

УДК 539.2:669; 539.219.3

И.П. ЧЕРНОВ, Н.Н. НИКИТЕНКОВ, М.КРЁНИНГ*, Х.БАУМБАХ*

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА МЕТАЛЛОВ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

Экспериментально исследованы изменения изотопного состава образцов ниобия, палладия, титана и тонких плёнок титана на керамике и алюминии в процессе насыщения их изотопами водорода, а также изменения изотопного состава меди в процессе термостимулированной диффузии меди в никеле. Наблюдались интенсивные изотопные изменения среди элементов матриц и примесей при насыщении. Насыщенные образцы облучались электронами, что приводило как к выходу из образцов водорода и примесей, так и к дальнейшим изменениям изотопного состава образцов. Наблюдаемые закономерности позволяют сделать вывод о том, что изотопные нарушения в материалах могут быть обусловлены сильным изотопным эффектом в процессе холодной диффузии. Некоторые закономерности указывают также на возможность описания эффектов при электролитическом насыщении водородом моделью Брюсселятора с диффузией, широко известной в неравновесной термодинамике.

Введение

Целью настоящей работы является обзор опубликованных нами в последние годы работ и представление новых экспериментальных данных по изменению изотопного состава металлов и примесей, вводимых в металлы при их насыщении изотопами водорода. Данные исследования обусловлены практической потребностью материаловедения и энергетики, многие проблемы которых требуют, во-первых, изучения механизма миграции водорода и примесей в металлах, во-вторых, выяснения природы трансформации изотопного состава материалов при их насыщении изотопами водорода. Данные исследования, как выясняется, представляют и академический интерес в плане подтверждения математических моделей химических реакций в термодинамически неравновесных системах.

В [1–6] мы представили некоторые результаты, свидетельствующие о том, что изменения изотопного состава металлов при насыщении дейтерием и водородом могут быть связаны с диффузионными процессами в твердых телах, которые стимулируются миграцией водорода, активирующего движение дефектов и примесей.

В настоящей работе в дополнение к [1–6] представим новые экспериментальные данные, полученные, в частности, при изучении поведения примеси, которая вводится в металл вместе с изотопами водорода. В случае электролитического насыщения в качестве такой примеси естественно взять литий, который в используемых нами электролитах является к тому же элементом, ионы которого осуществляют проводимость электролита. В качестве объекта насыщения были выбраны образцы двух модификаций массивного поликристаллического титана с разными размерами зерен и тонкопленочная система титан – алюминий (Ti/Al) как сочетающая два противоположных, в отношении поглощения водорода, металла (титан поглощает водород, а алюминий нет). Для расширения объема информации о нарушении изотопного состава образцов поведение изотопов изучалось до и после облучения насыщенных образцов электронами.

Материалы и методика эксперимента

В качестве образцов металлов использовались пластины толщиной 0,1–0,5 мм. Тонкопленочные системы Ti/Al, Ti/керамика получали путем вакуумного магнетронного осаждения титана на очищенную поверхность алюминия и керамики. Толщина напыленных таким образом пленок титана составляла около 0,4 мкм, толщина подложки алюминия – 50 мкм, керамики – 1 мм. Указанные образцы насыщали изотопами водорода в электрохимической ячейке при использовании их в качестве катодов. При этом использовался электролит $\text{LiOD} + \text{D}_2\text{O}$ и $\text{LiOD} + (1/2) \text{D}_2\text{O} + (1/2) \text{H}_2\text{O}$ с плотностью тока при электролизе от 15 до 100 mA/cm^2 , время насыщения – от 3 до 20 ч.

Приведенные ниже данные по изотопному составу меди в никеле получены на диффузионных парах медь – никель, изготовленных путем электрохимического осаждения меди толщиной до

* Фраунгоферовский институт неразрушающих методов контроля, Германия.

10 мкм на никелевые пластины толщиной около 0,5 мм. Использовался никель технической чистоты, с крупнозернистой структурой (средний размер зерна около 20 мкм), которая была получена путем прокатки исходного материала на 90% и последующего рекристаллизационного отжига при $T=1073$ К в течение 1 ч. Диффузия меди в никель осуществлялась путем отжига под нагрузкой (при ползучести) в вакууме $2 \cdot 10^{-2}$ Па указанных диффузионных пар при температурах 550, 600 и 650 К под (соответственно) нагрузками 15, 10 и 8 кГ/мм²; соответствующие времена отжига – 3,5; 4 и 3 ч. В этих условиях объемная диффузия «заморожена», и имеет место только диффузионный перенос по границам зерен [7]. Есть основания полагать, что при температуре выше 600 К углеродные составляющие полностью распадаются и парциальное давление водорода незначительно отличается от величины 10^{-2} Па. То есть присутствие водорода в диффузионных парах маловероятно.

