02;05;11;12 Взаимодействие графита с атомарным водородом

© Е.А. Денисов, Т.Н. Компаниец

Санкт-Петербургский государственный университет, 198904 Санкт-Петербург, Россия E-mail: kompan@paloma.spbu.ru

(Поступило в Редакцию 31 января 2000 г. В окончательной редакции 29 марта 2000 г.)

Исследована кинетика сорбции водорода из атомарной фазы тремя типами графитов: пиролитическим, квазимонокристаллическим и техническим графитом РГТ. Показано, что процессы сорбции водорода из атомарной фазы и последующей термодегазации для всех трех типов графита имеют примерно одинаковый характер. Термодесорбционные спектры, получаемые в процессе линейного нагрева насыщенного образца, имеют вид кривых с двумя максимумами. С учетом ряда особенностей кинетики термодесорбции, наблюдающихся при остановке линейного нагрева образца, предложена математическая модель, в соответствии с которой в толще графита присутствует два типа ловушек с энергиями связи 2.4 и 4.1 eV. Рассмотрена физическая интерпретация данной модели.

Введение

В последние годы наибольшее количество работ, посвященных исследованию взаимодействия водорода с графитом, имело сугубо практическую направленность, связанную с применением графита для защиты первой стенки термоядерных реакторов. Вследствие этого в большинстве работ рассматриваются процессы взаимодействия ионных пучков водорода с энергиями порядка нескольких keV с техническими марками графитов. В этой области имеется большой объем как экспериментальных данных, так и теоретических работ [1-12]. При исследовании взаимодействия атомов водорода с графитом основное внимание обычно сосредоточено на процессе химической эрозии поверхности графита [8,13-18]. В связи с этим подробно изучен только процесс десорбции углеводородов, несмотря на то что количество водорода в составе углеводородов в спектре термодесорбции составляет лишь незначительную часть от общего количества водорода, десорбированного в виде молекул H₂. В большинстве исследований обычно предполагается, что процесс взаимодействия атомов водорода с графитом является чисто поверхностным, а возможным растворением водорода в объеме графита чаще всего пренебрегают. Вместе с тем вероятность растворения водорода при облучении графита потоком атомов может быть иной (и, скорее всего, большей), чем при взаимодействии с равновесным молекулярным водородом, и по крайней мере часть атомов водорода может оказаться не на поверхности, а под поверхностью даже при комнатной температуре адсорбента. К сожалению, лишь в двух из приведенных выше работ проводилось моделирование процесса сорбции атомарного водорода графитом с учетом объемных процессов [17,18].

Как уже было отмечено выше, бо́льшая часть сорбированных атомов водорода при повышении температуры покидает образец в виде молекул H_2 . Вместе с тем имеющиеся в литературе сведения о кинетике этого процесса носят отрывочный характер и сводятся в основном к оценке количества десорбированных молекул водорода из термодесорбционных спектров (ТДС). Единственная известная нам попытка определить энергию активации десорбции [8] основана на априорном предположении об ассоциативном характере этого процесса. В связи с этим одной из задач нашей работы было определение кинетических и энергетических параметров десорбционных процессов, происходящих после облучения различных типов графита атомами водорода. Кинетические исследования позволяют получить обширную и разнообразную информацию, которая может служить основой для развития модельных представлений о характере процессов, протекающих в исследуемой системе, и в частности дать ответ на вопрос о роли объема и поверхности образца в процессе сорбции атомарного водорода.

Образцы

Технический графит РГТ ($\rho = (2.20-2.26)$ g/cm³) содержит примерно 7.5 at.% титана и получается в результате горячей прессовки по одному направлению смеси углеродного и титанового порошка [19]. Большинство зерен в РГТ, имеющих форму диска, расположено параллельно базовой плоскости графитовой решетки. Средний размер зерна составляет величину порядка 10 μ m.

