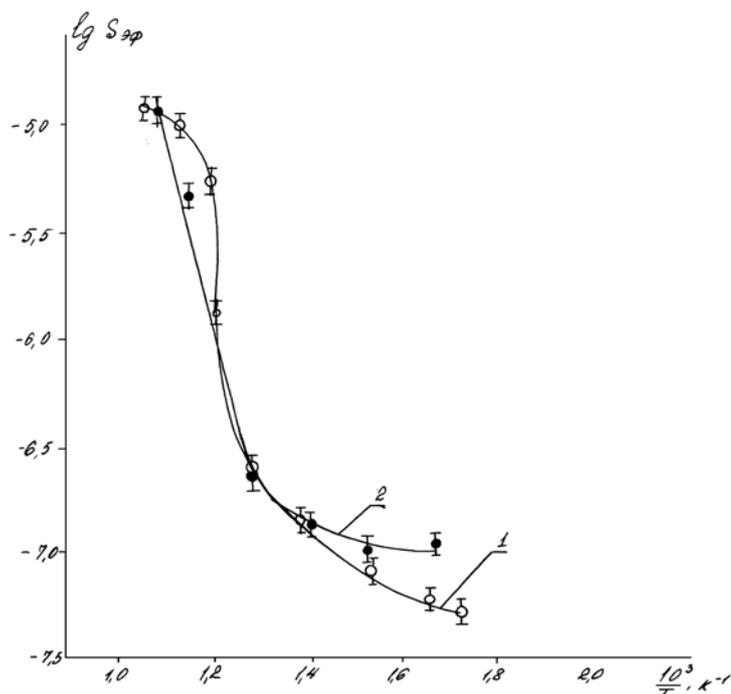


Рис.6. Температурная зависимость эффективного коэффициента прилипания водорода на никеле. ($L = 0,8$ мм, $P_{\text{вх. H}_2} = 10^3$ Па, НЭСП: Ni - 19% ат., S - 10% ат., C - 71 % ат.

В рамках этих допущений нелинейным вариантом метода наименьших квадратов проводили обработку кривых температурных зависимостей эффективных констант проницаемости. Расчеты проводили по формуле:

$$P_{\text{эф}} = P_{\text{Ni}} \cdot \varphi_{\text{Ni}} + P_{\text{C,S}} (1 - \varphi_{\text{Ni}}) \quad (6)$$

где $P_{\text{эф}}(T)$ – эффективная константа проницаемости, определяемая из величины стационарного потока, $P_{\text{C,S}}(T)$ - константа проницаемости водорода через участки загрязненные углеродом и серой, $P_{\text{Ni}}(T)$ - константа проницаемости водорода через участки чистой поверхности никеля (P_{Ni} и $P_{\text{C,S}}$ определяли по тем участкам аррениусовского графика, для которых из данных оже-анализа известно, что $\varphi_i = \text{const}$).

Полагали, что температурная зависимость константы проницаемости:

$$P_i = P_{0i} \exp\left(-\frac{E P_i}{RT}\right) \quad (7)$$

где P_{0i} - предэкспоненциальный множитель, связанный с транспортным путем по участкам, загрязненным i -ым типом примеси, E_{P_i} - соответствующая этому процессу энергия активации.

Значения $\varphi(T)$ брали из данных оже-анализа поверхности при стационарном режиме проникновения.

Расчеты показали, что для НЭСП: никель 19%, сера 10%, углерод 71%, $E_{P_{\text{Ni}}} = 52,4$ кДж/моль, $E_{P_{\text{C,S}}} = 30,6$ кДж/моль. Сравнение рассчитанных при этих значениях с учетом данных оже-анализа зависимостей $P_{\text{эф}}(T)$ с определенными экспериментально (рис.4, 5) наглядно демонстрирует адекватность предложенной модели.

Таким образом, установлено, что появление прогибов на температурной зависимости $P_{\text{эф}}$, связано с изменением элементного состава поверхности мембраны с температурой, в свою очередь вызывающего изменение спектра локальных констант проницаемости.

