

MERITVE SKRAJNO MAJHNE PERMEACIJE VODIKA

Vincenc Nemanič, Bojan Zajec, Marko Žumer

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

V prispevku je predstavljena klasična meritev permeacije plinastega vodika, to je toka atomov skozi kovinsko membrano pri znani tlačni razliki in konstantni povišani temperaturi. Nakazane so prednosti in slabosti dveh najpogostejše uporabljenih izvedb, predvsem z vidika zanesljivosti, ponovljivosti in meje detekcije. Podrobneje so predstavljene zahteve pri zasnovi merilne celice, ki poleg zasnove sistema in izbire komponent ključno določa detekcijsko mejo, do katere lahko zanesljivo merimo permeacijski tok. Opisani sta dve izvedbi celice za vpetje membrane, prva je klasična z masivnima prirobnicama, druga pa z izboljšavo, kjer smo z domiselno rešitvijo elegantno znižali prispevek ozadja za več kot dva velikostna razreda. Kot zgled je prikazana meritev permeacije vodika skozi membrano z zaporno plastjo iz TiAlN.

Measurement of extremely low hydrogen permeation

ABSTRACT

We present a permeation experiment using a classical vacuum setup where the permeation flow is reconstructed from the pressure measurement at the upstream and downstream side of a membrane at specified elevated temperatures and upstream hydrogen pressures. Two basic methods, the throughput and gas accumulation method, are compared regarding reliability, repeatability and the detection limit. Requirements for the measuring cell design and its outgassing properties are specified in details since they greatly influence the detection limit of the setup using any of both methods. A simple improvement in the cell's construction is given where the hydrogen background outgassing is reduced for more than two orders of magnitude compared to a conventional cell. The advantage of the new measuring cell is presented by results of a permeation experiment at 400 °C using a membrane coated by a highly impermeable thin film of TiAlN.

1 TEORETIČNE OSNOVE

Vodik je lahko prisoten kot dopuščena in pogosto nemoteča nečistoča v vseh kovinah. Topnost vodika pri danem tlaku p in temperaturi T se od kovine do kovine zelo razlikuje. Tako se vrednosti topnosti in difuzijskih konstant za kovine periodnega sistema raztezajo preko več redov velikosti. Nekatere kovine (M) raztapljajo vodik (H) celo nad atomskim razmerjem: $M : H = 1 : 1$, nekatere le v razmerju $M : H = 1 : 10^{-6}$. Diagrami so bili dobljeni z ekstrapolacijo eksperimentalnih podatkov, zajetih na razmeroma ozkem območju tlakov in temperatur, kjer je delež raztopljenega vodika visok in enostavno določljiv. Za kovine z nizko topnostjo vodika so te meritve pogosto izvedene na detekcijski meji instrumentalnih metod in so zato obremenjene z dokaj veliko napako. Poleg tega je mnogo objavljenih diagramov nastalo ob napačnih predpostavkah o modelu, ki naj bi opisal proces, ali pa na napačni interpretaciji merjenih količin. Tako nam ti diagrami, ki so nekakšen dokaz uspeha empirične znanosti, v območju zunaj dejanskih izmerjenih vrednosti pogosto ne omogočajo določiti niti

reda velikosti iskane vrednosti. Izboljšave merilnih metod so privedle do boljšega razumevanja procesov na mikroskopskem nivoju, kar sedaj omogoča lažjo izvedbo zahtevnih meritev⁽¹⁾.

