

УДК 539.137

Ю.И.ТЮРИН, И.П.ЧЕРНОВ, М.КРЁНИНГ*, Х.БАУМБАХ*

ВОЗБУЖДЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЫ В МЕТАЛЛАХ И СПЛАВАХ ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Приведены результаты изучения неравновесного выхода водорода и дейтерия из металлов под действием пучков электронов и рентгеновского излучения. Обнаружены неравновесный выход молекулярного и атомарного водорода (дейтерия), неравновесная эмиссия протонов и дейтронов. Предполагается, что механизм неравновесной миграции и выхода водорода и дейтерия из металлов связан с аккумулярованными свойствами внутренней водородно-дейтериевой атмосферы, а также снижением величины поверхностного потенциального барьера, препятствующего нейтрализации H^+ , D^+ и десорбции H_2, D_2 .

Введение

Проблема водорода в металлах и сплавах постоянно находится в центре внимания широкого круга исследователей – физиков, химиков, металлургов и др. Интерес к этой проблеме из года в год растет. Это связано с тем, что водород, растворяясь в металлах в ходе плавки, разливки, при электрохимических, ядерных и иных процессах, является одной из причин появления дефектов, трещин, ухудшения пластических свойств металлов (водородная хрупкость), приводящих к разрушению изделий [1]. Помимо этого, металлы и сплавы обладают уникальным свойством накапливать на единицу объема большое количество водорода и, следовательно, способны хранить водород, что актуально в современных проблемах водородной энергетики [2]. И наконец, проблема водорода в металлах становится все более актуальной в связи с задачами ядерной и термоядерной энергетики. При накоплении водорода и его изотопов в защитных стенках ядерных и термоядерных реакторов в условиях облучения изменяются их эксплуатационные свойства, что необходимо учитывать при решении проблемы первой стенки реактора [3].

Для понимания процессов модификации свойств металлов при растворении в их объеме водорода и его изотопов, его хранения и эвакуации требуется изучить механизмы радиационно- и термостимулированной миграции и выхода водорода из твердых тел, в частности из металлов и сплавов. Помимо этого, при взаимодействии излучения с металлами, насыщенными водородом, наблюдаются и принципиально новые эффекты, в частности выход атомарного водорода, эмиссия положительных ионов H^+ , D^+ , обмен водородом и его изотопами между контактирующими металлами.

Экспериментальная техника

Выполненные в лаборатории кафедры общей физики ТПУ исследования связаны с изучением динамики процессов миграции и выхода водорода и дейтерия из металлов: нержавеющей стали, ниобия, палладия и титана, – под действием рентгеновских лучей, ускоренных электронов и при термическом нагреве. Выбор образцов для исследований обусловлен, с одной стороны, их практической ценностью как конструкционных и эксплуатационных материалов, а с другой – существенным различием в отношении растворимости и накопления водорода и его изотопов, что важно для понимания механизмов радиационно-стимулированных процессов в водородной подсистеме металлов [4–7].

Измерения проводились на высоковакуумной установке ($P_{\text{ост}} \leq 10^{-5} - 10^{-6}$ Па). Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Металлические образцы насыщались водородом и дейтерием электролитически. Насыщение дейтерием позволило изучить газовыделение в чистом виде, отделяя его от неконтролируемых процессов появления водорода в вакуумной системе.

Получение воспроизводимых экспериментальных результатов по газовыделению возможно при соблюдении идентичных условий в состоянии поверхности металлов. С этой целью перед электролизом производилась очистка поверхности образцов от примесей в водородной плазме. В ряде случаев поверхность образцов не очищалась, а специально покрывалась окисными слоями или органическими соединениями путем ее обработки в плазме соответствующего состава.

Нанесение покрытий на поверхность позволяет сдвинуть положение максимума термогазовыделения на десятки градусов.

* Фраунгоферовский институт неразрушающих методов контроля, Германия.

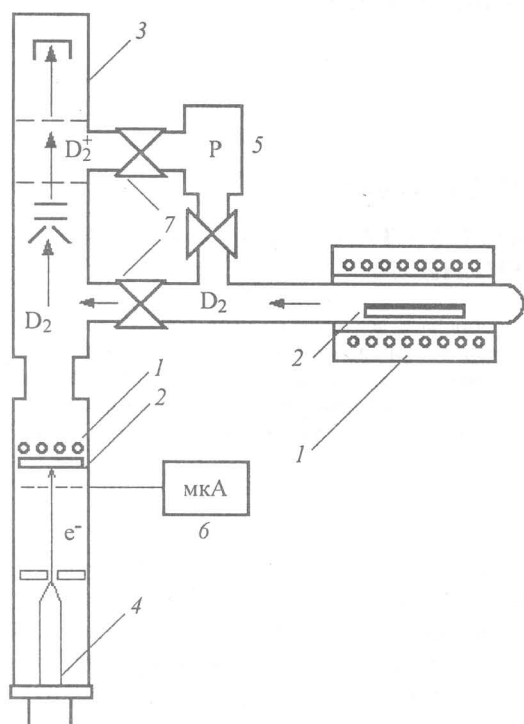


Рис. 1. Экспериментальная установка для изучения процессов термо- и радиационностимулированного газовойделения: 1 – устройство термонагрева; 2 – образец; 3 – масс-спектрометр; 4 – электронная пушка; 5 – насос; 6 – измеритель тока пучка; 7 – вентили

Термо- и радиационностимулированный выход водорода и дейтерия из металлов

Образцы из нержавеющей стали обладают относительно небольшой водородно-дейтериевой емкостью со слабо связанной внутренней дейтериевой атмосферой. Температурный максимум выделения дейтерия из нержавеющей стали в режиме линейного нагрева со скоростью 0,4 град/с приходится на 180°C, что соответствует энергии активации E_a удаления дейтерия из нержавеющей стали 0,9 эВ [4–7].

Под действием расфокусированного (диаметр 10 мм) электронного пучка с энергией 20 кэВ и током 50, 100, 150 мкА из нержавеющей стали идет интенсивное газовыделение электролитически введенного дейтерия. Скорость выхода дейтерия под действием электронного пучка растет сверхлинейно с увеличением тока пучка.