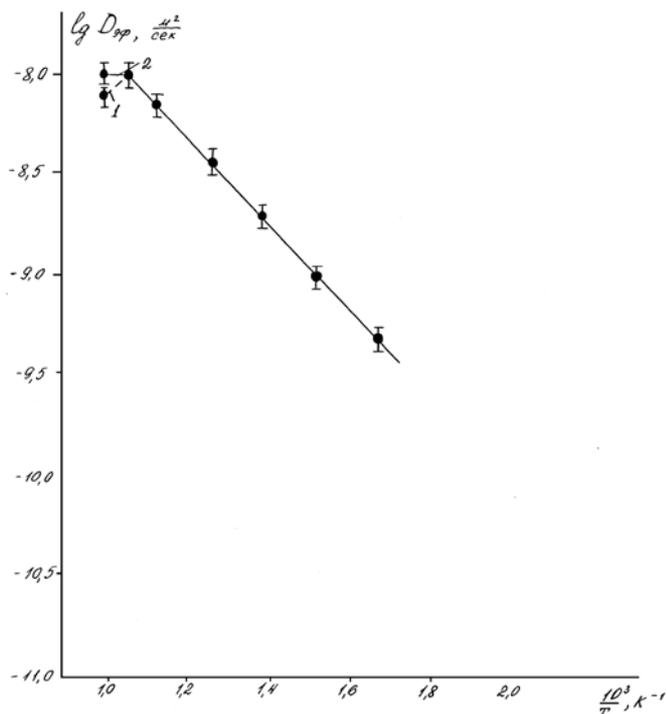


Рис. 7. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии водорода в никелевой мембране толщиной 2 мм, НЭСП: Ni- 84%ат., S - 16%ат.

6. Нестационарная водородопроницаемость никелевых мембран

Из кинетических кривых проницаемости по формуле (4) были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии водорода в никеле. Температурные зависимости $D_{эфф.}$ построены в аррениусовских координатах на рис. 7 – 9 для различных толщин мембраны и различных НЭСП: никель-сера-углерод и никель-сера. Видно, что для образца толщиной 2 мм при температурах ниже 873 К имеется прямолинейный участок, по тангенсу угла наклона которого рассчитывали энергию активации диффузии. Важным фактом является уменьшение коэффициента диффузии водорода при температурах выше 900 К, так что на аррениусовской зависимости возникает максимум при $T \sim 873$ К. По мере увеличения числа диффузионных экспериментов, т.е. по мере очистки поверхности мембраны, прямолинейность графика улучшается. Для образца толщиной 0,8 мм наблюдается излом при переходе из пара- в ферромагнитную фазу никеля, причем энергия активации в низкотемпературной области выше, чем в высокотемпературной. Величина этого излома зависит от НЭСП: с уменьшением количества углерода на поверхности мембраны излом уменьшается.

Для выявления причин уменьшения $D_{эфф.}$ при температурах выше 873 К был проведен тщательный анализ формы кинетических кривых, измеренных при различных температурах. Анализ проводили путем построения кинетических кривых в функциональном масштабе, рассчитанном по механизму ненарушенной диффузии по объему металла при обычных граничных условиях метода проницаемости (1-го рода). Если имеет место ненарушенная какими-либо поверхностными или объемными процессами диффузия, то график должен представлять собой прямую линию, выходящую из начала координат. В случае присутствия химических реакций с участием диффузанта, графики искривляются, причем по характеру искажения различных участков кривой можно на качественном уровне судить о механизме проникновения водорода.

