

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕРИЛЛИЯ В КОНТАКТЕ С ВОДОЙ

Н.Н.ГАДЖИЕВА, А.А.ГАРИБОВ, Ф.Н.НУРМАМЕДОВА

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, г.Баку, ул.Ф.Агаева 9*

Исследована кинетика изотермического окисления водяным паром бериллия в интервале температур $T \sim 573 \div 773\text{K}$. Показано, что окисление происходит по параболическому закону, согласно которому реализуется классическая термо-пассивация собственным оксидом, контролируемая диффузией.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных изучению термического окисления бериллия с водяным паром, актуальность его в научном и прикладном аспектах не уменьшается. Это обусловлено все расширяющейся сферой применения бериллия и его сплавов в качестве конструкционных материалов в различных областях науки и техники, в том числе, и в термоядерных реакторах [1–4]. Изучение процесса окисления бериллия водяным паром в широком интервале температур и выявление его кинетических закономерностей необходимо для безопасности на термоядерном реакторе [3,4].

В настоящей работе изучена кинетика изотермического окисления бериллия в контакте с водой в интервале температур $573 \div 773\text{K}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали металлические бериллиевые пластинки с размерами $20 \times 10 \times 10 \times 0.2\text{мм}^3$, которые имели гладкую поверхность с $R=0.60 \pm 0.05$ в среднем ИК диапазоне длин волн $\lambda=2,2 \div 15\text{мкм}$.

С целью исключения примесных загрязнений образцы обрабатывали растворителями (этиловым спиртом и ацетоном) и предварительно высушивали при комнатной температуре в среде аргона. Для дегидроксилирования поверхности и полной очистки от органических загрязнений образцы помещали в кварцевые ячейки и проводили дополнительную термообработку при 673K в вакууме $P=10^{-6}\text{Па}$ в течение 6ч. Адсорбатором служили ненасыщенные пары бидистиллированной воды, из которой посторонние газы удаляли вымораживанием в ловушке с жидким азотом с последующей откачкой. Адсорбцию H_2O изучали по методике, описанной в [5] при давлении $P=1\text{атм}$.

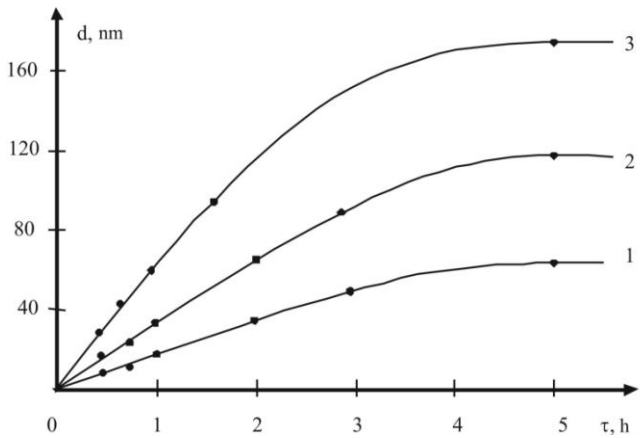
Термическое окисление поверхности бериллиевых пластинок в контакте с водой проводили при температурах $T \sim 573\text{K}$, 673K и 773K .

Толщину оксидных пленок определяли эллипсометрически на лазерном фотометрическом эллипсометре ЛЭФ-2 (He-Ne, $\lambda=6328\text{Å}$) и рассчитывали по специальной программе для многослойных оксидных пленок [6].

Для контроля правильности толщины пленки она была измерена интерферометрически с использованием полос Физо [7]. Измерялся сдвиг полос многолучевой интерференции на ступеньке, образованной границей пленки. Зеркалами интерферометра служили алюминиевая пленка, покрывающая ступеньку и полупрозрачное серебряное зеркало. Сдвиг полос на ступеньке был мал, поэтому сдвиг мы определяли при помощи сканирующего микрофотометра.

Толщина пленки определена также гравиметрическим методом, разрешающая способность которого составляла $\Delta m=5 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-6}\text{г/см}^2$.

Изотермы термического окисления бериллия представлены на Рис.1. Видно, что кинетика окисления из трех аппроксимированных закономерностей (линейной, параболической, и предельно-экспоненциальной), наиболее часто встречающихся при окислении металлов, наиболее точно (с коэффициентом корреляции ~0.99)



подчиняется параболическому закону. Это свидетельствует о том, что транспорт к фронту взаимодействия контролируется классической диффузией нейтральных частиц и заряженных ионов сквозь оксидный пассивирующий слой [8].

Рис.1.

Кинетические изотермы термического окисления бериллия в контакте с водой: T=573K (1), 673K (2) и 773K (3).