Подобная серия экспериментов по изучению динамики выхода дейтерия из электролитически насыщенных образцов была проведена для ниобия [4–7]. Ниобий обладает много большей емкостью к дейтерию, чем нержавеющая сталь ($>10^2$ раз). Температурный максимум газовойделения из Nb приходится на 475°C при скорости нагрева 0,4 град/с ($E_a = 1,5$ эВ). Дейтерий намного сильнее связан в ниобии с матрицей, чем в нержавеющей стали и палладии.

Заметное газовойделение наблюдается при экспозиции нагретого до 230°C образца ниобия в расфоку-

сированном (диаметр пятна 10 мм) электронном пучке. Равновесное выделение дейтерия из ниобия при данной температуре отсутствует. Воздействие электронного пучка незначительно (на 20–30°C) повышает температуру образца и сопровождается интенсивным неравновесным выходом дейтерия. Скорость выхода дейтерия из ниобия также сверхлинейно растет с увеличением тока пучка.

Большой емкостью к дейтерию обладает палладий. Концентрация введенного дейтерия может достигать 0,7 – 0,9 атомов D на атом Pd. При линейном нагреве палладия со скоростью 0,5 град/с максимум газовойделения приходится на 150°C, что соответствует энергии активации выхода дейтерия из палладия, равной 0,8 эВ. У палладия ярко выражен эффект неравновесного выхода электролитически введенного дейтерия. Под действием расфокусированного электронного пучка (диаметр 20 мм) с энергией 20 кэВ и током 20 мкА резко возрастает интенсивность неравновесного выхода дейтерия.

Наряду с динамикой процессов выхода дейтерия из металлов под действием электронного пучка и при термической стимуляции выхода в ходе линейного нагрева были проведены масс-спектрометрические измерения скорости выхода дейтерия из металлов при одновременном воздействии электронного пучка и температуры (линейный нагрев).

Линейный нагрев с одновременным воздействием электронного пучка сопровождается у всех образцов сдвигом температурного максимума интенсивности выхода дейтерия в низкотемпературную область (рис.2) [4–7].

У нержавеющей стали максимум газовойделения при линейном нагреве без пучка приходится на 180°C, с пучком – на 80°C; у ниобия – на 475 и 350°C соответственно; у палладия – на 150 и 85°C.

Кроме того, в системе Pd – D заметно проявляется смещение температурного максимума скорости газовойделения дейтерия в режиме линейного нагрева с одновременным воздействием электронного пучка в низкотемпературную область при увеличении концентрации дейтерия в объеме палладия.

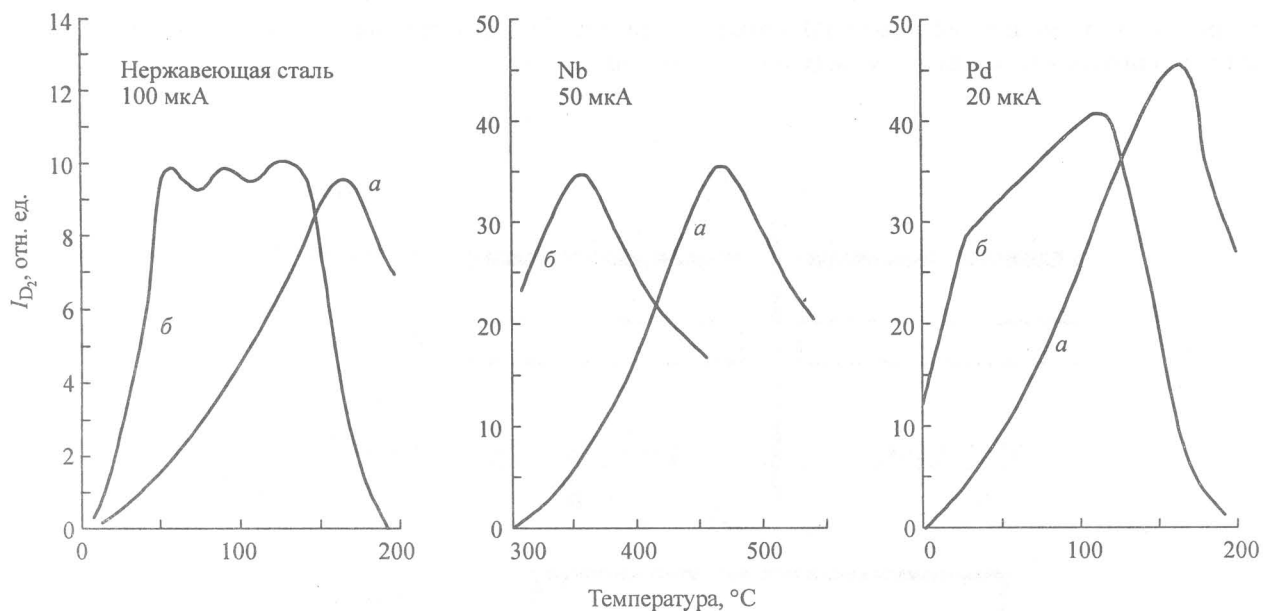


Рис.2. Термовыделение дейтерия из металлов в режиме линейного нагрева 0,4 град: а – без электронного пучка, б – с электронным пучком. $U = 20$ кэВ

Подобные результаты наблюдаются при термо- и радиационностимулированном выходе водорода из металлов. По сравнению с выходом дейтерия наблюдаются некоторые интересные, но не принципиальные изотопные эффекты.

Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении

Механизм низкотемпературного выхода водорода из металлов нами связывается с возможностью неравновесного возбуждения в металлах внутренней водородной атмосферы [4–7]. Занимая эквивалентные позиции внутри металла, водород формирует собственную подсистему в кристаллической решетке, обладающую энергиями колебаний $\hbar\omega$, лежащими вне фононного спектра кристалла. При подводе энергии излучением происходит возбуждение колебательных степеней свободы водородной подсистемы. Неравновесные колебания водородной подсистемы являются долгоживущими ($10^{-10} - 10^{-11}$ с) в масштабе времен электронной релаксации в металлах ($10^{-13} - 10^{-14}$ с). Поэтому диффузия атомов при наличии внутренней подсистемы легких атомов может стимулироваться не энергией тепловых колебаний, равной kT , а энергией неравновесных колебаний водородной атмосферы $\hbar\omega$. При этом $\hbar\omega$ может заметно превышать kT .