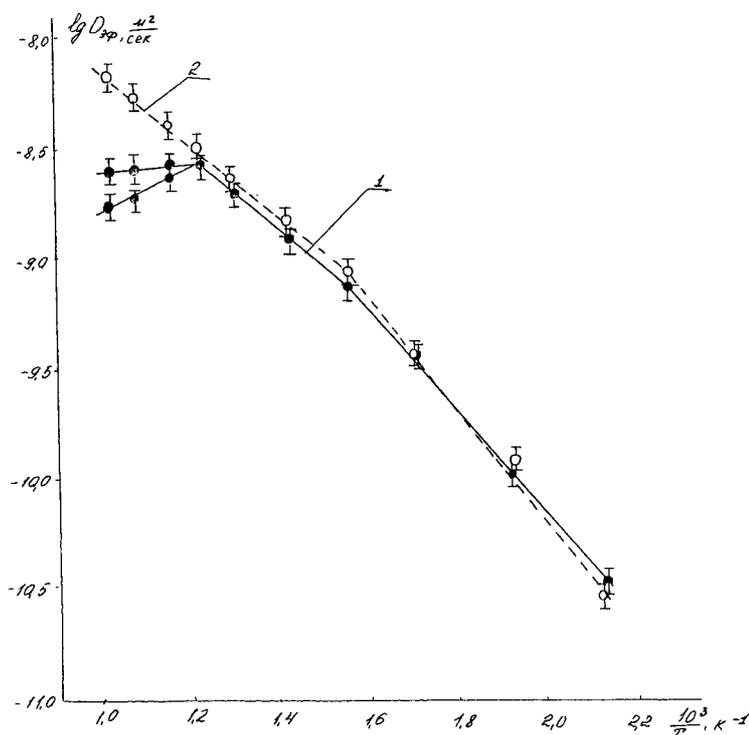


Рис.8. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии водорода в никелевой мембране толщиной 0,8 мм, НЭСП: Ni - 19%ат., S - 10 % ат., С - 71 %ат.
1 - эксперимент, 2 - модель.

Построение экспериментальных кривых нестационарной водородопроницаемости в функциональном масштабе показало, что хотя в некоторых случаях и наблюдаются прямолинейные зависимости, все же основная часть результатов дает в той или иной степени искривленные графики. Анализ всей совокупности данных позволил выделить четыре основных типа аномалий формы кинетической кривой проницаемости водорода сквозь никель, построенный в функциональном масштабе (рис. 10). Оказалось, что эти аномалии тесно связаны с НЭСП. В случае НЭСП: Ni, S (рис. 10а) при температурах 423-623 К график $F(u)$ - возрастающая функция, что свидетельствует об очистке поверхности мембраны в ходе водородопроницаемости; при температурах 623-823 К имеет место прямолинейная зависимость, что позволяет формально описать процесс путем решения диффузионных уравнений при граничных условиях 1-го; при температурах 823-933 К график $F(u)$ -ниспадающая функция (загрязнение поверхности в ходе диффузии). При НЭСП: Ni, S, С при температурах 933-1023 К кривые $J(t)$ построенные в функциональном масштабе, имеют S-образную форму, что, как показано в нашей предыдущей работе [3], связано с трансмембранным переносом по двум параллельным каналам: по каналу, связанному с чистыми участками поверхности, и по каналу, связанному с участками островковых полислоистых покрытий (по-видимому, углерода), вступающих в химические реакции с водородом.

Описанные выше аномалии регистрировали как на толстой ($L=2$), так и на тонкой ($L=0,8$ мм) мембранах. Во всех случаях увеличение входного давления водорода приводит к уменьшению или полному подавлению аномалий формы кинетических кривых проницаемости.