Сравнительные исследования изотопного состава образцов в настоящей работе проводили методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на приборе MS-7201M. В качестве зондирующего использовался пучок ионов Ag^+ с энергией 4,5 кэВ, плотностью тока 0,1 мА/см², площадью сечения с поверхностью 2,5 мм². Анализ образцов осуществлялся при непрерывной записи сигналов токов вторичных ионов с послынным разрешением около 5 нм, с чувствительностью не ниже $5 \cdot 10^{-2}$ ат. %. Концентрации изотопов C рассчитывались путем деления полученных в эксперименте интенсивностей линии i -го изотопа данного элемента на сумму интенсивностей всех линий этого же элемента. При этом время регистрации всех линий изотопов одного элемента при записи спектров масс не превышало 15 с. Относительная погрешность измерений не превышала 5 %. Обозначения шкал на рисунках: Y , абс. ед. – величины, пропорциональные абсолютным выходам вторичных ионов, C/R , $C-R$ – соответственно отношения и разности полученных в эксперименте величин C и природных распространенностей R этих же изотопов. Для изотопов палладия и титана вместо R использовались C исходного образца.

Чтобы избежать ошибочной интерпретации результатов измерений изотопных отношений методом ВИМС, необходимо помнить о некоторых особенностях этого метода, которые могут существенно исказить истинную картину соотношения изотопов в образце. Отметим две из них.

1. Каждая линия масс-спектра, очевидно, может быть результатом наложения нескольких атомов и (или) молекул, имеющих одну и ту же атомную единицу массы.

2. В масс-спектрах ВИМС с массивных образцов наблюдается свой изотопный эффект (ИЭ).

Что касается первой особенности, мы тщательно отслеживали возможности такого наложения, и если приходили к выводу, что из-за него возможно искажение результатов, то такие эксперименты не принимались в расчёт. В отношении представленных ниже результатов отметим следующее. На линию изотопа 7Li может, в принципе, накладываться линия 6LiH , что приведёт к кажущемуся превышению 7Li над 6Li . На деле мы, однако, получили обратный эффект, который представлен на рисунках без учета возможности указанного наложения.

В отношении второй особенности. Эмпирическая суть ИЭ в ВИМС состоит в следующем [8–10]. В начальный момент воздействия зондирующего пучка на поверхность в потоке распыленных ионов изотопов химического элемента матрицы наблюдается превышение содержания более легких элементов над тяжелыми (по сравнению с природным содержанием). Это превышение (достигающее в ряде случаев 5–20% при разности масс сравниваемых изотопов 4 а.е.м.) быстро спадает со временем, и состав вторичных ионов приходит к нормальному (природному) содержанию. Причина данного эффекта к настоящему времени не вполне понята, но закономерности известны и учитываются нами при анализе спектров, в частности, путем непринятия в расчет данных, полученных на начальных этапах воздействия зондирующего пучка на поверхность. Отметим к тому же, что нам неизвестны данные, в которых бы наблюдался ИЭ в ВИМС для примесей.

Экспериментальные результаты и обсуждение

1. *Исследования массивных образцов.* Изменения изотопного состава матриц палладия и титана после насыщения их дейтерием проиллюстрированы табл. 1 и 2, а изменения изотопного состава примесей, входящих в состав исследованных образцов, – в табл. 3. Обращают на себя внимание значительные изменения изотопного состава как элементов матрицы, так и примесей. В частности, из табл. 1 следует, что максимальное отклонение (уменьшение) концентрации ${}^{48}Ti$ составляет 33,3%, в то же время содержание остальных изотопов увеличивается, причем в большей степени увеличивается содержание ${}^{49}Ti$ и ${}^{50}Ti$, соответственно на 8,6 и 17,8%.

Таблица 1

Изотопный состав титана в системе титан – керамика после насыщения дейтерием

№ п/п	Параметры образцов	Концентрация <i>i</i> -го изотопа титана в сумме изотопов титана, %				
		46	47	48	49	50
1	А.е.м. изотопа	46	47	48	49	50
2	Природная смесь	8,3	7,5	73,7	5,4	5,2
3	Исходный образец	6,8	7,7	70,1	10,3	5,1
4	После насыщения на глубине <i>d</i> = 50 нм	12	11	40,4	14	23
5	Отклонение от природного	3,7	3,5	-33,3	8,6	17,8

Таблица 2

Изотопный состав палладия после его насыщения дейтерием по результатам измерений на 10 образцах (после очистки поверхности зондирующим пучком)

№ п/п	Параметры образцов	Концентрация <i>i</i> -го изотопа палладия в сумме изотопов палладия, %				
		104	105	106	108	110
1	А.е.м. изотопа	104	105	106	108	110
2	Природная смесь	10,0	22,2	27,3	26,7	11,8
3	Исходный образец	10,8	23,5	28,6	25,2	11,8
4	После насыщения	16,4	25	21,4	22,9	14,3
5	Отклонение от природного	6,4	2,8	-5,9	-3,8	2,5

Таблица 3

Изотопный состав элементов в палладии и ниобии после их насыщения дейтерием. В 4-м столбце приведены данные из [16] и настоящей работы

А.е.м.	Элемент	Природная распространенность	Смещение от величины природной распространенности в различных материалах		
			Pd[16]	Pd	Nb
6	Li	7,52		2,5	1,5
7	Li	92,48		-2,5	-1,5
46	Ti	8,25	-2,95		-1,1
47	Ti	7,45	-0,49		3,1
48	Ti	73,7			-5,74
49	Ti	5,4	0,37		3,4
50	Ti	5,2	77,0		0,3
58	Ni	68,3			-1,2
60	Ni	26,1			-1,7
61	Ni	1,1			0,04
62	Ni	3,6			1,3
63	Cu	69,2	0,8		9,7
64	Ni	0,9			1,3
65	Cu	30,8	-0,8		-9,7
95	Mo	15,9	17,63	1,0	
98	Mo	24,1	9,53	-1,0	
100	Mo	9,6	23,7	0,1	
104	Pd	9,97		6,43	
105	Pd	22,2		2,8	
106	Pd	27,3		-5,9	
107		51,8	5,17		
108	Pd	26,7	0,57	-3,8	
109		48,2	-5,17		
110	Pd		60,93	2,5	

