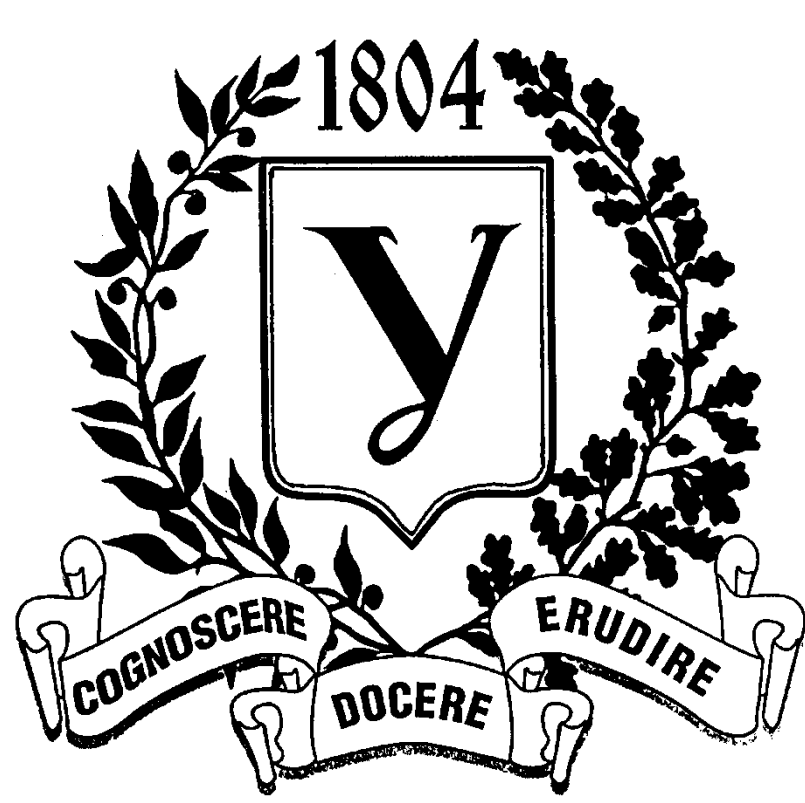




ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИИ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГЕТТЕРНОГО СПЛАВА Zr_2Fe С КИСЛОРОДОМ
STUDY OF SECONDARY ION EMISSION DURING THE INTERACTION OF Zr_2Fe GETTER ALLOY WITH OXYGEN

В.А. Литвинов, И.И. Оксенюк, Д.И. Шевченко, В.В. Бобков

V.A. Litvinov, I.I. Okseniuk, D.I. Shevchenko, V.V. Bobkov

Проблемная лаборатория ионных процессов им. Я.М. Фогеля, Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина plip@karazin.ua

Объект исследования :
Геттерный сплав Zr_2Fe

Цель исследования:

Изучение состава химических соединений на поверхности поликристаллического образца геттерного сплава Zr_2Fe при взаимодействии с кислородом, а также влияния кислорода на процессы взаимодействия сплава с водородом.

Метод: Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС); первичные ионы Ar^+ с энергией $E_0 = 12-20$ кэВ и плотностью тока $j_0 = 4.5-17 \mu A/cm^2$.

The objects of studies:
 Zr_2Fe getter alloy

The aim of studies:

The study of the chemical composition of the Zr_2Fe getter alloy surface monolayers in the process of interaction with oxygen, as well as the influence of oxygen on the processes of the alloy interaction with hydrogen.

The method: Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS). Ar^+ ($E_0 = 12-20$ keV; $j_0 = 4-17 \mu A/cm^2$) as primary ions.

Геттерный сплав Zr_2Fe представляет интерес для технологий очистки газовых потоков от водорода и его изотопов, в частности, трития, например, в ряде технологий ядерной энергетики, а также при исследовании и разработке топливного цикла термоядерного реактора. Преимуществом использования геттеров, таких как Zr_2Fe , вместо традиционных методик сбора и удаления трития является простота, а также исключение производства тритиевой воды, которая представляет большую биологическую опасность.

Кислород является реактивной примесью, которая может оказывать решающее влияние на водородсорбционные свойства большинства интерметаллических сплавов. В настоящей работе были проведены исследования влияния кислорода на процессы взаимодействия Zr_2Fe с водородом.