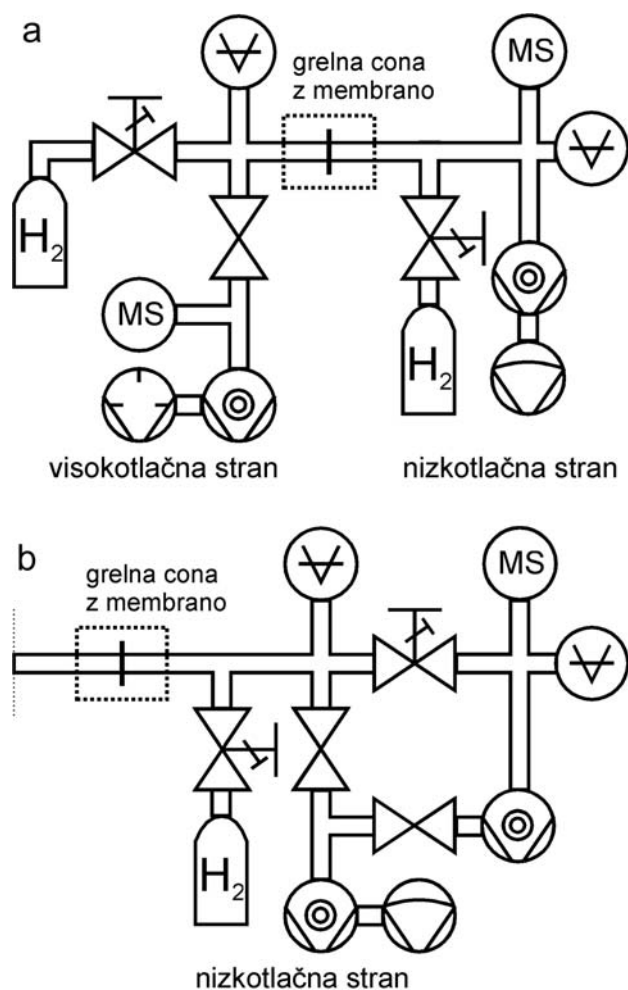
Difuzija je entropijsko gnan proces, ki poteka, dokler ni doseženo termodinamsko ravnotežje. Pri obravnavani permeaciji vodika skozi membrano se vodikovi atomi v povprečju gibljejo z mesta višje koncentracije na mesto z nižjo. Koncentracija vodika na površini membrane je določena s tlakom vodika ob njej. Če tlačne razlike ne vzdržujemo, bo sčasoma sistem dosegel termodinamsko ravnotežje, kjer bosta tlaka na obeh straneh membrane enaka, prav tako pa bo tudi koncentracija vodika vsepovsod v membrani enaka. Če pa na obeh straneh vzdržujemo različna tlaka, se sčasoma vzpostavi konstanten permeacijski tok vodikovih atomov.

Na atomski skali je gibanje atomov dobro opisano z naključnimi preskoki atomov med dovoljenimi mesti. Verjetnost za preskok narašča s temperaturo zaradi večje razpoložljive energije atoma. Topnost vodika v dani kovini lahko s temperaturo narašča ali pa pada, kar je odvisno od entalpije raztapljanja. Za enostavne pline in nekatere membrane je mogoče z eksperimentom najti izjemno dobro ujemanje z difuzijsko enačbo z robnimi pogoji, da je koncentracija na vsaki strani membrane ravnotežna s tlakom. Taki primeri so: permeacija helija skozi membrano iz kremenca ali polimera, permeacija vode skozi gumo itd. V primeru permeacije vodika skozi homogeno kovinsko membrano difuzija ni vedno najpogostejši proces. Proces permeacije ima namreč več faz: disociacijo molekule na nadtlačni strani membrane, difuzijo atomov v trdni snovi in rekombinacijo na nizkotlačni strani. Reševanje difuzijske enačbe v takem, izpopolnjenem modelu zahteva vpeljavo nelinearnih robnih pogojev, kar zahteva numerični izračun poteka⁽²⁾. V limiti nizkih tlakov pa hitrost permeacije določajo samo še reakcije na površinah, medtem ko je difuzija skozi membrano hitra v primerjavi z njimi in posledično ni koncentracijskih gradientov. Permeacijo lahko v takem primeru zadovoljivo napovemo z analitično rešljivimi enačbami, torej brez uporabe parcialne difuzijske enačbe. Teoretične osnove za razumevanje procesa permeacije vodika skozi kovinsko membrano so v literaturi dobro obdelane za velik razpon tlakov⁽³⁾. Priprava in opis naprave, ki omogoča meritve natančnih podatkov in interpretacijo, pa sta podani skromno. To je po eni strani razumljivo, saj velja, da če je naprava sestavljena iz izbranih komponent po tehtnem razmisleku, že omogoča izvedbo manj zahtevnih meritev. V tem prispevku se bomo omejili na meritev ekstremno nizkih vrednosti permeacije, kjer ostaja kot ključni parameter zasnova merilne celice, iz katere naj bi se sproščalo čim manj vodika.