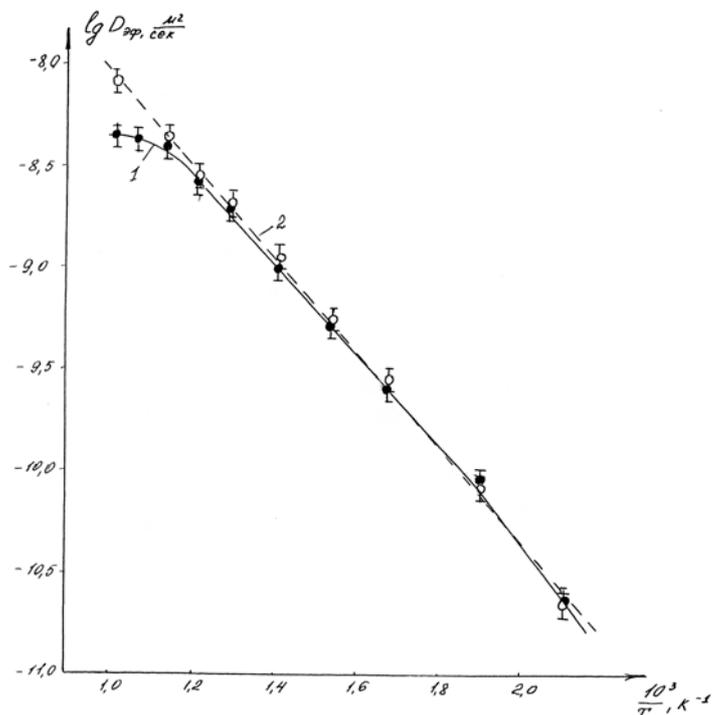


Рис.9. Температурная зависимость эффективного коэффициента диффузии водорода в никелевой мембране толщиной 0,8 мм, НЭСП: Ni- 84%ат., S - 16 %ат.

Таким образом, анализ формы кинетических кривых проницаемости, построенных в функциональном масштабе, позволяет обнаружить существование сложных химических реакций на поверхности мембраны с участием водорода, приводящих к очистке или загрязнению поверхности в ходе диффузионного эксперимента. Однако, в отличие от результатов стационарных экспериментов, в нестационарных условиях не наблюдается однозначной корреляции между данными диффузионного анализа (учитывающего процессы на входе, выходе и в объеме мембраны, и оже-электронной спектроскопии, дающей сведения об элементном составе только выходной поверхности мембраны).

7. Механизм проникновения водорода сквозь никель.

В настоящей работе продемонстрирован сложный характер процесса проникновения водорода сквозь никелевые мембраны, выражающийся в таких фактах, как:

- аномальная форма кинетической кривой проницаемости;
- появление максимума при $T = 873$ К на аррениусовской зависимости эффективного коэффициента диффузии;
- появление прогибов на аррениусовской зависимости кривой проницаемости при температурах 623-923 К;
- появление изломов на аррениусовской зависимости эффективного коэффициента диффузии в районе точки Кюри;
- зависимость наблюдаемых аномалий от начального элементного состава поверхности, парциального давления водорода на входе в мембрану, числа последовательных диффузионных экспериментов и т.п.