Примененная нами для изучения неравновесного выхода водорода и его изотопов из металлов масс-спектрометрическая методика, обладая высокой чувствительностью, не позволяет ответить на некоторые принципиальные вопросы:

1) Выходит водород при локальном облучении со всей поверхности образца или из точки воздействия пучка?

2) Может ли при облучении из металлов выделяться атомарный водород?

Решение поставленных задач потребовало разработки способов визуализации в вакууме процессов выхода водорода. Для этой цели был использован обнаруженный и запатентованный нами эффект [8] отбеливания атомарным водородом нанесенных на каталитическую подложку красителей.

Краситель не отбеливается тормозным излучением и молекулярным водородом (дейтерием).

Ситуация принципиально изменяется, если стимулировать выход дейтерия из металлов электронным пучком. В схеме опыта, приведенного на рис.3, при контакте красителя с выделяющимся из Pd, Nb под действием электронного пучка дейтерием (водородом) наблюдается интенсивное отбеливание красителя со стороны действия пучка. Отбеливание красителя обусловлено выходом из Pd и Nb атомарного дейтерия (водорода), воздействующего на краситель [9].

Отбеливание красителей атомами D и H позволяет «увидеть» распределение интенсивности выхода атомов вдоль поверхности. Для этого использовалась дополнительная медная пластина с

отверстиями, размещаемая между Pd и красителем (рис.4). Весь «сэндвич» плотно сжимался, чтобы исключить боковые зазоры между Pd и медной пластиной.

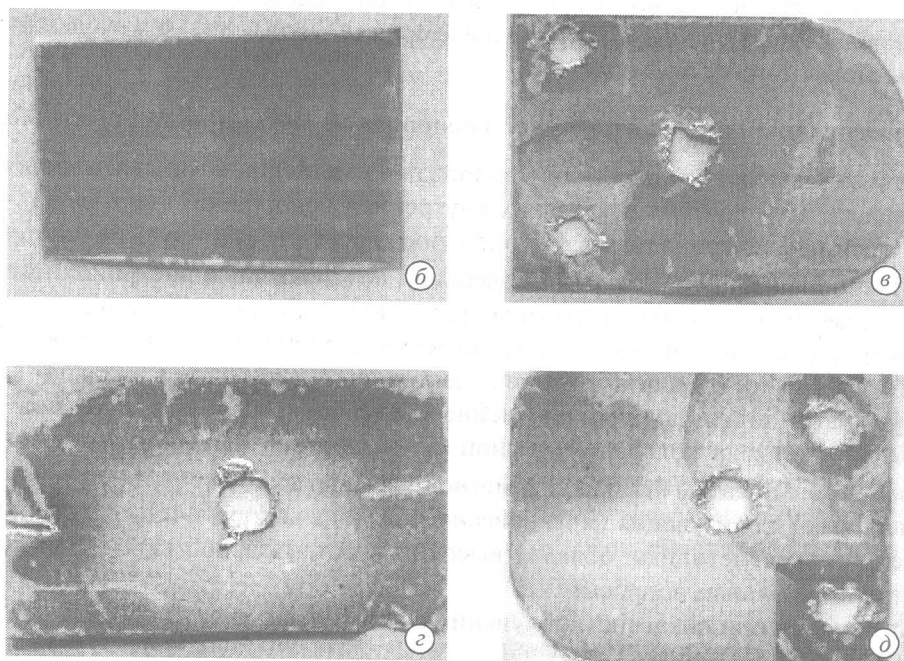
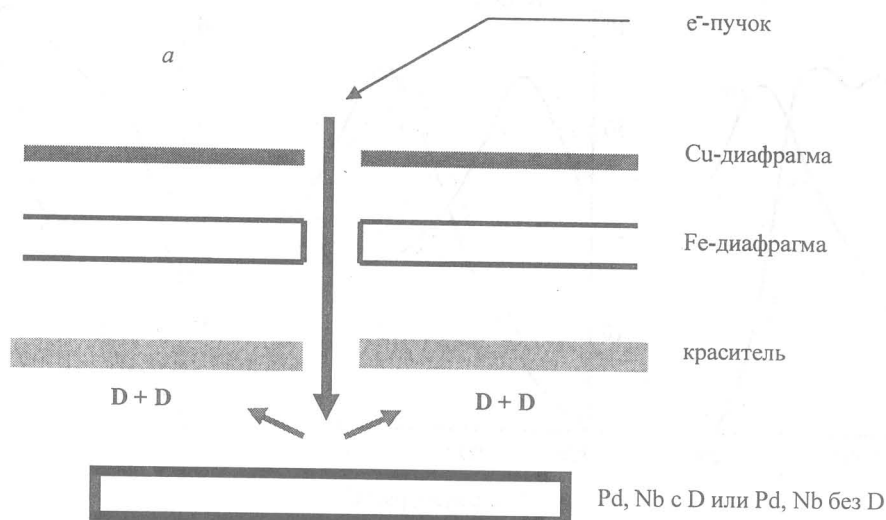


Рис. 3. Отбеливание красителя атомарным дейтерием: *a* – схема опыта; *б* – исходный краситель; *в* – радиационный отжиг красителя; *г*, *д* – обработка красителя потоками D, выходящими из NbD (*г*) и из PdD (*д*) при облучении

Проведенный эксперимент, наряду с очевидным результатом отбеливания красителя по центральному каналу, показал, что выделение водорода и дейтерия идет с малой, но вполне заметной интенсивностью по первым, ближайшим к центральному пятну, каналам, отстоящим от центрального пятна на расстоянии 2–3 мм (рис.4). Имеет место и слабое выделение атомов D и H с обратной, по отношению к действию пучка, стороны Pd (рис.4). Это проявляется в слабом, но воспроизводимом и заметном отбеливании красителя в форме Pd-образца. Краситель налагался плотно с «тыльной», необлучаемой, стороны Pd. Отбеливание красителя с обратной стороны однородно по всей площади его контакта с Pd. Равномерное отбеливание красителя с необлучаемой стороны Pd (рис.4,в), говорит о том, что выход атомов D и H с необлучаемой стороны Pd связан с существенной неравновесностью во внутренней H, D-атмосфере.