2 ZASNOVA MERITEV PERMEACIJE

Meritev permeacijskega toka temelji na spremljanju tlaka na obeh straneh membrane. Iz prostornin obeh posod in geometrijskih parametrov membrane dobimo podatke, ki jih prevedemo v specifične enote za tok, najpogosteje število molekul $H_2/(cm^2 \cdot s)$. Velika večina literaturnih podatkov je bila dobljena na način, da se vzdržuje na nadtladni strani konstanten tlak, podtladna stran pa je evakuirana do visokega vakuumu. Ob konstantnem dotoku je tlak na podtladni strani določen z dotokom vodika skozi membrano in razpoložljivo črpalno hitrostjo, ki naj bi bila v obsegu merjenih tlakov konstantna. Za merjenje uporabimo umerjen merilnik totalnega tlaka ali masni spektrometer. Tlak merimo v območju VV ali UVV. Predpostavljena je homogena porazdelitev plina, ki priteka v sistem, kar zahteva primerno prostornino in geometrijo analizne posode, kot tudi primerno veliko in od tlaka neodvisno črpalno hitrost. Ker je treba šibke signale močno ojačiti, se pogosto srečamo z nelinearnostjo in s tem z veliko napako kvantitativne analize. Metodo imenujemo dinamična, slika 1a.

Drugo metodo imenujemo statična. Če je ventil do črpalke na podtladni strani zaprt, lahko merimo tlak v območju, za katerega imamo absolutne merilnike tlaka (od 10^{-4} mbar do 1 mbar). Pred začetkom merjenja ustvarimo na



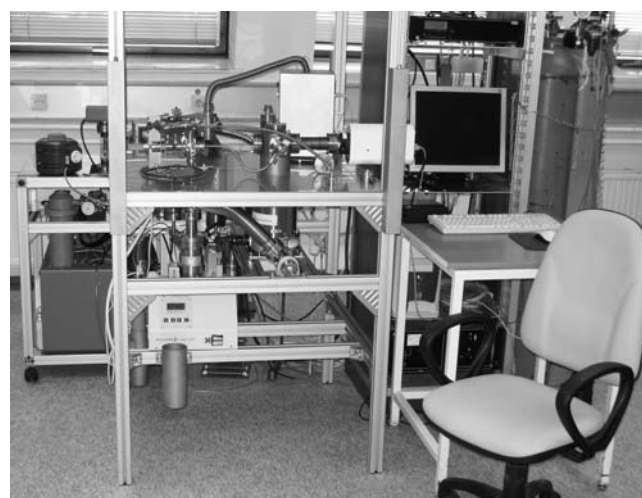
Slika 1: a) Shema merilnega mesta za meritev po dinamični metodi, b) po statični metodi; visokotlačna stran je enaka kot pri dinamični metodi.

podtladni strani visoki vakuum, zapremo ventil, nato se tlak dvigne v merilno območje merilnikov. Ker je tlačna razlika na obeh straneh membrane vsaj nekaj velikostnih razredov, je sprva prirastek tlaka linearen s časom, saj je tlak na podtladni strani zanemarljivo majhen v primerjavi s tlakom na nadtladni strani. Za kontrolo sestave plina je treba ob koncu nabiranja napraviti analizo z masnim spektrometrom. Za njegovo visoko in stalno občutljivost je primernejše, da je nameščen v ločenem UVV-sistemu s svojo UVV-črpalko, slika 1b. Ker traja analiza plina le nekaj minut, v podtladno zajemalno posodo pa je permeiral več ur ali dni, ima ta metoda bistveno nižjo mejo detekcije kot dinamična metoda. Dodatni razlog je namreč tudi ta, da je podtladna posoda lahko dosti manjša od posode, v kateri bi bil pravilno vgrajen masni spektrometer. Je pa UVV-sistem za statično metodo izvedbeno dražji, saj ima tri UVV-črpalke, posodo z natančno znano prostornino in več povezav in ventilov. Fotografija sistema s slike 1b je na sliki 2. Nadtladni del je črpan s turbomolekularno črpalko s 360 L/s; na sliki levo zadaj. Na delovni ploskvi je levo nabiralni volumen s turbomolekularno črpalko s 60 L/s in desno analizni del s turbomolekularno črpalko z magnetno lebdečim rotorjem s 300 L/s. Slednja ima predtlak v območju 10^{-7} mbar, kar posredno vpliva na izjemno nizko ozadje kvadrupolnega masnega spektrometra.