В меди, присутствующей в образце ниобия в качестве примеси (табл. 3), содержание ^{63}Cu увеличилось на 9,7 %, а ^{65}Cu уменьшилось на такую же величину. Следует обратить внимание (табл. 1), что на исходном образце величина ^{49}Ti почти в 2 раза превосходит его природное значение. Это связано, по-видимому, с тем, что при записи масс-спектров происходит наложение сигнала гидрида титана (^{48}TiH) от самого большого по величине изотопа ^{48}Ti . Результаты, аналогичные

представленным выше, получены и другими авторами. Так, в [13] наблюдали сильные изменения изотопного состава для более чем 30 элементов-примесей в никеле в системах «тонкие пленки никеля на пластиковых шариках» после насыщения их водородом в электролитической ячейке. В [10,11] значительное изменение изотопного состава примесей Ti, Cu, Zr, Ge, Se и других наблюдали в палладии после насыщения его дейтерием.

В табл. 4 представлены абсолютные отклонения ($C - C_{исх}$) концентраций трех изотопов титана в приповерхностных слоях титана двух модификаций поликристаллического титана после электролитического насыщения. Заметим, что при электролизе на поверхности титана образуется пленка (которую в дальнейшем мы будем называть электролизной) сложного состава, толщина которой пропорциональна дозе насыщения и при максимальных использованных нами дозах достигает 1 мкм. Так что указанные в табл. 4 отклонения являются отклонениями для электролизной пленки. Распределения этих отклонений по глубине от поверхности образца в области электролизной пленки – подложка показаны на рис. 1 для крупнокристаллической модификации титана. На рис. 2 показаны аналогичные отклонения в тонкопленочной структуре Ti/керамика.

Таблица 4

Максимальные отклонения (от исходного) содержания изотопов титана в приповерхностной области образцов титана двух модификаций в зависимости от дозы их насыщения

А.е.м.	Доза насыщения, $\text{мА} \cdot \text{мин} \cdot \text{см}^{-2}$			
	4500	6 000	12 000	30 000
Крупнокристаллический (КК)				
46	0,6	0,2	0,7	1,2
47	1,4	2,8	3,0	8,0
48	-2,0	-3,0	-3,7	-9,2
Субмикроструктурный (СМК)				
46	1,1	1,2	1,3	1,5
47	1,2	1,3	1,5	3,0
48	-2,3	-2,5	-2,8	-4,5

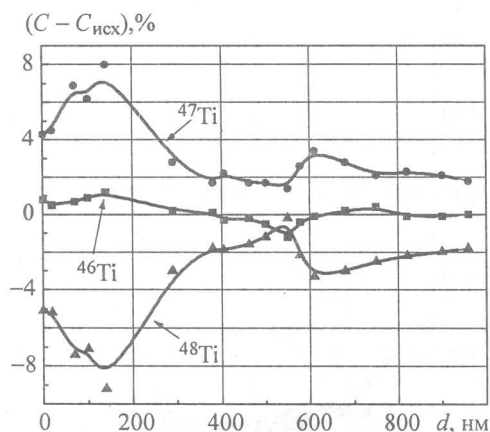


Рис.1. Послойные профили отклонений концентраций изотопов в приповерхностной области КК-титана после электролитического насыщения дозой $30000 \text{ мА} \cdot \text{мин} \cdot \text{см}^{-2}$. Толщина электролитической пленки около $400\text{--}600 \text{ нм}$

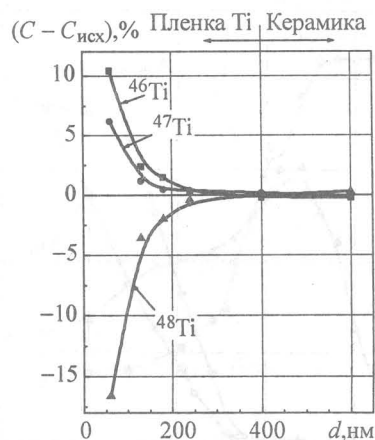


Рис.2. Послойные профили отклонений концентраций изотопов в приповерхностной области системы Ti/керамика после электролитического насыщения дозой $12000 \text{ мА} \cdot \text{мин} \cdot \text{см}^{-2}$. Толщина пленки титана около 400 нм

Из сравнения рисунков видно, в частности, что в случае тонкопленочных систем отклонения изотопов основных элементов больше (при меньших дозах насыщения) по сравнению с массивными образцами. Видно также, что в случае массивного образца изменения изотопного состава не ограничиваются электролизной пленкой, но распространяются в глубь образца.

Наиболее сильное отклонение изотопного состава от природного имеет место в приповерхностной области образцов. С удалением от поверхности в глубь образца это отклонение уменьшает-

ся, и на определенной глубине, зависящей от длительности насыщения водородом, изотопный состав становится на уровне природного.

Наиболее информативными, в плане понимания механизма изменения изотопного содержания, являются, по-видимому, результаты, полученные нами на тонкопленочной системе титан – алюминий.