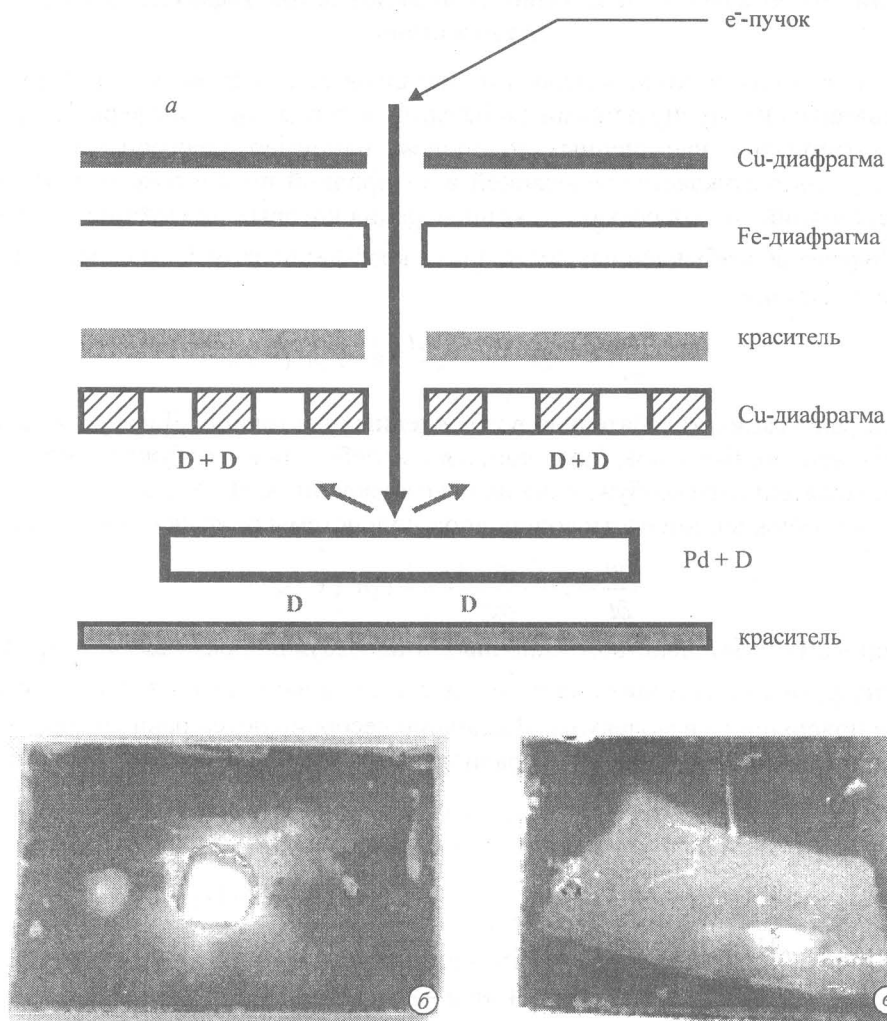


Рис. 4. Регистрация выхода атомарного водорода (дейтерия) из PdD при облучении с лицевой стороны поверхности и с обратной стороны образца: *а* – расположение диафрагм и красителей над и под образцом палладия при облучении электронным пучком; *б* – выход атомов через Cu-диафрагму в соседней к месту облучения точке; *в* – выход атомов водорода (дейтерия) с обратной стороны облучаемого образца (контраст искусственно усилен в 10 раз)

Наиболее важный результат проведенных исследований заключается в том, что впервые экспериментально доказан преимущественно неравновесный выход дейтерия (водорода) из металлов в точке воздействия электронного пучка. Через данную точку водород может выйти из всего объема металла. Важнейшее значение имеет и тот факт, что водород выходит из этой области не только в молекулярной, но и в атомарной формах. Кроме того, электронный пучок, действуя в локальной области образца, возбуждает всю внутреннюю водородную атмосферу. Избыточного уровня возбуждения, по-видимому, достаточно для выхода атомарного водорода и из соседних к месту облучения областей поверхности металла, что не исключает более интенсивный, неравновесный выход молекулярного водорода со всей остальной поверхности облучаемого металла.

Выход атомарного водорода при относительно низких ($<150^{\circ}\text{C}$) температурах из Pd и Nb в ходе облучения электронным пучком свидетельствует о сильном нарушении термического равновесия между водородной подсистемой и кристаллической решеткой металла.

Полученные результаты представляют интерес с точки зрения получения интенсивных пучков атомарного водорода и осуществления радиационного катализа нового типа.

Моделирование механизма радиационностимулированной диффузии и выходы водорода из металлов

Механизм ускоренного выхода водорода из металлов под действием ионизирующего излучения, вероятно, связан с аккумулирующими свойствами водородной атмосферы [5,7].

Облучение материалов, насыщенных водородом, например электронами, поглощаемыми в слое толщиной L_{ex} , сопровождается генерацией в водородной подсистеме металла колебательно-возбужденных состояний со скоростью Γ_{ex} , концентрация которых на глубине x в момент времени t равна $n^v(x,t)$. Диффузия возбужденных состояний с коэффициентом D^v и скоростью v_D^v описывается уравнением диффузии

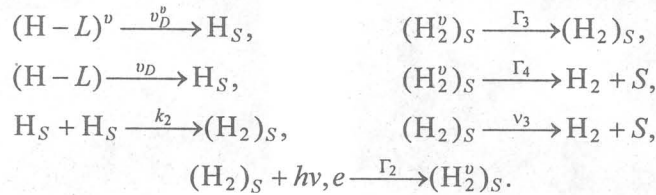
$$\frac{\partial n^v(x,t)}{\partial t} - D^v \frac{\partial^2 n^v(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t),$$

где Γ_1 – скорость релаксации колебательно-возбужденных состояний. Диффузия здесь подразумевает не только блуждание Н-атомов, находящихся в колебательно-возбужденных связях, но и миграцию самого колебательного возбуждения по невозбужденным Н-связям.