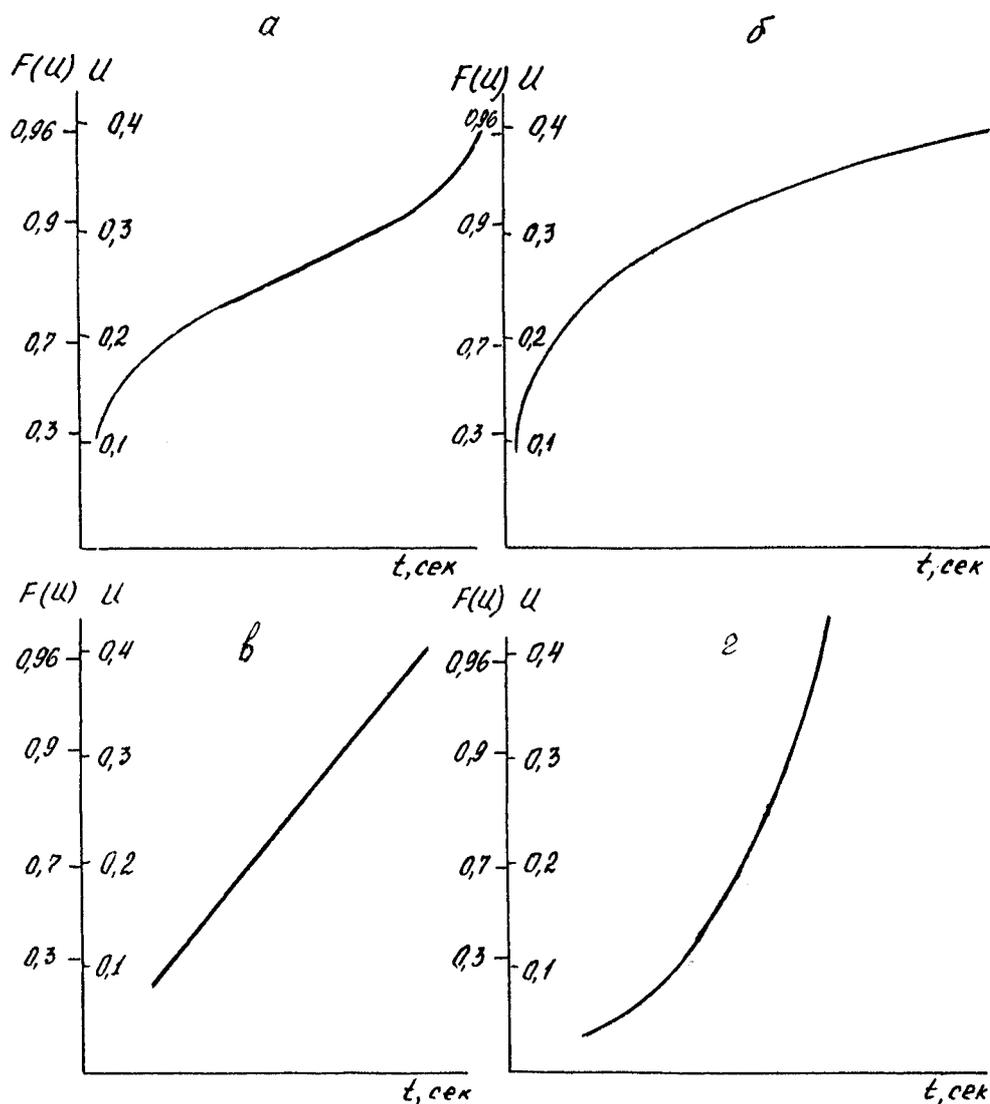


Рис.10. Типичные кинетические кривые проницаемости водорода в никеле в функциональном масштабе в различных температурных интервалах: ($L = 0,8$ мм)

а) $T = 423 \dots 623$ К

в) $T = 823 \dots 933$ К

б) $T = 623 \dots 823$ К

г) $T = 933 \dots 1023$ К

Анализ причин наблюдаемых аномалий проводили методом математического моделирования с использованием комплекса программ DIGS [4]. Расчеты проводили в рамках моделей: ненарушенная диффузия при граничных условиях 1-го рода, диффузия при наличии линейных и нелинейных, стационарных и нестационарных граничных условиях 3-го рода [9], диффузии в неоднородных средах с учетом обратимого и необратимого захвата водорода дефектами [10], диффузия при наличии взаимодействия диффузанта с матрицей твердого тела или с поверхностными загрязнениями [11]. Сравнение экспериментальных данных с модельными расчетами показало, что в зависимости от условий экспериментов по водородопроницаемости никеля возможны следующие механизмы трансмембранного переноса, подробно рассмотренные нами в предыдущих статьях [2, 3]:

1. Лимитирующей стадией является процесс прохождения водорода через границы раздела фаз: адсорбция молекул водорода, реакция диссоциации-ассоциации водорода, адсорбция атомарного водорода, преодоление приповерхностного слоя со специфическими диффузионными характеристиками.

2. Диффузия при наличии сложного элементного состава поверхности не изменяющегося в ходе диффузионного эксперимента, но в значительной степени изменяющего значения эффективного коэффициента прилипания.

3. Диффузия, сопровождающаяся изменением элементного состава входной и выходной поверхности мембраны (как в сторону очистки, так и в сторону загрязнения).

4. При высоких температурах имеют место химические реакции водорода с островковыми полислоистыми покрытиями примесью, уменьшающие количество водорода, участвующего, в трансмембранном переносе.

К сожалению, в настоящее время решение обратной задачи - расчет параметров модели из экспериментальных данных - невозможно в связи с отсутствием быстрых и надежных алгоритмов решения диффузионных уравнений при нестационарных нелинейных граничных условиях 3-го рода.