2. *Исследования тонкопленочной системы титан – алюминий.* На рис. 3–6 представлены результаты исследования системы титан – алюминий до и после насыщения её в электролите $\text{LiOD} + \text{D}_2\text{O}$.

На рис. 3 – послойные выходы вторичных ионов Al^+ и Ti^+ из системы Ti/Al до и после насыщения её дейтерием, на рис. 4 – послойные выходы водород- и дейтерийсодержащих молекулярных ионов при анализе насыщенной дейтерием структуры Ti/Al . Из этих рисунков видно, что в результате насыщения существенно изменяется как переходная область пленка – подложка, так и поверхность пленки. Закономерности этих изменений состоят в следующем:

а) на поверхности пленки формируются соединения, основными элементами которых являются D , H , Li , Ti , на что указывает как наличие в спектрах масс с насыщенного образца молекулярных ионов LiD^+ , LiH^+ при распылении поверхности на глубину около 200–300 нм (рис.4), так и уменьшение выходов ионов Ti^+ при распылении насыщенного образца по сравнению с исходным (рис. 3);

б) в переходной области пленка–подложка (которую в соответствии с рис. 3 можно определить как область глубин от 400 до 800 нм от поверхности пленки Ti) формируются соединения Me_xH_y , Me_xD_z или $\text{Me}_x\text{H}_y\text{D}_z$, где Me – металл, H – водород, D – дейтерий, x , y , z – стехиометрические индексы, величин которых мы пока не знаем; при этом в данные соединения вступает как алюминий, так и титан (последний на рисунках не показан), однако выход соединений Al (в ВИМС) более чем на порядок выше по сравнению с соединениями Ti ;

в) наблюдается изотопный эффект в выходах молекулярных ионов (рис. 4): соединения Li_xD_y , Al_xD_y (дейтерийсодержащие) располагаются ближе к поверхности образца, чем соединения Li_xH_y , Al_xH_y (водородсодержащие), причем это справедливо как для самой поверхности образца, так и для переходной области пленка – подложка;

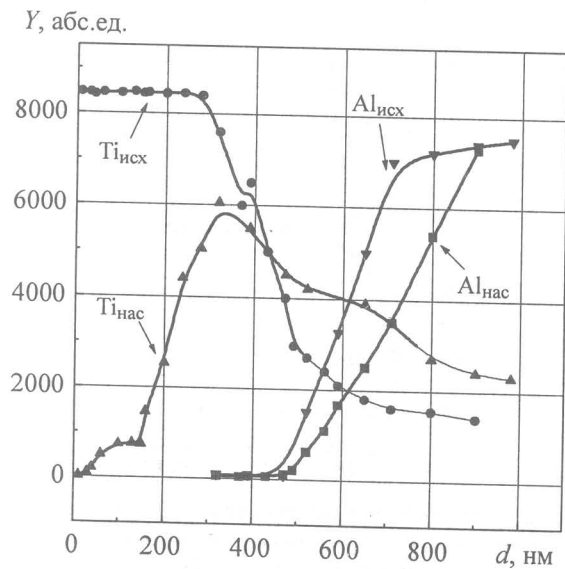


Рис. 3. Профили титана и алюминия в системе титан – алюминий до и после её электролитического насыщения изотопами водорода

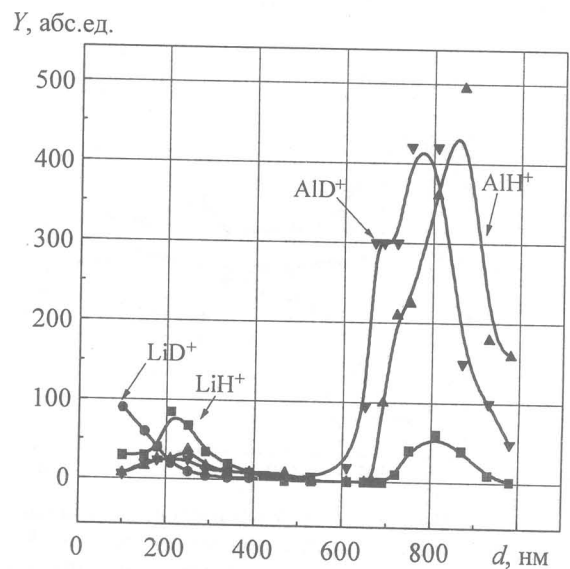


Рис. 4. Профили водород- и дейтерийсодержащих соединений после электролитического насыщения дейтерием структуры Ti/Al

г) указанные выше химические соединения интенсивно формируются в приповерхностной области титана и в переходной области пленка–подложка.

Рис. 5–6 иллюстрируют обнаруженные нами существенные отклонения изотопных концентраций лития от его природных распространенностей в системе Ti/Al после её насыщения.

На рис.5 представлены профили изотопов Li . Видно, что пик концентрации лития наблюдается в пленке, сформированной на поверхности титана, затем практически плато в переходной об-

ласти плёнка – подложка и спад при выходе зондирующего пучка на подложку алюминия. При этом в области 600–700 нм (предшествующей области максимального выхода молекулярных ионов AlH , AlD , LiH) наблюдается выраженный пик в выходе ионов ${}^6\text{Li}$, что говорит о нарушении природного соотношения изотопов.