Glede na visok nadtlak v območju 1 bar se zdi, da bi bila nadtladna stran lahko izvedena enostavneje, kot ga zahteva normativ UVV. V resnici je za ponovljivost eksperimentov pomembna čistoča vodika, ki jo lahko ohranimo le v skrajno čistem okolju, kakšnega sicer zahteva UVV. Realnost pa zahteva izbrati kompromis, tako da se nadtladna in podtladna stran vendarle ločita po opremljenosti in izbiri merilnikov, ventilov itd.

3 PRIPRAVA PERMEACIJSKE MERILNE CELICE

Merilna celica je eden izmed pomembnejših detajlov pri zasnovi in izvedbi eksperimenta, saj mora zagotavljati tesnost spojev v celotnem razponu temperatur, enakomerno temperaturo po celi membrani, odpornost proti oksidaciji na



Slika 2: Fotografija v tekstu opisanega merilnega mesta za meritev po statični metodi

zunanji strani in majhno razplinjevanje. Ker smemo membrano spojiti na celico s trajnim spojem le izjemoma, je treba pri konstrukciji celice z razstavljivim spojem upoštevati tudi lastnost tesnilnega materiala, ki je navadno tesnilni prstan iz mehkejše kovine kot membrana in celica. Izbrana kovina naj bi tudi ne bila permeabilna za vodik, čemur se v praksi približata OFHC-baker in zlato.

Navadno izberemo membrano v obliki diska majhne debeline d s premerom $2r$. Vsekakor je za čim večji dotok vodika in čim boljše ujemanje z modeli, kjer je predpostavljena razsežna membrana, cilj izdelati čim večjo membrano s čim višjim razmerjem $2r/d$. Največji premer pa je določen z maksimalno dopustno napetostjo membrane pri veliki tlačni razliki. Ker je membrana lahko narejena iz dragocenega materiala in je za tesnjenje najpogosteje uporabljeno zlato tesnilo, je tako z vidika ekonomičnosti v objavljenih meritvah premer membrane $2r$ med 20 mm in 40 mm. Čim manjša je membrana, nižji je tok in večji je relativni prispevek ozadja in s tem napaka.

V literaturi najdemo tudi meritve "membran" v obliki cevi, kjer so za cenene vzorce iz jekla premeri cevi lahko do 50 mm in dolžine do 1000 mm. V taki geometriji je prednost velika površina, težavno pa je zagotavljati enakomernost temperature in preprečiti spremembo materiala ob spojih zaradi varjenja⁽⁴⁾.

Osnovnim kriterijem za mehansko trdnost in enakomerno obremenitev spojev zadostimo z debelima prirobnicama, ki ju zategnemo z vijaki, slika 3. Shematsko in poenostavljeno je prikazana izvedba za membrano premera 40 mm. Za osnovo celice smo vzeli neobdelani prirobnici CF35 iz nerjavnega jekla tipa AISI 316L. Prilagodili smo jih za dovod do vakuumske oz. nadtladne napeljave. Celica se je izkazala kot zanesljiva, saj smo z zmernim enakomernim zategovanjem dosegali nemerljivo nizko netesnost spojev od sobne temperature do 450 °C. Kot največjo slabost zasnove se je izkazalo previsoko ozadje, to je izhajanje vodika iz kovinskih sten pri povišani temperaturi, ki je preprečevalo merjenje nizkega toka vodika skozi membrano. Vzrok za visoko ozadje je debelina prirobnic ($d = 12,6$ mm), ki hranijo veliko zalogo vodika, ki se sprošča relativno počasi. Problem je sicer dobro poznan iz tehnologije priprave UVV: v razpoložljivem času segrevanja materiala ali komponent, iz katerih je zgrajen sistem, ne moremo znižati koncentracije vodika dovolj nizko, zaradi česar moramo za vsa nadaljnja leta uporabe UVV-sistema uporabljati zmogljive in drage črpalke.