Тем не менее, была предпринята попытка обработки результатов экспериментов по нестационарной водородопроницаемости в рамках простейшего приближения: наличия на поверхности мембраны химической реакции 1-го порядка с участием водорода, приводящей к очистке или загрязнению поверхности. Обнаружено, что данный простейший вариант модели хорошо описывает форму большинства экспериментальных кинетических кривых, за исключением тех, которые при построении в функциональном масштабе имеют S-образную форму. В результате были рассчитаны такие параметры, как степень загрязнения поверхности мембраны в ходе диффузионного эксперимента, α [3] эффективная константа скорости поверхностной реакции с участием водорода, $K_{эфф}$, "истинный" (объемный) коэффициент диффузии, D .

В качестве примера на рис.8 и 9 нанесена температурная зависимость D , рассчитанного по данным нестационарной водородопроницаемости мембраны толщиной 0,8 мм различного НЭСП. Видно, что в отличие от $D_{эфф}$, данные для D в аррениусовских координатах представляют собой прямую во всем изученном интервале температур. Энергия активации, рассчитанная по тангенсу угла наклона этой прямой ($E = 35,7 + 0,3$ кДж/моль) совпала как с энергией активации, определенной по $D_{эфф}(T)$ в низкотемпературной области, так и с литературными данными [12].

Таким образом, теоретические представления о диффузии водорода в металлах, развитые нами ранее в работах [2 и 3] нашли подтверждение в экспериментах по изучению водородопроницаемости никелевых мембран с различным элементным составом поверхности.

8. Заключение

Результаты настоящей работы наглядно свидетельствуют о необходимости комплексного исследования диффузионных характеристик вакуумных материалов. В частности, принципиально новая информация была получена в экспериментах по одновременному использованию метода водородопроницаемости и оже-электронной спектроскопии.

Применение оже-спектроскопии позволило приготовить никелевые мембраны с заданным элементным составом поверхности: Ni, S, C; S, Ni и изучить процессы сегрегации примесей, происходящие при термических и химических воздействиях на образец. В частности, была обнаружена сегрегация примесей на выходной поверхности мембраны при прохождении через образец потока водорода.

Одно из возможных объяснений водородо-стимулированной сегрегации примесей заключается в следующем. Известно [13], что при направленном движении заряженных частиц в веществе возникает направленный поток примесей, приводящий к очистке материала. В методе проницаемости таким потоком может служить диффузионный поток водорода в объеме металла.

Возникающий в этом случае направленный поток заряженных ионов, взаимодействуя с примесями внедрения типа серы и углерода, способствует их перемещению на выходную сторону мембраны. Примеси, выходя на поверхность, создают неравновесную концентрацию загрязнений, регистрируемую методом оже-электронной спектроскопии.

Важной проблемой является возможность совмещения диффузионных данных, отражающих транспортные свойства приповерхностных слоев мембраны, а также использованного материала мембраны, с данными оже-анализа элементного состава выходной поверхности мембраны. Приведенные выше результаты по водородопроницаемости никеля показали, что в стационарном режиме проницаемости (т.е. после достижения диффузионным потоком стационарного значения и после окончания всех химических реакций с участием водорода, приводящих к изменению элементного состава материала мембраны) наблюдается однозначное соответствие данных диффузионно-структурного анализа и оже-спектроскопии.

В нестационарных экспериментах отсутствует однозначная корреляция диффузионных данных и результатов оже-спектроскопии выходной поверхности мембраны при температуре диффузионного эксперимента. В ряде случаев имеют место сложные химические реакции на входной поверхности мембраны, оказывающие влияние на диффузионный процесс, но не отражающиеся на оже-спектрах выходной поверхности. Отсюда становится очевидной необходимость дальнейшего развития экспериментального комплекса ДОМ-1 с целью включения в него физико-химических и ядерно-физических методов контроля за элементным составом поверхности или приповерхностного слоя как на входе, так и выходе мембраны. Тем не менее, уже сейчас оже-анализ выходной поверхности мембраны до и после нестационарных диффузионных экспериментов позволяет надежнее отнести процесс водородопроницаемости к конкретной физической ситуации.

Литература.