Исследования проводилось с использованием метода ВИМС. Плотность тока первичного пучка и вакуумные условия соответствуют динамическому режиму ВИМС. Интенсивности эмиссий вторичных ионов измерялись в динамическом диапазоне не менее чем 6 порядков. Перед измерениями образцы отжигались в остаточном вакууме с одновременной очисткой поверхности пучком первичных ионов до полной стабилизации состава масс-спектра и интенсивности эмиссии вторичных ионов. Состав газовой фазы и парциальные давления газов в вакуумной камере контролировались и измерялись с помощью газового масс-спектрометра.

Измерены зависимости интенсивности ряда эмиссий, в состав которых входит кислород, от парциального давления кислорода при комнатной температуре и при остаточном парциальном давлении водорода $6-8 \times 10^{-7}$ Па (рис. 1).

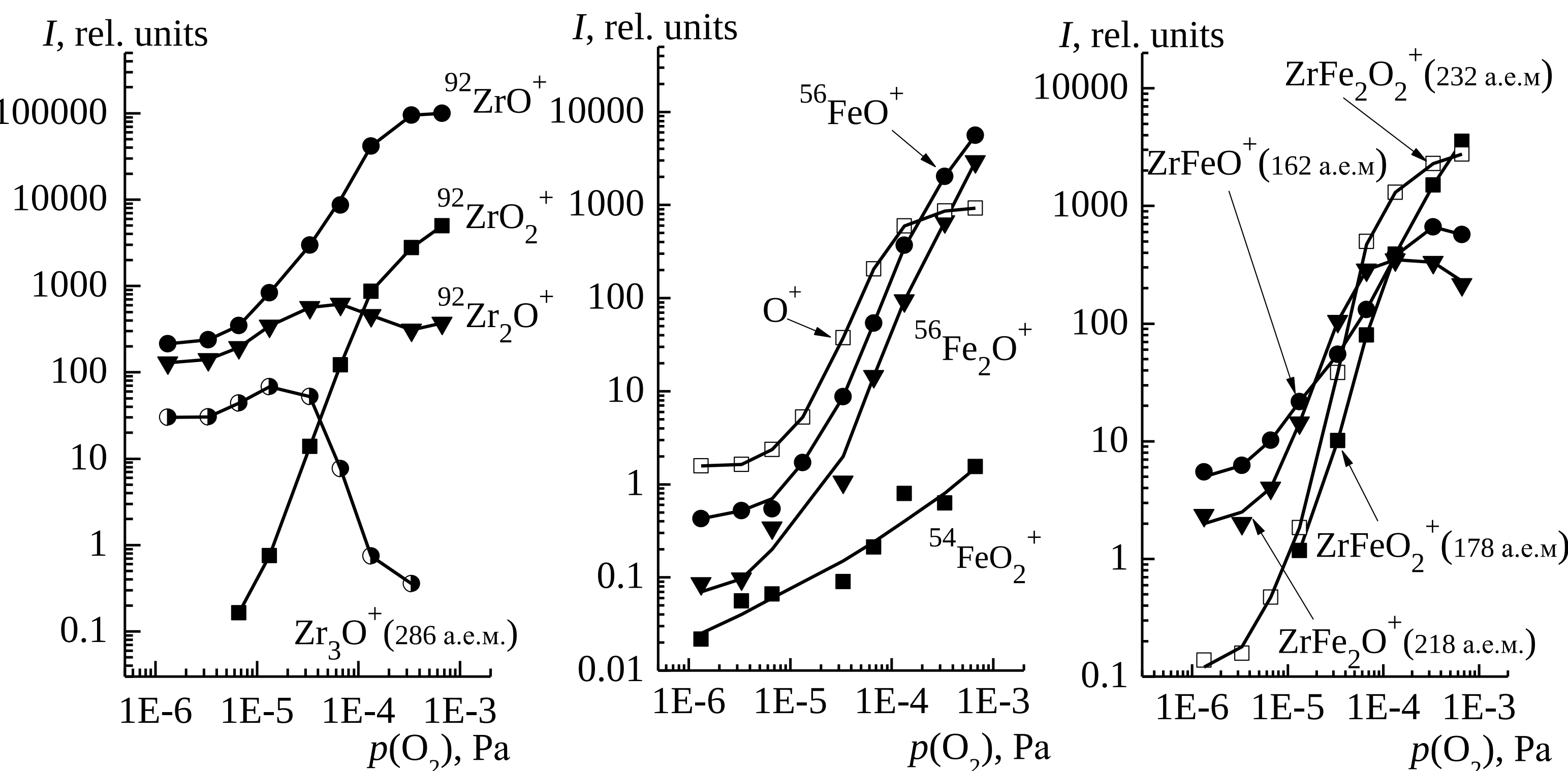


Рис. 1. Зависимость интенсивности эмиссии положительных вторичных ионов, в состав которых входит кислород, от парциального давления кислорода
Fig. 1. Dependences of the emission intensities of positive secondary ions containing oxygen on oxygen partial pressure.