Y , абс.ед.

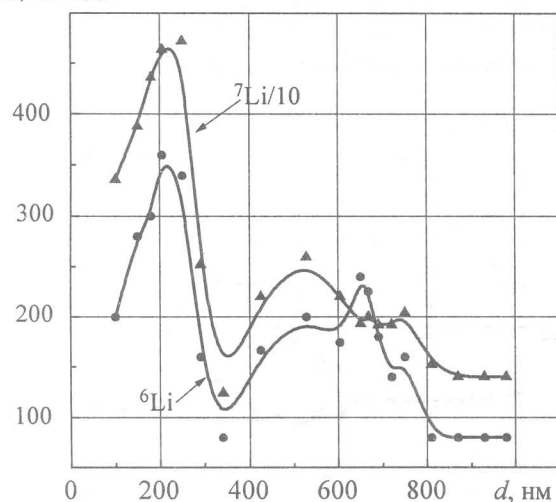


Рис. 5. Послойные профили выхода вторичных ионов изотопов лития при распылении системы Ti/Al после ее насыщения изотопами водорода

C/R , отн.ед.

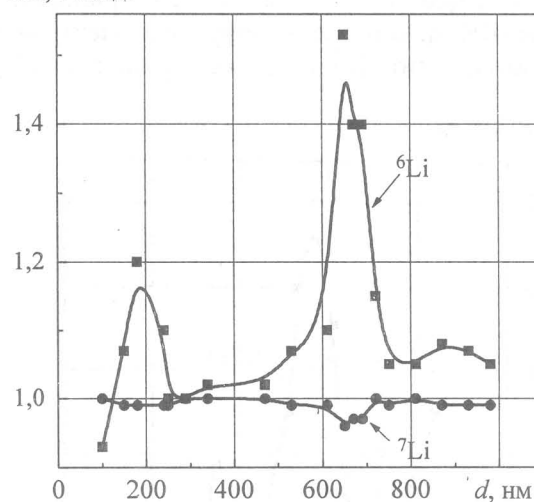


Рис. 6. Послойный, нормированный к природным распространностям, изотопный состав лития в системе Ti/Al , насыщенной изотопами водорода

Чтобы выявить соотношение изотопов по всей анализируемой глубине, были рассчитаны величины соотношений интенсивностей ${}^6\text{Li}/({}^6\text{Li}+{}^7\text{Li})$ и ${}^7\text{Li}/({}^6\text{Li}+{}^7\text{Li})$ для всех экспериментальных спектров и полученные величины разделены на соответствующие табличные значения природных распространностей данных изотопов. Результаты указанной обработки представлены на рис.6. Из рис.6 видно, что для изотопа ${}^6\text{Li}$ наибольшие отклонения (превышение природного содержания) наблюдаются в плёнке, образующейся на поверхности Ti при электролизе и в переходной области плёнка Ti – подложка Al ближе к алюминию. Сопоставляя данную закономерность с закономерностями, изложенными в пунктах в), г) настоящего раздела, и учитывая то, что все эти закономерности повторились на 3 образцах структуры Ti/Al , мы должны рассматривать их все во взаимосвязи.

3. Влияния электронного облучения на изменение изотопного состава насыщенных водородом образцов. Результаты исследования насыщенной изотопами водорода системы Ti/Al после облучения электронами представлены на рис. 7. Речь далее пойдет о тех же образцах, результаты исследования которых до облучения представлены на рис. 3–6.

Из не представленных на рисунках результатов отметим следующие:

- в результате облучения электронами существенно изменяется (еще более уширяется) граница раздела Ti – Al (см. рис.3);
- электролизная пленка, о сложном составе которой было сказано выше, под воздействием электронов разрушается;
- поверхность образца обогащается водородом;
- дейтерий полностью удаляется из образца.

На рис. 7 представлены концентрации изотопов лития в зависимости от глубины в том же образце, что и на рис. 6 после его облучения электронами. Сравнение рис.6 и 7 показывает, что в результате облучения электронами:

- отношение содержания ${}^6\text{Li}$ к природному содержанию (C/R) увеличивается примерно с 1,5 до 1,8;
- максимум кривой C/R сдвигается с глубины около 700 нм до 450 нм, при этом положение максимумов кривых C/R для облученного и необлученного образцов коррелируют с началом возрастания интенсивности молекулярных ионов;
- величина C/R для ${}^6\text{Li}$ на глубине больше 600 нм становится меньше 1 (до облучения на этих глубинах для ${}^6\text{Li}$ $C/R > 1$). Заметим, что отмеченные в п. б) сдвиги кривых связаны, очевидно, и с

распылением электролизной плёнки при облучении электронами. В результате этого распыления, во-первых, уменьшается расстояние от поверхности титана до границы титан – алюминий, во-вторых, условия воздействия зондирующего пучка ВИМС на поверхность различны в отсутствие и в присутствии электролизной пленки.

На рис. 8 представлены послойные, нормированные к природным распространённости профили концентрации изотопов лития в приповерхностной области насыщенных образцов массивного титана (КК) до и после их облучения электронами. Профили отклонений от исходных концентраций для изотопов титана для тех же образцов до облучения электронами представлены на рис. 1.