Для описания кинетических закономерностей термоокисления бериллия и выявления механизма процесса применена формально-кинетическая модель, предложенная в [9,10]. Согласно этой модели в стационарном варианте процесс подчиняется уравнению

$$\frac{D\partial^2 c}{\partial x^2} = 0. \quad (1)$$

Общий вид его решения при граничных условиях $c|_{x=0} = c_0$ и $c|_{x=d(\tau)} = 0$ имеет вид

$$c(x) = c_1 x + c_2,$$

где c_1 и c_2 – константы: $c_2 = c_0$; $c_1 d + c_0 = 0$ и $c_1 = -\frac{c_0}{d}$. Тогда $c(x) = -\frac{c_0}{d} x + c_0$.

Производная $\frac{\partial c}{\partial x} = -c_0/d$. Приняв во внимание, что скорость роста пленки

пропорциональна потоку частиц, получили $\frac{\partial d}{\partial \tau} = \alpha D \frac{c_0}{d}$ или в интегральной форме

$$d = (2Dc_0\alpha\tau)^{1/2} = (2Dc_0\alpha)^{1/2} \tau^{1/2}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии, c_0 – исходная концентрация диффундирующих частиц, α – мольный объем оксидного слоя. При формировании этой формально-кинетической модели необходимо принять некоторые допущения относительно физико-химических особенностей системы:

1. Транспорт осуществляется атомами или ионами металла от границы раздела Be–BeO к внешней границе, что не противоречит общепринятому мнению.
2. Диффузия металла в виде нейтральных атомов и положительно заряженных ионов реализуется по одинаковому закону, что возможно в отсутствие встроенного электрического поля в области пространственного заряда.
3. Последнее предположение правомерно, поскольку бериллий к началу процесса изучения покрыт слоем естественного оксида, в котором это поле скомпенсировано.

С учетом третьего допущения уравнение (2) трансформируется

$$d = A\tau^{1/2} + B,$$

где $A = (2Dc_0\alpha)^{1/2}$, а B – это начальная толщина оксидной пленки. Результаты формально кинетической обработки экспериментальных результатов представлены в

Таблице1. Во всех случаях параметр В практически один и тот же и составляет ~7нм. По видимому, такова толщина "естественного" оксида на бериллии при комнатной температуре и выбранной методике подготовки поверхности.

Таблица1.

Кинетические параметры термического окисления бериллия.

T, K	A, нмс ^{-1/2}	B, нм	R
573	0.53±0.02	6.8±0.2	0.60±0.05
673	0.96±0.08	7.1±0.4	0.59 ±0.08
773	1.52±0.18	6.9±0.3	0.60±0.02

1. Ж.Бенар, *Окисление металлов* М. , (1968) 329
2. С.И.Сорокин, Д.А.Давыдов, *ВАНТ, серия термоядерный синтез*, **3-4** (2002) 117.
3. Ю.А.Давыдов, А.Ю.Бирюков, Г.М.Чехлатов, *ВАНТ , серия термоядерный синтез*, **3 -4** (2002) 118
4. R.A.Anderl, F.Scaffidi-Argentine, D.A.Davydov et al, *Fussion Technology*, **38** (2000) 289.
5. Н.Н.Гаджиева, *Жур.прикл.спект.*, **72** (2007) 440.
6. Г.Н.Жижин, М.А.Москалева, Е.И.Фирсов, Е.В.Шомина, В.А.Яковлев, *ЖЭТФ*, **79** (1980) 561.
7. R.G.Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 310.
8. C.F.Mc Conville, D.L.Seymour, D.P.Woodrujj, S.Бао, *Surf. Sci*, **188** №1-2 (1967) 1.
9. Я.А.Угай, В.З.Анохин, А.М.Ховив, *Журн. Физической химии*, **64** (1990) 1966
10. Л.В.Семенов, К.К.Свиталиев, А.И.Семенов, *В сб. Некоторые проблемы физики и химии поверхности полупроводников, Новосибирск, "Наука", (1972) 114.*

BERİLLİUMUN SU İLƏ TƏMASINDA TERMİK OKSİDLƏŞMƏSİ

N.N.HACIYEVA, A.A.QƏRİBOV, F.N.NURMƏMMƏDOVA

Berilliumun $T \sim 573 \div 773K$ temperatur intervalında su buxarı ilə izotermik oksidləşməsinin kinetikasi tədqiq olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, oksidləşmə öz oksidi ilə diffuziya ilə tənzimlənən klassik istilik passivasiyasının uyğun olduğu parabolik qanunla baş verir.

BERYLLIUM THERMAL OXIDATION IN CONTACT WITH WATER

N.N.GADZHIEVA, A.A.GARIBOV, F.N.NURMAMMADOVA

It has been investigated kinetics of isothermal oxidation of beryllium with water vapor in the temperature range of $T \sim 573 \div 773K$. It has been shown that oxidation occurs on the parabolic law, which implemented the classical thermal own oxide passivation, controlled by diffusion.

Редактор: А.Халилова