Пирографит (ПГ) имеет плотность $\rho = 2.186 \text{ g/cm}^3$. В микромасштабе ПГ имеет слоистую структуру с периодичностью 0.5–1.0 μ m в направлении роста (*c*-оси), что объясняется ступенчатой кинетикой роста данного графита в процессе изготовления. В нашей работе использовались два типа пирографита, различавшихся температурой окончательного отжига в процессе изготовления: собственно пиролитический графит (ПГ) и квазимонокристаллический (КПГ). ПГ был по внешнему виду похож на технические марки графитов с шероховатой поверхностью. Поверхность же КПГ была существенно более гладкой и блестящей, что свидетельствовало о большей упорядоченности структуры этого графита.

Методика

Для исследования кинетики сорбционно-десорбционных процессов применялся хорошо известный метод термодесорбционной спектрометрии. Графитовые образцы представляли собой ленты размером 1 × 40 mm и толщиной 0.5 mm. Поверхность ленты была параллельна базовой плоскости графита. Образец зажимался в токопроводящих контактах и помещался в вакуумной камере, давление остаточных газов в которой, определявшееся в основном водородом, составляло величину порядка 10⁻⁸ Тогг. Температура образца измерялась термопарой W-WRe. Экспериментальная установка позволяла проводить нагрев образца по заданному закону. Регистрация потока десорбированного водорода осуществлялась магнитным секторным масс-спектрометром. Перед опытами по сорбции образцы подвергались длительному отжигу при температурах порядка 1200°С. В конце отжига температура кратковременно повышалась до 1400°С.

Очищенный водород напускался в камеру с образцом через диффузионный фильтр. Атомизация водорода происходила на раскаленной до 2500° С вольфрамовой проволоке диаметром $100 \,\mu$ m, расположенной параллельно образцу на расстоянии 5-8 mm так, чтобы поток атомов водорода попадал на плоскость образца, параллельную базовой плоскости графитовой решетки. Доза облучения образца атомами водорода вычислялась исходя из давления напуска, коэффициента атомизации и геометрии расположения атомизатора и образца.

Вероятность атомизации водорода на вольфраме при температуре свыше 2100°С принималась, согласно данным работы [20], равной 0.3. Давление водорода в процессе экспозиции составляло 10^{-2} Torr. Поток атомов водорода на лицевую сторону образца, рассчитанный с учетом геометрии расположения атомизатора и образца, составлял $5 \cdot 10^{13}$ H⁰/(cm² · s).

Экспериментальные результаты

В отличие от технического графита РГТ [21], на ПГ и КПГ не было замечено сорбции водорода из молекулярной фазы при давлениях до 5 Torr и температуре сорбции до 600°С. Заметное выделение водорода (H₂) из образца в процессе линейного нагрева наблюдалось только после облучения этих графитов атомами водорода. Типичный вид ТДС, полученного после облучения ПГ атомами водорода, представлен на рис. 1. Все характерные особенности этого спектра наблюдаются и в ТДС, полученных после облучения атомами водорода графитов КПГ и РГТ. Не было замечено существенных различий и в кинетике сорбции атомарного водорода. Зависимости количества сорбированного водорода от температуры сорбции и дозы облучения атомами для всех трех типов графита были весьма похожи. По-видимому, структура графита и наличие примесей слабо влияют на кинетику



Рис. 1. Типичный ТДС, полученный при линейном нагреве со скоростью 25 К/s ПГ, облученного атомами водорода.

сорбционно-десорбционных процессов с участием атомарного водорода.

Два десорбционных максимума при температурах 850 и 1250°С в ТДС, представленном на рис. 1, связаны с выделением водорода из двух состояний с различными энергиями связи. Температура, при которой наблюдались максимумы скорости десорбции, не зависела от начальной концентрации водорода в образце, что свидетельствует о первом порядке десорбционной кинетики. При изменении скорости линейного нагрева образца для десорбционной кинетики первого порядка должна наблюдаться линейная зависимость $\ln(\alpha/T_m^2)$ от E_d/kT_m (где α — скорость нагрева, T_m — температура максимума десорбции, *E*_d — энергия активации десорбции, *k* постоянная Больцмана) [22], из угла наклона которой легко определить энергию активации десорбции. Для первого состояния из экспериментальных данных при трех различных скоростях нагрева нами была получена величина энергии активации 2.4 eV. Оценку энергии активации десорбции для второго состояния можно сделать лишь весьма приблизительно. Это связано с тем, что конечная температура нагрева в наших опытах была близка к температуре второго десорбционного максимума (при многократном нагреве до более высоких температур образец быстро разрушался). По нашим данным, для второго состояния E_d порядка 4 eV. Следует заметить, что вышеприведенные значения энергий активации получены в предположении о том, что водород адсорбирован на поверхности.