V merilni celici z vgrajeno membrano debeline 0,5 mm iz avstenitnega nerjavnega jekla s slike 3 se je po segrevanju 72 h pri 400 °C razplinjevanje vodika praktično ustalilo pri $dp/dt = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar/s. Pri volumnu naše posode $V = 0,441$ L in ploščini membrane $A = 8,5$ cm² pomeni to mejni pretok vodika, ki bi ga še zaznali $j \approx 3,7 \cdot 10^{-7}$ mbar L/(s cm²). Za določitev permeacijskega toka skozi jekla je ta vrednost zadovoljiva, pa meritve permeacije zaporne plasti na kovinski membrani pa je mnogo previsoka. Znižanje ozadja je tako nujen potreben ukrep, a tehnično težko izvedljiv. Obstoječo celico bi verjetno morali pri 400 °C črpati nekaj sto ur. Preučili smo lastnosti nekaterih materialov, ki bi ustrezali mehanskim zahtevam za izdelavo celice. Od kovin bi z nizko topnostjo za vodik in mehansko

trdnostjo ustrezala npr. volfram in berilij, a cena in težavnost obdelave onemogočata uporabo v laboratoriju. Nekovinski materiali, ki vodika ne raztapljajo, pa so krhki in težavni za spajanje. Preučili smo tudi možnosti za prekritje notranje površine celice s tanko plastjo neprepustnega materiala. Nanašanje bi zahtevalo izjemno izpopolnjeno tehnologijo, saj so tehnološko razvite metode prilagojene za prekritje ravnih ali konveksnih površin.

Po preudarku smo zasnovali in preizkusili popravljen koncept celice, tako da smo vanjo vstavili tankostenski del, ki je ločen od debele stene, slika 4. Masivne stene prirobnic zagotavljajo potrebno enakomerno obremenitev, tanek del debeline 0,3 mm pa že v kratkem času segrevanja doseže nizko razplinjevanje. Vsi deli nove celice so prav tako iz nerjavnega avstenitnega jekla AISI 316L.

Preizkus smo napravili z enako membrano AISI 316L kot v prvi celici. Že po 24 h pri 400 °C se je razplinjevanje vodika skorajda ustalilo pri $dp/dt = 2,5 \cdot 10^{-8}$ mbar/s. V naslednjih 48 h se je ozadje znižalo za faktor dve, tako da bi lahko v izboljšani celici zaznali ≈ 400 -krat nižji permeacijski tok kot v celici s slike 3. Prispevka membrane ne moremo ločiti od prispevka celice, kar pomeni, da je ocena spodnje meje dobra in ozadje v resnici še nižje.

Za zgled nujnosti nizkega ozadja navajamo meritev permeacijskega toka vodika skozi membrano tik nad detekcijsko mejo merilnega sistema, v katerem je uporabljena izboljšana celica. Merjena membrana je bila narejena iz jekla z oznako Eurofer^(5,6). To jeklo bo uporabljeno v fuzijskem reaktorju DEMO, kjer bodo izkušnje z reaktorja ITER že omogočale pridobivanje energije s fuzijo. Stene fuzijskega reaktorja, ki ne bodo direktno izpostavljene plazmi, bi lahko zajele in kasneje sprostile izotope vodika v neznanih deležih in s težko predvidljivo kinetiko. Kritična je predvsem kinetika sproščanja tritija, saj mora biti njegova skupna masa manjša od dovoljene. V reaktorju ITER, ki ga že gradijo v Cadarachu (Francija), je skupna dovoljena masa ob koncu delovanja 900 g tritija. Eurofer naj bi bil tako v reaktorju DEMO prekrit z zaporno plastjo, katere učinkovitost lahko določimo najzanesljiveje z meritvijo permeacije. Znižanje kinetike absorpcije oz. permeacijskega toka glede na neprekrto membrano, naj bi bilo vsaj za faktor 1000. V angleški literaturi je ta faktor pogosto imenovan PRF (permeation reduction factor).