Повышение парциального давления кислорода в камере мишени приводит к увеличению интенсивности эмиссии большинства положительных и отрицательных кислородсодержащих вторичных ионов с цирконием и с железом, а также комплексных ионов ($ZrFeO^+$, $ZrFeO_2^+$, $ZrFe_2O^+$, $ZrFe_2O_2^+$ и др.).

Кислород, который хемосорбируется на поверхности, образует прочные химические связи с обоими компонентами сплава. Рост потока кислорода на поверхность приводит к увеличению на поверхности количества оксидов (гидроксидов), в состав которых входят и цирконий и железо, а также к изменению состава (стехиометрии) поверхностных соединений, которое характеризуется увеличением количества атомов кислорода, приходящихся на атом матрицы.

Измерены зависимости интенсивности эмиссии положительных и отрицательных вторичных ионов, распыленных с поверхности, от величины парциального давления водорода в условиях присутствия кислорода в газовой фазе (рис. 2).

Интенсивность эмиссии ионов оксидов обоих компонентов сплава зависит только от парциального давления кислорода и слабо зависит от давления водорода.

Интенсивности эмиссии вторичных ионов гидридов при увеличении парциального давления водорода возрастают. При увеличении парциального давления кислорода интенсивность эмиссии вторичных ионов гидридов имеет тенденцию к снижению.

Интенсивность эмиссии ионов гидроксидов при увеличении парциального давления водорода, как и для ионов гидридов, возрастает. Увеличение парциального давления кислорода, как и для ионов оксидов, приводит к смещению кривых водородных зависимостей в область больших значений интенсивности.

При воздействии на сплав Zr_2Fe водородно-кислородной газовой смеси на поверхности образуется сложная химическая структура, которая включает оксиды, гидриды и гидроксиды компонентов сплава. Их количество и состав зависит от соотношения долей водорода и кислорода в смеси, при этом, однако, имеет место преимущественное образование оксидов по сравнению с образованием гидридов. Количество и состав оксидов на поверхности от парциального давления водорода существенным образом не зависит. Гидриды компонентов сплава, в основном гидриды циркония, образуются на участках поверхности, свободных от оксидов и гидроксидов. С ростом парциального давления водорода, при фиксированном значении парциального давления кислорода, количество гидридов на таких свободных участках увеличивается. По мере увеличения парциального давления кислорода вероятность того, что рядом с атомом металла остаются свободные места для хемосорбции водорода, уменьшается.