В следующей серии экспериментов сорбция атомов водорода происходила в одних и тех же условиях, а нагрев образца в процессе термодесорбции производился до разных конечных температур (рис. 2). При остановке нагрева (кривые 1-4 на рис. 2) скорость десорбции начинала резко уменьшаться, причем время спада почти не зависело от температуры остановки нагрева. За 10-20 s скорость десорбции уменьшалась до уровня порядка нескольких процентов от максимальной скорости десорб-

ции, т.е. выделение водорода из образца почти полностью прекращалось. Это резкое уменьшение скорости десорбции происходило несмотря на то, что в образце оставалось значительное количество водорода, который выделялся из образца при последующем подъеме температуры (рис. 3, кривые 1-3). В опытах, результаты которых приведены на этом рисунке, образец нагревался до некоторой промежуточной температуры, которая поддерживалась постоянной в течение 45 s, после чего нагрев продолжался с прежней скоростью до температуры 1200°С. При повторном подъеме температуры весь оставшийся в образце водород выделялся в газовую фазу, причем его количество практически совпадало с количеством водорода, десорбирующего при тех же температурах, но при непрерывном нагреве. Кинетические характеристики процесса выделения также оставались прежними. Все описанные выше особенности процесса



Рис. 2. Серия ТДС, полученных после сорбции H⁰ при остановке линейного нагрева образца при различных температурах. ПГ, скорость нагрева 25 K/s.



Рис. 3. Серия ТДС, полученных после сорбции H^0 при остановке линейного нагрева образца при различных температурах с последующим продолжением нагрева до 1200°С. ПГ, скорость нагрева 25 К/s.



Рис. 4. ТДС после облучения ПГ ионами H⁺ с энергиями порядка 200 eV. Остановка линейного нагрева при 1000 и 1200°С. Скорость нагрева 25 K/s.

десорбции наблюдались для всех трех исследованных графитов.

Столь необычную кинетику выделения водорода невозможно объяснить в рамках модели классической десорбции с поверхности. При десорбции по первому порядку десорбционной кинетики скорость десорбции при остановке нагрева должна уменьшаться экспоненциально с постоянной времени, пропорциональной $\exp(-E_d/kT)$, следовательно, для $E_d = 2.4 \,\text{eV}$ скорость спада при температурах 600 и 800°С будет отличаться на несколько порядков.

Необходимо отметить, что все характерные особенности кинетики выделения водорода наблюдались нами и после облучения любого из трех исследованных графитов ионами водорода с энергиями порядка сотни электрон-вольт. Десорбция водорода происходила в том же температурном интервале, остановка нагрева приводила к резкому уменьшению скорости десорбции, а при повторном подъеме температуры образца весь оставшийся водород десорбировался. Единственным отличием было отсутствие в ТДС двух явно выраженных максимумов (рис. 4).

Обсуждение результатов

Адекватная кинетическая модель является первым шагом на пути к пониманию процессов, происходящих при взаимодействии газов с твердым телом. При выборе модели следует принять во внимание следующие соображения. Облучение графита ионами водорода приводит к имплантации их на некоторую глубину (десятки пт при энергии ионов несколько сотен электрон-вольт [6]), и массоперенос в объеме образца, безусловно, играет определенную роль в ходе процесса дегазации. Большое сходство кинетики процессов после облучения графита потоками атомов и ионов позволяет предположить, что значительная часть атомов водорода попадает в объем образца и кинетика дегазации образца в этом случае также включает в себя процессы массопереноса в объеме графита. Следует, однако, отметить, что все особенности кинетики выделения водорода (например, наличие двух максимумов) невозможно описать и в рамках простой диффузионной модели.