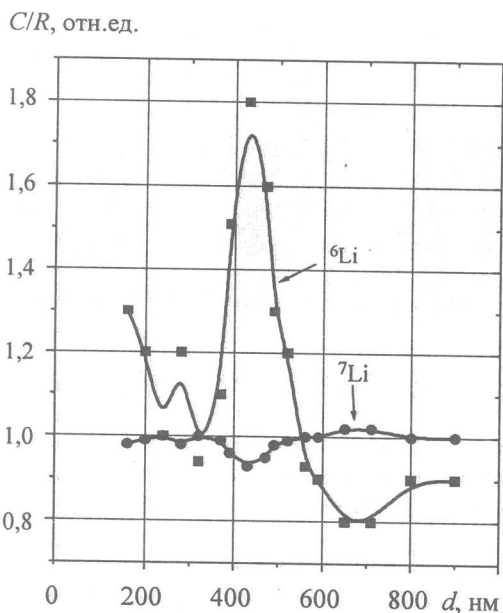


Рис. 7. Послойный, нормированный к природным распространённости, изотопный состав лития в системе Ti/Al, насыщенной изотопами водорода и облученной электронами. Время облучения 30 мин

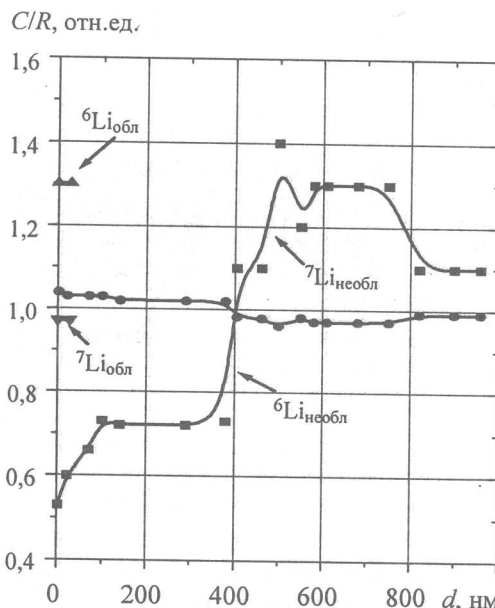


Рис. 8. Послойные, нормированные к природным распространённости профили концентрации изотопов лития в приповерхностной области насыщенных образцов массивного титана до и после их облучения электронами. Время облучения 180 мин

Анализ рис. 8 позволяет сделать следующие заключения:

- толщина электролизной пленки составляет около 400–600 нм;
- после облучения электронами электролизная пленка исчезает, но остается тонкий (100 нм) слой, обогащенный литием и водородом;
- электролизная пленка до облучения электронами обеднена (в среднем на 30–35%) изотопом ${}^6\text{Li}$, а граница электролизной плёнки – подложка и область металла, прилегающая к пленке, обогащены (в среднем на 30%) этим изотопом по сравнению с изотопом ${}^7\text{Li}$;
- глубина диффузии лития более 1000 нм;
- д) в процессе облучения электронами литий диффундирует к поверхности образца и наблюдается лишь в тонком (около 100 нм) слое, при этом отношение содержания ${}^6\text{Li}$ к его естественному содержанию составляет около 1,3, как и в объеме титана до облучения электронами.

4. *Термодиффузия меди в никеле.* Для получения дополнительной информации о природе исследуемого эффекта в настоящей работе изучено изменение изотопного состава меди при её диффузии по границам зёрен в никеле при ползучести. В указанных условиях зернограничная диффузия атомов меди протекает, во-первых, при наличии внешнего напряжения, во-вторых, на границах зерен в исследуемом температурно-временном интервале, отвечающем реализации нестационарного режима зернограничной диффузии [7,8], возникают значительные внутренние напряжения (осмотическое давление) [9]. По этим признакам, особенно наличию внутренних напряжений, ситуация при зернограничной диффузии, по-видимому, аналогична соответствующей при насыщении водородом, поскольку последний способствует перераспределению атомов матрицы и примесей и сопровождается возникновением значительных напряжений.

На рис. 9 представлена зависимость изотопного состава меди в никеле после диффузии при ползучести в течение 4 ч при температуре 600 К и нагрузке 10 кг/мм². Аналогичные изменения изотоп-

ного состава наблюдали и на двух других образцах (см. разд. «Материалы и методика эксперимента»). Можно видеть, что в этих условиях имеет место значительное перераспределение изотопов.

Сравнение рис. 9 и 2 выявляет качественное подобие в изменениях по глубине изотопного состава титана (в процессе насыщения системы титан – керамика водородом) и меди (в процессе зернограницной диффузии при ползучести). В том и другом случаях эффект наблюдается лишь в поверхностном слое. По-видимому, предельная глубина (около 300 нм), где эффект изменения изотопного состава титана еще обнаруживается, связана с влиянием поверхности на диффузионное перераспределение изотопов. Для диффундирующей в никель меди эффект имеет место на удалении от поверхности, примерно соответствующем диффузионной зоне развития зернограницной диффузии. Что же касается образцов Cu/Ni, не подвергнутых внешнему воздействию, отклонений изотопного состава не наблюдается

5. *Обсуждение результатов.* В работах [1, 2] на основании наших первых результатов, в рамках полемики о механизме трансмутации ядер, которая, по мнению ряда авторов (например, [13–17]), возможна в процессах насыщения твердых тел изотопами водорода при низких температурах, мы высказали предположение о диффузионном механизме изменения изотопного состава в рассматриваемых процессах. Основанием для этого послужили, в частности, результаты работы [18], в которой показано, что миграция водорода в твердом теле активирует движение дефектов и примесей.