Диффузия в невозбужденной части водородной подсистемы описывается уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} = -\Gamma_1 n^v(x,t).$$

Атомы водорода колебательно-возбужденных и невозбужденных связей в приповерхностной области могут диффузионно выходить на поверхность со скоростью v_D^v и v_D . Атомы водорода рекомбинируют на поверхности в молекулы. Последние десорбируются равновесно или после их колебательного возбуждения излучением – неравновесно. Стадийная модель такого процесса имеет вид [5,7]:



Здесь v_D^v и v_D – скорости диффузионного выхода водорода на поверхность с колебательно-возбужденных и релаксированных связей; k_2 – константа скорости рекомбинации атомов Н на поверхности; Γ_2 – скорость колебательного возбуждения излучением адсорбированной на поверхности молекулы H_2 ; Γ_4 , v_3' – скорости неравновесной и равновесной десорбции $(H_2^v)_S$, $(H_2)_S$; Γ_3 – скорость релаксации $(H_2^v)_S$.

Введем обозначения для поверхностных концентраций в момент времени t : $H_S \rightarrow N_1(t)$, $(H_2)_S \rightarrow N_2(t)$, $(H_2^v)_S \rightarrow N_2^v(t)$. Изменение концентраций адсорбата со временем описывается системой дифференциальных кинетических уравнений (учтены выход атомов и десорбция молекул только с возбуждаемой стороны образца):

$$\begin{aligned} \frac{dN_1}{dt} &= v_D^v n^v(0,t) + v_D n(0,t) - k_2 N_1^2, \\ \frac{dN_2}{dt} &= k_2 N_1^2 + \Gamma_3 N_2^v - (\Gamma_2 + v_3') N_2, \\ \frac{dN_2^v}{dt} &= \Gamma_2 N_2 - (\Gamma_3 + \Gamma_4) N_2^v. \end{aligned}$$

Данная система позволяет определить концентрации адсорбированных молекул N_2 и N_2^v на поверхности и вычислить плотность потока десорбирующихся молекул водорода:

$$I = \Gamma_4 N_2^v + v_3' N_2.$$

Для массивного образца ($d \gg 2D^v/v_D^v$) изменение концентрации молекул на поверхности в условиях возбуждения описывается уравнением

$$N_2(t) = \frac{n_0 v_D^{\text{эфф}}}{\frac{1}{\tau_D^{\text{эфф}}} + \frac{1}{\tau_2}} \left[e^{\frac{t}{\tau_D^{\text{эфф}}}} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D^{\text{эфф}}}} - i \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_D^{\text{эфф}}}} e^{-\frac{t}{\tau_2}} \operatorname{erf} \left(i \sqrt{\frac{t}{\tau_2}} \right) - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right],$$

$$\tau^{\text{эфф}} = D^{\text{эфф}} / (v_D^{\text{эфф}})^2, \quad D^{\text{эфф}}(x) = D + D^v \frac{\Gamma_{\text{ex}} L}{\sqrt{D^v \Gamma_1 + v_D^v}} = D^{\text{эфф}}.$$

Плотность потока десорбирующихся молекул H_2 при облучении насыщенного водородом образца равна

$$I = (v_3' N_2 + \Gamma_4 N_2^v) = \left(v_3' + \frac{\Gamma_2 \Gamma_4}{\Gamma_3 + \Gamma_4} \right) N_2(t).$$

Поскольку плотность накопления на поверхности колебательно-возбужденных молекул Γ_2 и $v_D^{\text{эфф}}$ пропорциональна потоку радиации, то в целом зависимость I от уровня возбуждения образца на начальном участке кинетической кривой должна быть нелинейной, что и наблюдается экспериментально [5].

Аппроксимация экспериментальных кривых расчетными позволяет определить параметры процессов неравновесной диффузии и выхода водорода из металлов. Расчет выполнен методом Рунге – Кутты второго порядка в модели случайных блужданий атомов.

Так, для палладия, электролитически насыщенного водородом, при токе электронного пучка 20 мкА и температуре образца 40°C имеем

$$\tau_2^{-1} \approx 0,1 \text{ с}^{-1}; \quad (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} \approx 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Отношение коэффициентов диффузии в палладии при наличии и отсутствии возбуждения электронным пучком ($D^{\text{эфф}}/D$) ≈ 30 . Экспериментально у Pd – H при длительном газовыделении плотность потока H_2 убывает пропорционально $t^{-1/2}$, что характерно для «массивных» образцов ($d > L_D^v$).

Подобные же кинетические зависимости $I(t) \sim t^{-1/2}$ характерны для нержавеющей стали. Кинетические кривые газовыделения H_2 у нержавеющей стали описываются следующими параметрами

$$50 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 10^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$100 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$150 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} = 7,3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Для ниобия имеем:

$$50 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} \leq 6 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$100 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1};$$

$$150 \text{ мкА}: (\tau_D^{\text{эфф}})^{-1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; \quad \tau_2^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Скорости эффективной диффузии $(\tau_D^{\text{эфф}})^{-1}$ и неравновесной десорбции τ_2^{-1} нарастают сверхлинейно с увеличением плотности тока пучка электронов. Такое поведение $(\tau_D^{\text{эфф}})^{-1}$ и τ_2^{-1} соответствует эксперименту [5].

Эмиссия положительных ионов при облучении электронами палладия, насыщенного водородом и дейтерием

Как уже отмечалось, облучение металлов, насыщенных водородом (дейтерием), электронами и рентгеном, сопровождается неравновесным выходом из металлов водорода (дейтерия), в том числе и атомарного.

Поскольку даже термически равновесный нагрев металлов с адсорбционным слоем сопровождается эмиссией положительных ионов, то естественно ожидать, что облучение металлов, насыщенных водородом (дейтерием) приведет к возбуждению внутренней водородной атмосферы и способно стимулировать неравновесную эмиссию положительных ионов с поверхности металлов [10].