Таким образом, для описания процесса дегазации графита необходимо ввести как минимум три процесса, два из которых достаточно сильно зависят от температуры (т.е. имеют значительную энергию активации) и проявляются в виде максимумов в ТДС. Третий процесс, описывающий уменьшение скорости десорбции при остановке нагрева, должен слабо зависеть от температуры. Таким процессом может быть диффузия водорода между соседними графитовыми слоями. Этот процесс, впервые рассмотренный в работе [23], требует минимальной энергии активации, что в значительной мере определяется тем, что слои связаны между собой достаточно слабо и расстояние между ними превышает 3 Å. По нашим оценкам [24], энергия активации диффузии в графите РГТ не превышает 0.5 eV. В связи с этим наиболее вероятной нам представляется следующая кинетическая модель. При сорбции атомов или ионов под поверхностью образца образуется насыщенный слой некоторой толщины. При этом в графите присутствуют ловушки двух типов со значительной энергией активации, на которые захватывается водород. При нагревании образца начинается выход водорода из ловушек в подвижную фазу, причем миграция водорода по образцу сопровождается обратимым захватом на ловушки. Предполагается также, что скорость десорбции с поверхности значительно превышает скорость остальных процессов и не является лимитирующей стадией процесса дегазации.

Для математического описания такой модели (диффузия с обратимым захватом на ловушки двух типов) мы использовали систему дифференциальных уравнений, приведенную в нашей предыдущей работе [25].

Обоснованность определения энергии активации выхода водорода из ловушек, локализованных в толще графита, по углу наклона зависимости $\ln(\alpha/T_m^2)$ от $1/T_m$ была подтверждена следующими расчетами. В рамках предполагаемой модели были рассчитаны ТДС для линейного нагрева образца с различными скоростями. В этих расчетах энергия выхода водорода из ловушек первого типа полагалась равной 2.4 eV, а коэффициент диффузии варьировался в пределах от 10^{-7} до 10^{-4} cm²/s. Оказалось, что угол наклона зависимости $\ln(\alpha/T_m^2)$ от 1/Т_т, рассчитанной в рамках использованной модели, практически совпадал с углом наклона аналогичной зависимости, построенной по экспериментальным данным (рис. 5). Поэтому в качестве энергии активации выхода водорода из первого типа ловушек была принята величина 2.4 eV. Помимо этого, обращает на себя внимание факт, что для определения энергии активации выхода из ловушек не обязательно точно знать величину коэффициента диффузии. В качестве величины коэффициента диффузии было выбрано значение, полученное в опытах



Рис. 5. Зависимость $\ln(\alpha/T_m^2)$ от $1/T_m$ для первого десорбционного максимума, вычисленная по модели, включающей диффузию с обратимым захватом на ловушки. D, cm²/s: • — 10⁻⁷, \Box — 10⁻⁶, \blacktriangle — 10⁻⁵, + — 10⁻⁴.



Рис. 6. ТДС, рассчитанные по модели для случая линейного нагрева с остановками при температуре 730 (1), 770 (2), 820 (3), 1050 (4), 1100 (5), 1140 (6), 1190°С (7). Скорость нагрева 25 К/s.

по сорбции графитом РГТ водорода из молекулярной фазы, т.е. $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [24]. Расчеты показывают, что при таком значении коэффициента диффузии и толщине насыщенного слоя, соответствующей размеру кристаллитов в РГТ, удается удовлетворительно описать поведение спадов десорбционных кривых при остановке линейного нагрева в условиях неактивированного захвата на ловушки первого типа с константой скорости, равной 25 s⁻¹.