V nam dosegljivi literaturi je bila na Euroferu doslej edina uspešno preizkušena zaporna plast, ki bi imela faktor znižanja nad 1000, skrbno pripravljena plast Al₂O₃⁽⁷⁾. Avtorji so neprekrto membrano sicer merili v intervalu od 300 °C do 600 °C, a so morali pri membrani z zaporno plastjo temperaturo povišati in meriti v intervalu od 700 °C do 800 °C. Vzrok je bila, kljub uporabi devterija, previsoka detekcijska meja naprave, kateri znaten del prispeva ozadje. Ekstrapolacija podatkov, pridobljenih pri visoki temperaturi, v območje okoli 400 °C, kjer nas zanima učinek zaporne plasti, je lahko dvomljiva, saj se lahko spremeni sama zaporna plast, membrana ali mejna plast.

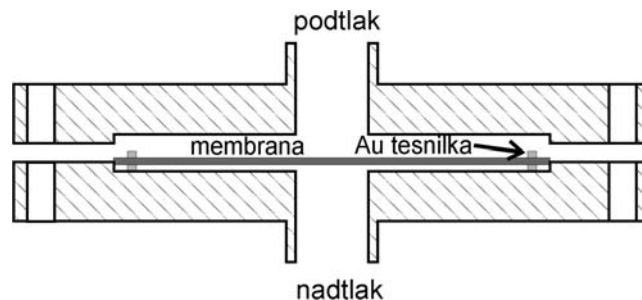
Pri naši meritvi smo hoteli izmeriti permeabilnost euroferske membrane debeline 0,5 mm pri 400 °C in nadtlaku 1 bar. Na nadtladni strani je bila prevlečena s plastjo TiAlN. Titanitridne tanke plasti so danes široko uporabljene kot trde prevleke rezalnih orodij. Preiskovana plast je bila

nanesena na Odseku za tanke plasti in površine IJS v napravi CemeCon C800/7, ki ima štiri magnetronske izvire za naprševanje⁽⁸⁾. Prevlake z dodanim Al se odlikujejo po visoki trdoti, nizki toplotni prevodnosti in dobri obstojnosti proti oksidaciji. Pred nanašanjem plasti vzorce najprej očistimo v ultrazvočni kopeli. Postopek v vakuumski komori sestavljajo tri faze: segrevanje, ionsko jedkanje in nanos plasti, pri čemer je maksimalna temperatura vzorcev okoli 450 °C. Vzorci iz jekla Eurofer so bili na nosilce pritrjeni z magneti, tako da je bila celotna polirana površina prekrita enakomerno. Debelina prevleke TiAlN je 5 µm. Ingot Eurofera, ki je bil doslej v svetu pripravljen le za laboratorijske preizkuse, je poslal dr. Rainer Lindau iz IMF (Institut für Materialforschung, Karlsruhe). Sprva smo preizkusili membrano brez pokritja, kjer se je pri 1 bar in 400 °C vzpostavil permeacijski tok $j \approx 3,1 \cdot 10^{-5}$ mbar L/(s cm²). Permeacijo na nizekotlačni strani tako prepustne membrane zaznajo merilniki praktično isti trenutek, ko natočimo vodik. Približevanje konstantnemu pretoku poteka s karakterističnim časom 10 s, iz česar lahko po t. i. metodi zamude (angl. *time-lag*) določimo difuzijsko konstanto. Ta je primerljiva z objavljenimi meritvami za Eurofer⁽⁵⁾.