Нами была предпринята попытка обнаружить эмиссию положительных ионов с поверхности палладия, электролитически насыщенного водородом и дейтерием при облучении пучком электронов.

Для измерений была использована высоковакуумная установка ($P_{\text{ост}} < 10^{-5} - 10^{-6}$ Па) в комплексе с электронной пушкой и времяпролетным масс-спектрометром (рис.1). В установку была дополнительно введена ячейка с датчиком для регистрации положительных ионов [10].

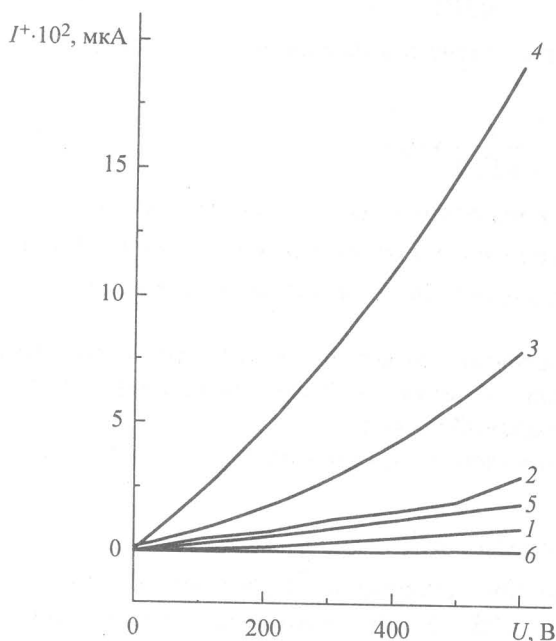


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики ионного Pd (D,H)-эмиттера, облучаемого электронами. Токи электронного пучка, мкА: 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 4 (облучение при меньшей концентрации D и H в Pd); 6 – рентгеновское облучение Pd (D, H)

Интересной особенностью полученных результатов является квадратичный рост тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов. Хорошей аппроксимацией этой зависимости служит формула (I^+ и I_e – в микроамперах):

$$I^+ = 2,7 \cdot 10^{-3} I_e^2.$$

Нелинейный рост тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов характерен для процессов при участии возбужденной водородной атмосферы металлов. Возбуждение водородной атмосферы в металле приводит к увеличению числа выходящих из объема металла на поверхность атомов H, D и числа удаляемых с поверхности положительных ионов. Сочетание этих факторов приводит к нелинейному росту тока эмиссии положительных ионов от тока пучка электронов.

Зависимость величины тока положительных ионов от энергии ускоренных электронов имеет «красную границу» в области около 6 кВ.

Процесс эмиссии положительных ионов при облучении металла, насыщенного водородом и дейтерием, пучком ускоренных электронов может быть рассмотрен в классической модели столкновения частицы массой m_e с осциллятором массой m_a , закрепленным у стенки. Рассеяние электрона на атомных ядрах можно рассматривать классически, без учета дифракции, если путь частицы a в кулоновском поле ядра атома (a – размеры атома) много больше длины волны де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2m_e E}$, т.е. при энергиях частицы $E \gg h^2/(2m_e a^2)$. Полученное неравенство приводит к оценке $E \gg 100$ эВ. В экспериментах это условие заведомо выполняется, поскольку кинетическая энергия электронов превышает 10^3 эВ.

При ударе легкой частицей массой m_e и энергией E тяжелой частицы массой m_a , закрепленной у стенки, последней передается энергия I :

При облучении Pd пучком электронов с энергией 50 кВ и током $I_e = 2-10$ мкА была обнаружена эмиссия положительных ионов с максимальным током эмиссии 0,2 мкА при токе пучка 10 мкА (0,1 мкА при 6 мкА, 0,04 мкА при 4 мкА и 0,012 мкА при 2 мкА). Ток эмиссии положительных ионов падает по мере удаления водорода (дейтерия) из Pd, ср. кривые 4,5 на рис.5. Кривые 4,5, приведенные на рис.5, сняты с интервалом, соответствующим прохождению через катод заряда $\sim 10^{-2}$ Кл ($\sim 6 \cdot 10^{16}$ электронов, $\Delta t = 10^4$ с).

Эмиссия положительных ионов отсутствует при облучении электронами Pd, предварительно ненасыщенного водородом и дейтерием.

Появление тока положительных ионов не связано с ионизацией электронами водорода и дейтерия в газовой фазе.

Ток эмиссии положительных ионов падает практически до нуля при нулевом вытягивающем напряжении, что говорит о малой энергии неравновесно испускаемых положительных ионов.

Рост тока эмиссии положительных ионов коррелирует с увеличением интенсивности линий водорода и дейтерия в масс-спектрах.

$$I = E \cdot 4 \frac{m_e m_a}{(m_e + m_a)^2}.$$

Если энергии I достаточно для отрыва ионного остова частицы m_a от поверхности, то произойдет отскок положительного остова от поверхности при его обратном движении вдоль направления центрального удара.

Интересно отметить, что в нашем случае критическая энергия («красная граница») появления положительных ионов соответствует энергии, переданной от электронов протонам: 13–15 эВ (энергия электронов 6–7 кВ). Величина 13–15 эВ близка к потенциалу ионизации I водорода. Таким образом, протон с энергией 13–15 эВ как бы отрывается от электронного облака, удерживающего его на поверхности Pd.

Сечение процесса выбивания протона с поверхности ускоренным электроном можно оценить из соотношения неопределенностей $\Delta p \Delta x \geq \hbar$, если вычислить с его помощью расстояние сближения электрона с протоном Δx , на котором неопределенность в импульсе электрона Δp будет равна удвоенному импульсу p налетающего электрона с энергией E в поле кулоновского центра $\left(-\frac{e^2}{\Delta x}\right)$ протона (квазиупругий удар электрона с протоном):

$$\Delta p = 2p = 2\sqrt{2m_e \left(E - \frac{e^2}{\Delta x}\right)}.$$

Из условия $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ находим Δx и сечение процесса рассеяния электрона на протоне:

$$\sigma^+ = \pi \Delta x^2 \cong \pi \left[\left(\frac{e^2}{E}\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m_e E} \right].$$

Величина сечения выбивания протона с поверхности Pd электроном с энергией порядка 10^4 эВ составляет приблизительно $3 \cdot 10^{-20}$ см², что не противоречит результатам эксперимента.