Захват на ловушки второго типа должен иметь активированный характер, поскольку в наших экспериментах не наблюдалось перехода из первого состояния во второе при всех использованных скоростях нагрева и температурах остановки. Расчеты показывают, что предлагаемая модель удовлетворительно описывает как процесс термодесорбции при линейном нагреве до температуры 1200°С, так и поведение спадов термодесорбции при

остановке линейного нагрева (рис. 6). Значения параметров, входящих в модель, следующие: предэкспонента коэффициента диффузии $D_0 = 10^{-6} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s};$ энергия активации диффузии E_D = 0; предэкспонента константы скорости захвата на первый тип ловушек $r_1 = 25 \, {\rm s}^{-1}$, на второй тип ловушек $r_2 = 7.0 \cdot 10^7 \, \mathrm{s}^{-1}$; энергия активации захвата на первый тип ловушек $E_{r_1} = 0 \, \text{eV}$, на второй тип ловушек $E_{r_2} = 2.0 \,\mathrm{eV};$ предэкспонента константы скорости высвобождения из первого типа ловушек $b_1 = 2.0 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, из второго типа ловушек $b_2 = 5.0 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$; энергия активации выхода из первого типа ловушек $E_{b_1} = 2.4 \, \text{eV}$, из второго типа ловушек $E_{b_2} = 4.1 \,\mathrm{eV}.$

Надо отметить, что в подавляющем большинстве работ, посвященных моделированию процессов взаимодействия ионов водорода с графитом, указывается на необходимость введения в рассмотрение захвата водорода на ловушки, локализованные в толще графита. Приводимые значения энергии связи водорода в ловушках имеют значительный разброс от 0.5 до 4.5 eV [1-3,5,7-11,26-31].

Вопрос о природе ловушек и конкретных механизмах процессов сорбции и десорбции до сих пор остается открытым. Можно предположить, что наиболее вероятными местами сорбции водорода являются оборванные связи углеродных атомов в плоскостях (1010) и (1120). Такие дефекты, как линейные дислокации, которые представляют собой оборванные границы графитовых слоев, вполне могут образовываться внутри графита в процессе его изготовления из-за наползания одного растущего слоя на другой при пиролизе. По данным работы [32], энергия связи С-Н на плоскости (1010) графита больше энергии связи на плоскости (1120) на 0.8 eV. Таким образом, разница энергии связи в пересчете на молекулу на различных плоскостях границы графитового слоя составит 1.6 eV. Эта величина более чем удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными выше.

Мы полагаем, что захват водорода на первый и второй тип ловушек может быть отнесен к образованию С-Н связи с атомами углерода, расположенными на краевых дислокациях в объеме графита в плоскостях (1120) и (1010) соответственно. Транспорт водорода в процессе сорбции осуществляется в виде атомов и обеспечивает насыщение оборванных связей краевых дислокаций до максимального уровня. При термодесорбции водород, покидающий ловушки, мигрирует вдоль графитовых слоев в виде молекул до тех пор, пока не достигнет границы кристаллита и сможет покинуть образец по сети пор, границам зерен или другим макродефектам.

Следует отметить, что выше приведена лишь одна из возможных физических интерпретаций математической модели. Метод термодесорбционной спектрометрии в принципе не может дать однозначного ответа на вопрос о местах локализации и физической природе ловушек. Процессы сорбции и десорбции в слоистых структурах типа графита имеют весьма своеобразный характер. В частности, в таких материалах возможно накопление значительных количеств чужеродных атомов и молекул в

Заключение Исследование взаимодействия потока атомов водорода с ПГ, КПГ и техническим графитом РГТ показало, что характер сорбционно-десорбционных процессов практиче-

водородом.

ски не зависит от типа графита и определяется процессами в объеме образца. Характерные особенности процесса выделения водорода при нагревании образца могут быть описаны в рамках математической модели, включающей диффузию с обратимым захватом на ловушки двух типов. Предложена физическая интерпретация математической модели, согласно которой ловушки представляют собой оборванные связи краевых дислокаций в плоскостях $(11\bar{2}0)$ и $(10\bar{1}0)$, диффузия атомов происходит как вдоль, так и поперек слоев графита, а диффузия молекул осуществляется только в межплоскостных зазорах.

промежутках между слоями графита [33]. К сожалению,

процессы интеркаляции в системе водород-графит до

сих пор почти не исследованы. Вместе с тем можно

предположить, что атомы водорода, попадая под первый

слой графита, рекомбинируют в молекулы и оказываются

как бы "запертыми" в межплоскостных промежутках.