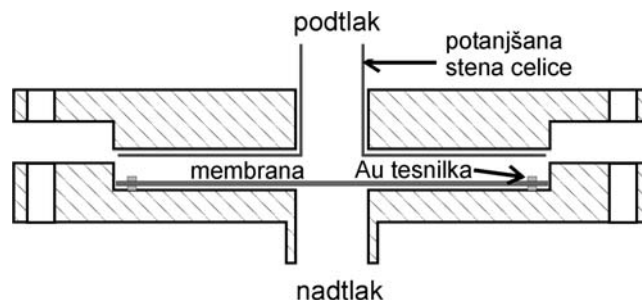
Dosti počasneje zaznamo spremembo pri membrani, prekriti z zaporno plastjo. Permeacijski tok doseže maksimum v približno 25 min, ko je $j \approx 1,6 \cdot 10^{-9}$ mbar L/(s cm²). Razmerje med maksimalnim prepuščenim tokom skozi čisto ali prekrito membrano je $\approx 19\,000$. Zaporna plast TiAlN je tako primerljiva oz. bolj učinkovita od opisane zaporne plasti Al₂O₃. Kaj je dejanski mehanizem, ki povzroči znižanje toka skozi prekrito membrano na atomski skali, ostaja v večini primerov nepojasnjeno. Zaradi majhne debeline zaporne plasti je molekulsko prevajanje po mejah zrn bolj verjeten mehanizem kot homogeno atomsko skozi plast z nizko topnostjo in difuzivnostjo. Obe potrebni količini sta merljivi le na dosti debelejših vzorcih in pri zelo visokih temperaturah, zato je neumestna ekstrapolacija v območje znatno nižje temperature. V nadaljevanju eksperimenta smo opazili, da postane v nekaj urah plast za red velikosti bolj neprepustna oz. pod detekcijsko mejo našega sistema. Ko nadtllačno stran črpamo nekaj ur in vodik znova vpustimo, je potek od nivoja ozadja preko zaznavnega do nezaznavno nizkega toka ponovljiv. Čeprav še nimamo razlage za pojav, pa je zaporna plast TiAlN s to lastnostjo pri praktični uporabi lahko dobrodošla.

4 SKLEP

Meritve skrajno nizkih permeacijskih tokov vodika skozi membrano pri povišani temperaturi so z vidika tehnične izvedljivosti izjemno zahtevne in navadno tudi dolgotrajne. Interes za rezultate takih meritev najdemo na pod-



Slika 3: Merilna celica z masivnimi stenami, ki zagotavljajo togost, a imajo zaradi svoje debeline dolgotrajno visoko hitrost razplinjevanja vodika



Slika 4: Merilna celica s tanjšo steno, ki omogoča doseganje bistveno nižje hitrosti razplinjevanja vodika. Masivni prirobnici nista del nizekotlačne vakuumске posode.

ročju porajajoče se in še negotove tehnologije in ekonomije vodika: cevi za pretok, hranilniki vodika, pri fuzijskih reaktorjih tokamak in v bazičnih raziskavah za natančnejšo določitev specifičnih lastnosti kovin z nizko topnostjo in difuzivnostjo. V članku je opisano sodobno merilno mesto, v katerem smo parametre, ki določajo detekcijsko mejo, izbrali po tehtnem razmisleku in dolgotrajnih izkušnjah.

5 LITERATURA

- ¹Y. Fukai: *The Metal- Hydrogen System*, Springer-Verlag, Berlin, (1993)
- ²I. Ali-Khan, K. J. Dietz, F. G. Walbroeck, P. Wienhold, *J. Nucl. Mater.*, **74** (1978), 138
- ³P. L. Andrew, A. A. Haasz, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992), 2749
- ⁴R. A. Strehlow, H. C. Savage, *Nuclear technology*, **22** (1974), 127
- ⁵G. A. Esteban, A. Peña, I. Urra, F. Legarda, B. Riccardi, *J. Nucl. Mater.*, **367–370** (2007), 473
- ⁶R. Lindau in 17 soavtorjev, *Fusion Engineering and Design*, **75–79** (2005), 989
- ⁷D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, H. Bolt, *J. Nucl. Mater.*, **328** (2004), 103
- ⁸P. Panjan, *Vakuumist*, **22** (2004), 30