Кинетический механизм эмиссии положительных ионов с поверхности Pd(D,H) включает процессы возбуждения внутренней водородно-дейтериевой атмосферы металла [4] в слое толщиной L_{ex} , выход и ионизацию атомов H, D на поверхности.

Если учесть, что степень насыщения палладия водородом у нас велика и соответствует примерно одному атому H(D) на атом палладия, то энергия плазменных колебаний в водородной подсистеме металла равна

$$\hbar\omega = \hbar e \sqrt{\frac{\rho_{Pd} N_A}{\mu_{Pd} m_p \epsilon_0}} \cong 0,2 \text{ эВ}.$$

Здесь ρ_{Pd} , μ_{Pd} – плотность и молярная масса палладия; m_p – масса протона; N_A – число Авогадро; ϵ_0 – электрическая постоянная.

Таким образом, степень неравновесности ($\hbar\omega/kT$) и время жизни возбужденной водородной подсистемы в металлах достаточно велики, что вызывает не только неравновесный выход водорода и дейтерия из металлов при облучении, но также и эмиссию положительных ионов H⁺, D⁺.

Обмен водородом и дейтерием через поверхность контактирующих металлов

Одной из причин неравновесного выхода водорода и дейтерия из металла служит возбуждение внутренней водородной (дейтериевой) атмосферы в металлах.

Другой причиной ускорения выхода водорода из металлов при облучении пучком заряженных частиц, в частности электронов, может служить уменьшение или снятие поверхностного потенциального барьера в месте воздействия излучения. Это барьер препятствует выходу протона из объема металла и его нейтрализации на поверхности, десорбции атомов и молекул водорода с поверхности.

Для проверки последней возможности выполнены эксперименты по стимуляции выхода водорода (дейтерия) из металлов при уменьшении величины поверхностного потенциального барьера. С этой целью Pd, насыщенный дейтерием и водородом ($j = 1$ А/см², $t = 15$ мин в 0,1N щелочном растворе смеси обычной и тяжелой воды (50%H₂O + 50%D₂O)), приводился в контакт (механический, на воздухе) с ненасыщенным и отожженным в сверхвысоком вакууме (до прекращения газовой выделения) вторым образцом Pd.

Если поверхность насыщенного дейтерием и водородом палладия не окислена, то наблюдался переход дейтерия и водорода при механическом контакте из насыщенного Pd(D,H) в ненасыщенный Pd-образец. Масс-спектр газовой выделения из предварительно отожженного в вакууме Pd после его механического контакта с насыщенным электролитически водородом (дейтерием) образцом Pd(D,H) приведен на рис. 6,б. Переход через восстановленную поверхность очень эффективен. Примерно 10% дейтерия и водорода из насыщенного образца Pd(D,H) переходит в ненасыщенный Pd за 30 мин. Измерения проводились при комнатной температуре.

При контакте насыщенного дейтерием и водородом Nb с ненасыщенным также наблюдается переход водорода и дейтерия. Примерно 3% введенного в Nb водорода и дейтерия переходит в ненасыщенный за 20 ч контакта (рис. 7,б). Имеет место относительно медленный переход водорода и дейтерия при механическом контакте из Pd(D,H) в Nb (меньше 1% за 20 ч) (рис. 7,в) и практически отсутствует диффузия дейтерия из Nb(D,H) в Pd (рис. 6,в).

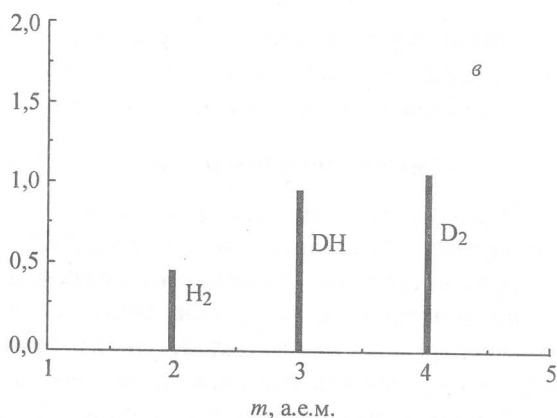
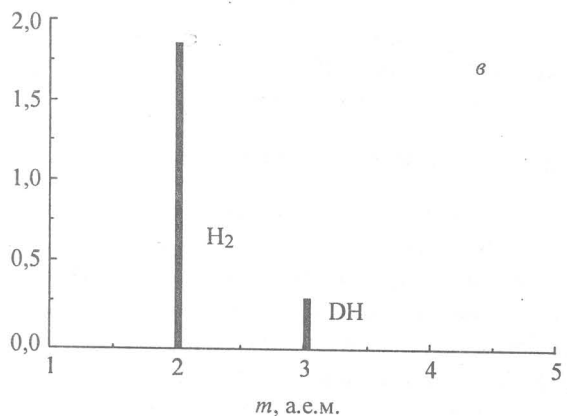
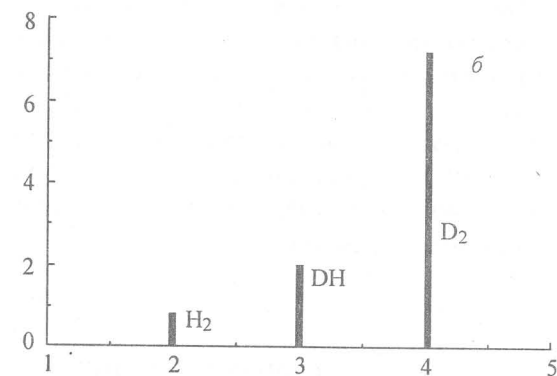
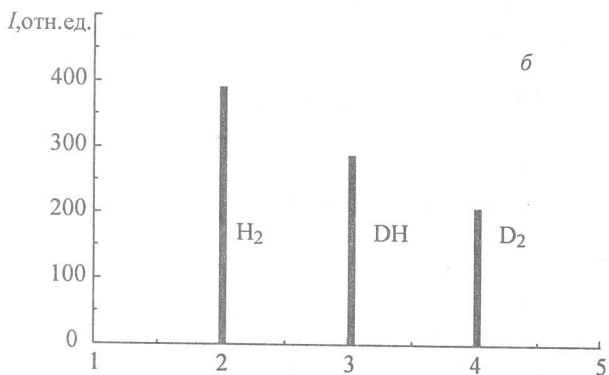
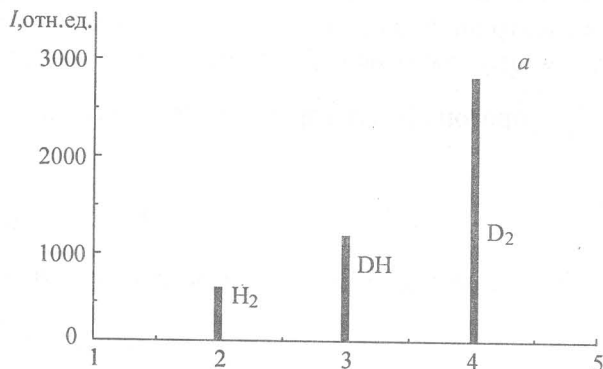
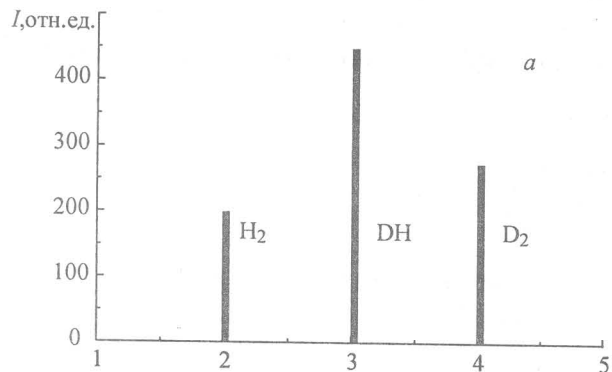