В этом случае процесс высвобождения требует либо

диссоциации молекулы, либо значительной деформации

или даже локальных разрушений графитовой плоскости,

что и проявляется в виде энергии активании десорбнии. Для подтверждения реальности подобных предположе-

ний необходимо исследование изменений структуры по-

верхности графита при его взаимодействии с атомарным

Список литературы

- [1] Moller W. // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 162-164. P. 138-150.
- [2] Wilson K.L., Hsu W.L. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 145-147. P. 121-130.
- [3] Causey R.A. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 145-147. P. 151-161.
- [4]Fischer P.G., Hecker R., Rohrig H.D., Stover D. // J. Nucl. Mater. 1977. Vol. 64. P. 281-288.
- [5] Nakayama K., Fukuda S., Hino T., Yamashina T. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 145-147. P. 301-304.
- [6] Wampler W.R., Magee C.W. // J. Nucl. Mater. 1981. Vol. 103-104. P. 509-512.
- [7] Hansali G., Biberian J.P., Bienfait M. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 171. P. 395–398.
- Phyllipps V., Vietzke E., Erdweg M., Flaskamp K. // J. Nucl. Mater. 1987. Vol. 145-147. P. 292-296.
- Fukuda S., Hino T., Yamashina T. // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 162-164. P. 997-1003.
- [10] Brice D.K. // Nucl. Instr. Meth. 1990. Vol. B44. P. 302-312.
- [11] Causev R.A., Blaskes M.I., Wilson K.L. // J. Vac. Sci. Technol. 1986. Vol. A4. P. 1189-1192.
- [12] Federici D., Wu C.H. // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 186. P. 131-152
- [13] Stangeby P.C., Ausiello O., Haasz A.A., Doyle B.L. // J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 122-123. P. 1592-1597.

- [14] Hucks P, Flaskamp K., Vietzke E. // J. Nucl. Mater. 1980. Vol. 93–94. P. 558–563.
- [15] Davis J.W., Haasz A.A., Stangeby P.C. // J. Nucl. Mater. 1988. Vol. 155–157. P. 234–240.
- [16] Youle I.S., Haasz A.A. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 182. P. 107– 112.
- [17] Tanabe T, Watanabe Y. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 179–181.
 P. 231–234.
- Balooch M., Olander D.R. // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63.
 P. 4772–4786.
- [19] Zakharov A.P. Final Report on the Contract N 7/4 between NTC "Sintes" St. Petersburg, Russia and Fusion Centre; Moskow, 1995.
- [20] Смит Дж., Файт У. Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Мир, 1965. С. 194.
- [21] Denisov E., Kompaniets T., Kurdyumov A., Mazaev S. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 1218–1222.
- [22] Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. С. 362.
- [23] Scherzer B.M.U., Wang J., Moller W. // Nucl. Instr. Meth. 1990. Vol. B45. P. 54–56.
- [24] Denisov E.A., Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A., Mazaev S.N. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 212–215. P. 1448–1451.
- [25] Denisov E., Kompaniets T., Kurdyumov A., Mazaev S. // Plasma Devices and Oper. 1998. Vol. 6. P. 265–269.
- [26] Hoinkis E. // J. Nucl. Mater. 1991. Vol. 182. P. 93-106.
- [27] Wampler W.R., Doyle B.L., Causey R.A., Wilson K. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 176–177. P. 983–987.
- [28] Redmond J., Walker P.L. // J. Chem. Phys. 1960. Vol. 64. P. 1093–1099.
- [29] Захаров А.П. Процессы накопления и реэмиссии изотопов водорода в углеродных материалах при взаимодействии с ионными и плазменными потоками (отчет). М.: ИФХ РАН, 1991.
- [30] Kanashenko S.L., Gorodetsky A.E., Chernikov V.N. et al. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 1207–1212.
- [31] Chernikov V.N., Gorodetsky A.E., Kanashenko S.N. et al. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 217. P. 250–257.
- [32] Chen J.P., Yang R.T. // Surf. Sci. 1989. Vol. 216. P. 481-488.
- [33] Solin S.A., Zabel H. // Adv. Phys. 1988. Vol. 37. P. 87-254.