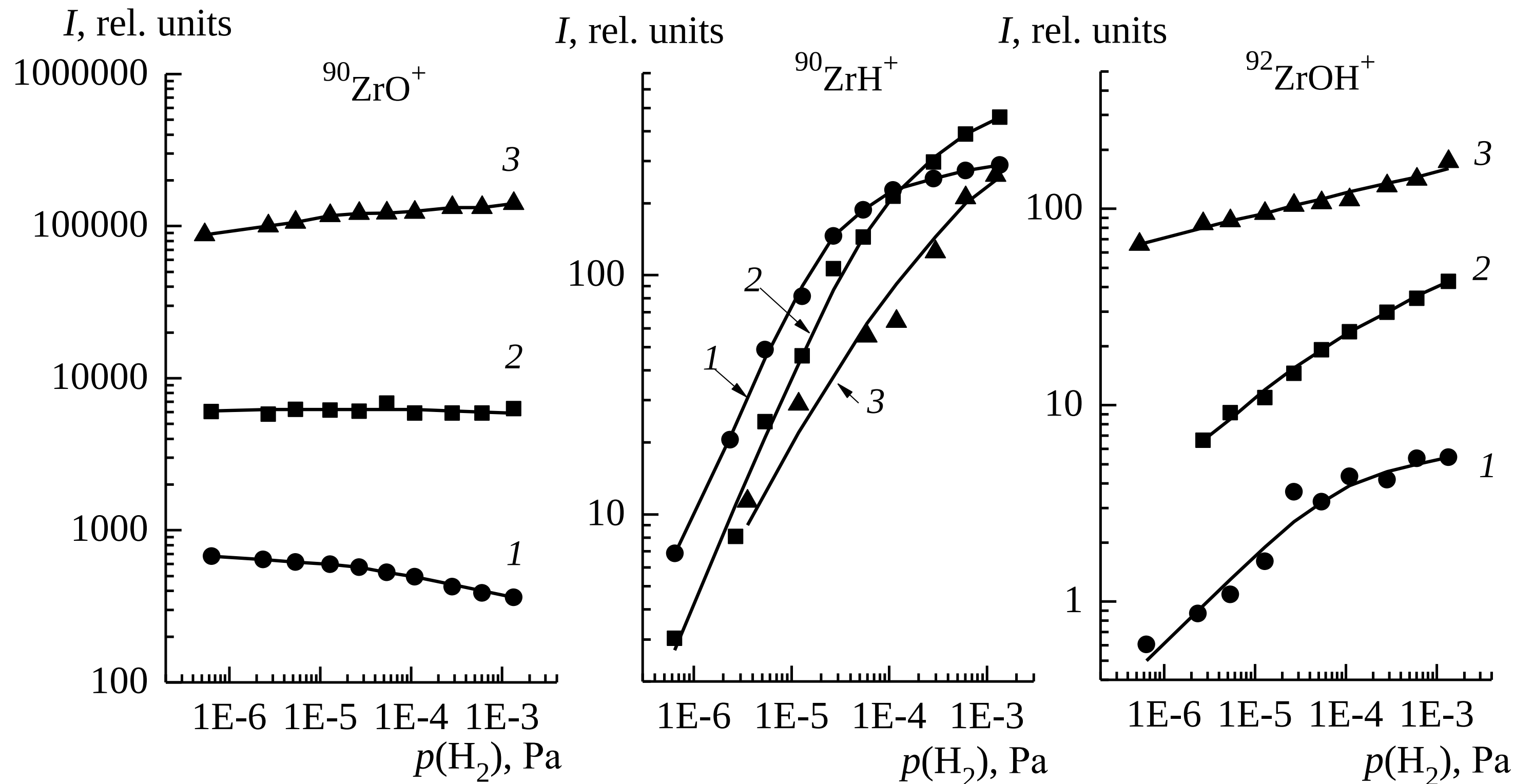


Рис. 2. Зависимость интенсивностей эмиссии положительных вторичных ионов с цирконием от парциального давления водорода для ряда значений парциального давления кислорода $p(O_2)$: 1- $1 \cdot 10^{-8}$, 2 - $2 \cdot 10^{-5}$, 3 - $1 \cdot 10^{-4}$ Па
Fig. 2. Dependences of the emission intensities of positive secondary ions with zirconium on hydrogen partial pressure at several values of oxygen partial pressure $p(O_2)$: 1- $1 \cdot 10^{-8}$, 2 - $2 \cdot 10^{-5}$, 3 - $1 \cdot 10^{-4}$ Pa

При изучении влияния кислорода на кинетику процессов сорбции водорода измерялись зависимости интенсивности эмиссии характерных водородсодержащих ионов от времени для ряда значений парциального давления водорода при разных покрытиях поверхности оксидами (рис. 3). Увеличение доли кислорода в газовой фазе приводит к уменьшению интенсивности эмиссии ионов $^{92}ZrH^+$ при одинаковых парциальных давлениях водорода, а, следовательно, и к уменьшению количества водородсодержащих химических соединений на поверхности и в приповерхностной области. Снижение эффективности адсорбции водорода связано с образованием оксида на поверхности геттера.