Так, наблюдаемые в случае тонкопленочной системы титан – алюминий закономерности, связанные с разделением изотопов лития, могут быть качественно объяснены в рамках диффузионного механизма. Водород в этом случае играет двойственную роль. С одной стороны, обладая высокой скоростью диффузии в титане, он стимулирует диффузию атомов лития, с другой стороны, накапливаясь в пленке Ti, он создает дополнительное напряжение в его решетке. В связи с тем, что скорость диффузии водорода в Al чрезвычайно низка по сравнению со скоростью в Ti, то и скорость диффузии атомов Li в Al будет также очень мала. Поэтому фронт ${}^6\text{Li}$, достигнув границы раздела Ti/Al, прекращает свое движение и происходит его накопление.

Отмеченная выше двойственная роль водорода является причиной разделения изотопов лития и в рассматриваемом случае массивных образцов титана. Особенно наглядно это демонстрируется при облучении электронами. Движущийся при облучении к поверхности водород увлекает за собой и атомы Li. Причем легкий изотоп лития движется значительно быстрее и его содержание в приповерхностной области увеличивается по сравнению с необлученным образцом почти в 2 раза (рис.8). Наблюдаемые в эксперименте ускоренная диффузия лития и разделение его изотопов, стимулированное мигрирующим водородом как при электролитическом насыщении (поток H, D, Li от поверхности в глубину металла), так и при облучении электронами (поток H, D, Li к поверхности) являются убедительным доказательством диффузионного механизма разделения изотопов.

Однако ряд закономерностей не может быть объяснен в рамках простого диффузионного механизма. В частности, это относится к особенностям распределений изотопов титана и лития в приповерхностных слоях массивного титана (ср. рис. 1 и 7). За рамки диффузионного механизма выходит также как само формирование химических соединений на поверхности образцов и границах раздела пленка – подложка, так и особенности распределений химических соединений по толщине образцов (рис.4), в которых просматривается разделение изотопов не только лития, но и водорода. Поэтому в настоящее время мы рассматриваем возможность модели механизма, которая, однако, не может реализоваться без диффузии.

Такой моделью может быть модификация предложенной в 1970-х годах Брюссельской школой И. Пригожина (см., например, [19–20]) и широко известной в неравновесной термодинамике

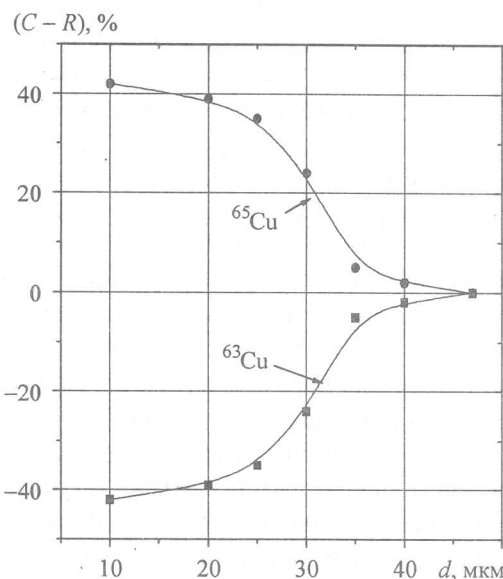


Рис. 9. Профиль отклонений изотопного состава меди в никеле от природного по глубине от поверхности после диффузии в условиях ползучести

«модели брьюсселятора с диффузией». Значительное развитие данная модель получила в работах академиков РАН А.А.Самарского и С. П. Курдюмова [21,22]. Математической основой модели является система нелинейных дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных, включающая диффузионные (соответствующие закону Фика) составляющие, и призванная описать кинетики химических реакций в неравновесных условиях (математические основы модели подробно изложены в [19]). Такие системы не имеют, как правило, аналитических решений, но могут во многих случаях успешно решаться численными методами [21,22]. Обратимся к некоторым выводам из этих решений в приложении к нашей ситуации.

Для определенности будем говорить о тонкопленочной системе титан – алюминий.

То, что тонкопленочная система титан – алюминий в процессе её электролитического насыщения водородом (при определенных плотностях тока насыщения) может рассматриваться как термодинамически открытая система, представляется достаточно очевидным. Если представить данную систему как химический реактор с двумя реагентами (Ti и Al) постоянной концентрации (управляющие параметры), к которым добавляются диффундирующие реагенты (изотопы водорода, лития), то, согласно модели брьюсселятора, процесс химических реакций будет содержать следующие характерные черты [19–22]. При достижении некоторого критического значения концентрации добавляемых реагентов распределение реагирующих веществ (в составе химических соединений) становится неоднородным и особым образом упорядоченным по объему реактора, в нашем реакторе могут возникать упорядоченные структуры, так, что одни из реагентов оказываются сосредоточенными в одних частях реактора, другие – в других. Что, возможно, и наблюдается на рис. 4, 7. Конкретный вид распределений реагентов в неравновесном химическом реакторе сильно зависит от его формы, размеров и скорости притока реагентов. Кроме открытости системы для указанного поведения реагентов необходима когерентность (согласованность) макроскопических (химических) процессов. В нашем случае такое согласование может обеспечиваться однонаправленной диффузией водорода через образец.