Рис. 6. Масс-спектры термогазовыделения из палладия. Линейный нагрев, $T_{\max} = 150^\circ\text{C}$ (0,4 град/с): а – исходный образец Pd, насыщенный D и H при электролизе; б – Pd, насыщенный D и H после контакта Pd с Pd (D,H); в – насыщенный D и H после контакта Pd с Nb (D,H)

Рис. 7. Масс-спектры термогазовыделения из ниобия. Линейный нагрев, $T_{\max} = 480^\circ\text{C}$ (0,4 град/с): а – исходный образец Nb, насыщенный D и H при электролизе; б – Nb, насыщенный D и H после контакта Nb с Nb (D,H); в – Nb, насыщенный D и H после контакта Nb с Pd (D,H)

Этот результат вполне объясним, поскольку Pd(D,H) имеет более высокий электростатический потенциал относительно Nb в ряде Вольты и протоны как бы выталкиваются из Pd(D,H) и затягиваются в Nb, поэтому поток протонов и дейтронов из Pd(D,H) в Nb более высок, по сравнению с потоком из Nb(D,H) в Pd. Однако эти потоки намного меньше, чем в случае контакта одинаковых металлов: Nb(D,H) – Nb (рис. 7,б), Pd(D,H) – Pd (рис. 6,б). Возможно, что переход протонов в неэквивалентные квантовые состояния при контакте разнородных металлов менее вероятен, чем переход, возможно и туннельный, в эквивалентное свободное состояние при контакте матриц идентичных металлов.

Интересно сравнить масс-спектры термогазовыделения исходных Nb(D,H), Pd(D,H) и Nb(D,H), Pd(D,H), насыщенных при механическом контакте (рис. 6, 7). Можно отметить, что водород намного интенсивнее входит в Pd как при электролизе, так и при механическом контакте, а дейтерий – в Nb. В исходном электролите содержание водорода и дейтерия одинаково. Pd преимущественно обогащается легкими изотопами водорода, а Nb – тяжелыми.

При механическом контакте металлов снимается проблема нейтрализации протона при выходе на поверхность металла, рекомбинации атомов в молекулу и десорбции. В этом случае осуществляется прямой переход протона (дейтрона) из насыщенного водородом и дейтерием металла в отожженный. Повышение барьера, достигаемое в некоторых контактирующих парах разнородных металлов, замедляет такой переход.

Переход, подобный переходу из металла в металл, при комнатной температуре в атомарной и ионной H^+ , D^+ -формах наблюдается при облучении металлов электронами в вакууме. Снятие или локальное понижение потенциального барьера в месте воздействия электронного пучка создает условия для выхода водорода (дейтерия) из объема образца в вакуум. Выход атомарного водорода и ионов H^+ из металлов при облучении аналогичен, в определенной мере, его переходу в атомарной (ионной) формах из металла в металл при контакте. Неравновесные радиационные эффекты, связанные с ускоренным выходом водорода, удастся реализовать или промоделировать при контакте квазиравновесной (гидрированный металл) и равновесной (обезгаженный металл) систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. – 412 с.
2. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. – М.: Наука, 1987. – 232 с.
3. Сб.: Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П.Захарова. – М., 1987. – 296 с.
4. Chernov I.P., Mamontov A.P., Tyurin Yu.I. // J.Nuclear materials. – 1996. – V.233–237. – P.1118–1122.
5. Тюрин Ю.И., Чернов И.П., Смекалина Т.В. // Физ. и ХОМ. – 1998. – №3. – С.11–16; №2. – С.9–13.
6. Chernov I.P., Tyurin Yu.I. // Hydrogen Energy. – 1999. – V.24. – P.359–362.
7. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // Изв. вузов. Физика. – 1998. – №7. – С.41–46; №11. – С.3–10.
8. А.С.№1695181 / Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тюрин Ю.И. – Оpubл. в Б.И., 1991, № 44.
9. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // ДРАН. – 1999. – Т.367. – №3. – С.322–333.
10. Тюрин Ю.И., Чернов И.П. // Материалы X Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (РФХ-10). – Томск, 1999. – С.318–319.