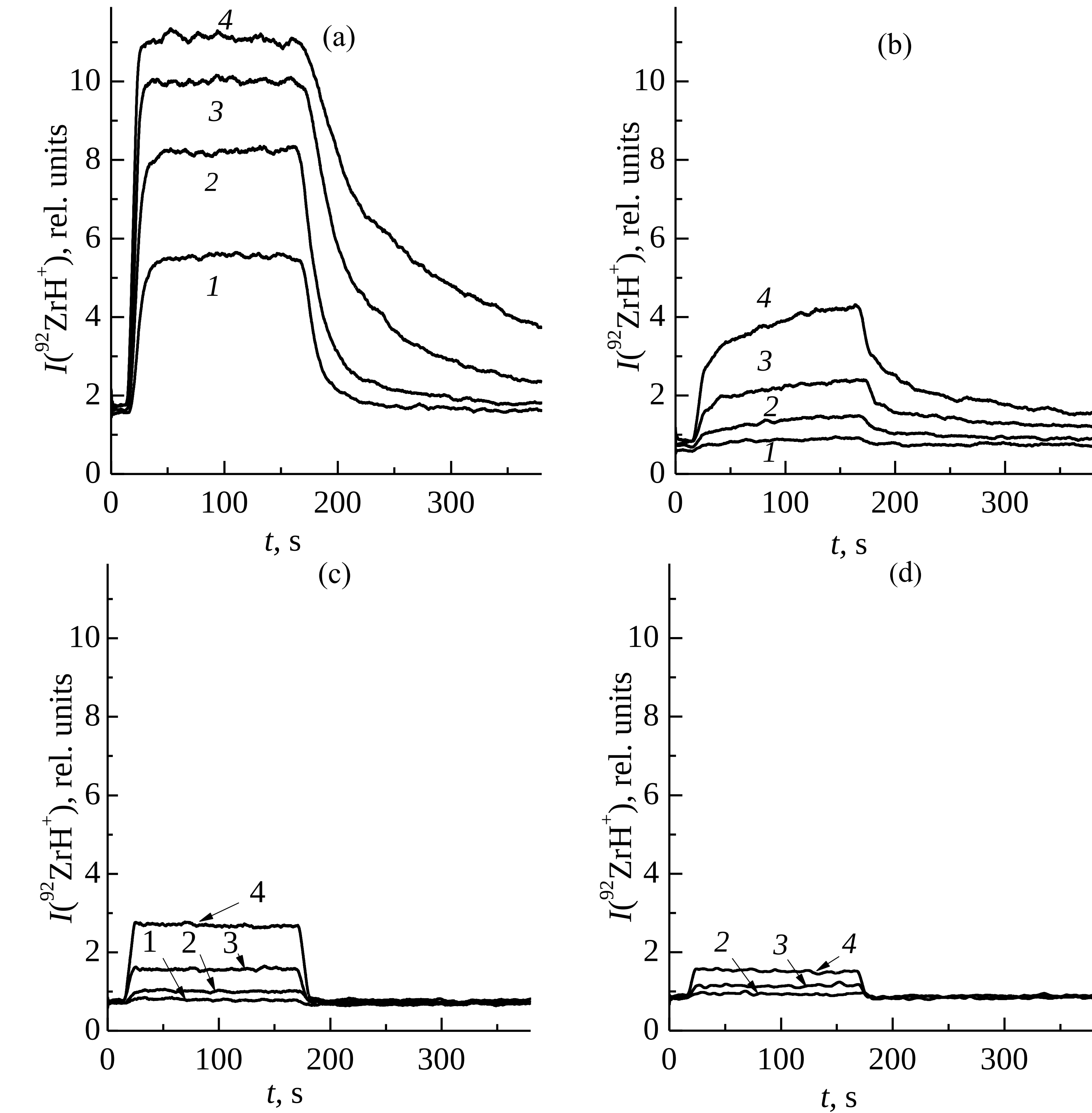


Рис. 3. Зависимость интенсивности эмиссии ионов $^{92}ZrH^+$ с поверхности Zr_2Fe от времени для ряда значений парциального давления водорода $p(H_2)$: 1 - $2.54 \cdot 10^{-5}$, 2 - $7.63 \cdot 10^{-5}$, 3 - $2.54 \cdot 10^{-4}$, 4 - $7.63 \cdot 10^{-4}$ Па; и при давлении кислорода $p(O_2)$: а - остаточное, б - $2 \cdot 10^{-5}$, в - $5.3 \cdot 10^{-5}$, д - $1.6 \cdot 10^{-4}$ Па
Fig. 3. Time dependence of $^{92}ZrH^+$ emission intensity from the Zr_2Fe surface for a number of values of hydrogen partial pressure $p(H_2)$: 1 - $2.54 \cdot 10^{-5}$, 2 - $7.63 \cdot 10^{-5}$, 3 - $2.54 \cdot 10^{-4}$, 4 - $7.63 \cdot 10^{-4}$ Pa; at oxygen partial pressure $p(O_2)$ of: а - residual, б - $2 \cdot 10^{-5}$, в - $5.3 \cdot 10^{-5}$, д - $1.6 \cdot 10^{-4}$ Pa

Исследование влияния кислорода на кинетику процессов сорбции водорода сплавом Zr_2Fe показали, что на этапе сорбции количество водородсодержащих химических соединений на поверхности тем больше, чем выше парциальное давление водорода. При увеличении парциального давления кислорода эффективность адсорбции водорода снижается вплоть до полного прекращения. При давлениях кислорода выше $1.6 \cdot 10^{-4}$ Па гидриды циркония на поверхности практически не образуются, т. е. на поверхности не остается свободных от оксидов мест, на которых возможна сорбция водорода с образованием гидридов.