Наблюдение указанного поведения реагентов в случае жидких и газообразных систем в последние годы стало делом обычным [19–24], вспомним хотя бы реакции Белоусова – Жаботинского. Отличительной особенностью таких систем является то, что разделение реагентов в них исчезает сразу после снятия причин неравновесности. В нашем случае (твердое тело) разделение реагентов сохраняется дольше в силу меньшей подвижности атомов.

В подтверждение того, что процессы при насыщении водородом могут соответствовать модели брьюсселятора, приведем еще следующие доводы:

1. Модель требует некоторой пороговой концентрации одного из реагентов. В нашем эксперименте необходима пороговая доза насыщения водородом, чтобы наблюдать существенные (5% и выше) изменения изотопного состава.

2. Модель требует определенной скорости притока реагентов для наблюдения определенной картины их пространственного распределения. Поскольку скорость притока реагентов в нашем случае пропорциональна плотности тока насыщения, то становятся понятными некоторые закономерности, связанные с изменениями плотности тока.

3. По прошествии нескольких недель после насыщения представленные выше закономерности в образцах не наблюдаются.

Заключение

В процессе насыщения изотопами водорода металлов и сплавов имеет место изменение изотопного состава атомов матриц и примесей. Указанные изменения изотопного состава связаны, по-видимому, с диффузионными процессами и химическими реакциями в образцах, стимулированными диффузией изотопов водорода. Точное математическое описание, а значит и прогнозирование поведения материалов, насыщаемых изотопами водорода, в настоящее время невозможно. Необходимо продолжить экспериментальные исследования, основными объектами которых должны стать зависимости параметров наблюдаемых эффектов от размеров и формы образцов, от плотности тока и дозы насыщения, от типа матриц и примесей. Необходимо продолжить поиски адекватной математической модели для хорошо изученных матриц и примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Пучкарева Л. Н. и др. // Изв. вузов. Физика. – 1999. – № 4. – С.61.
2. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Puchkareva L. N., et al. // Proc. of the 7-th Intern. Conf. on Cold Fusion (ICCF-7). – Vancouver, April 19–24, 1998. – P.441.
3. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Puchkareva L. N., Kolobov Yu. R. // Proc. of the 2-th Russian-Korean Intern. Symp. on Science & Technol. – Tomsk, August 30 – September 5, 1998. – P.164.
4. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Пучкарева Л. Н. и др. // Тез.докл. XXVIII Междунар. конф. по физике взаимодей. заряж. частиц с кристаллами. – М.: МГУ. – 1998. – С.116.
5. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Крёнинг М., Баумбах Х. // Тез.докл. XXIX Междунар. конф. по физике взаимодей. заряж. частиц с кристаллами. – М.: МГУ. – 1998. – С.131.
6. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Puchkareva L. N., et al. // Russian Phys. Journ. – 1999. – V.42. – № 4. – P.427.
7. Грабовецкая Г. П., Раточка И. В., Колобов Ю. Р. и др. // Изв. вузов. Физика. – 1994. – № 12. – С.83.
8. Грабовецкая Г. П., Найденин Е. В., Колобов Ю. Р., Раточка И. В. // Изв. вузов. Физика. – 1997. – № 7. – С.119.
9. Колобов Ю. Р., Раточка И. В., Марвин В. Б. // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т. 1. – С.249.
10. Gnaser H., Hutcheon I. D. // Surf. Sci. – 1988. – V.195. – P.499.
11. Schwarz S. A. // J. Vac. Sci. Technol. – 1987. – V.A5(3), May/Jun. – P.308.
12. Gnaser H., Oechsner H. // Nucl. Instrum. and Meth. – 1990. – V.B48. – P.544.
13. Mizuno T., Ohmori T., Kurokawa K., et al. // Progress in New Hydrogen Energy. – 1996. – V.2. – P.665.
14. Ohmori T., Mizuno T., Eno M. // Progress in New Hydrogen Energy. – 1996. – V.2. – P.670.
15. Савватимова И. Б., Карабут А. Б. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1996. – № 1. – С.63.
16. Miley G. H., Patterson J. A. // Proc. of Second Intern. Conf. on Low Energy Nuclear Reactions. – Texas: A&M, College Station Texas, September 13–14. – 1996. – P. 19.
17. Hora H., Miley G. H., Kelly J. C. // Progress in New Hydrogen Energy. – 1996. – V.2. – P.529.
18. Чернов И. П., Мамонтов А. П., Черданцев П. А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 1994. – № 12. – С.58.
19. Баблюяц А. // Молекулы, динамика и жизнь. Введение в самоорганизацию материи. – М.: Мир, 1990. – 373 с.
20. Пригожин И., Стенгерс И. // Порядок из хаоса. – М.: Прогресс, 1986. – 431 с.
21. Компьютеры. Модели. Вычислительный эксперимент / Под ред. А. А. Самарского. – М.: Наука, 1988. – 176 с.
22. Компьютеры и нелинейные явления / Под ред. А. А. Самарского. – М.: Наука, 1988. – 192 с.
23. Карери Дж. // Порядок и беспорядок в структуре материи. – М.: Мир, 1985. – 228 с.
24. Рич Дж. У., Бергман Р. // Неравновесная колебательная кинетика. – М.: Мир, 1989. – 391 с.