

## УДЕРЖАНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В РАДИАЦИОННО-ПОВРЕЖДЕННОМ ВОЛЬФРАМЕ

*В. Х. Алимов*

НИЯУ МИФИ, Москва

Институт физической химии и электрохимии

им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

*vkahome@mail.ru*

В настоящее время вольфрам рассматривается в качестве приоритетного материала для защиты дивертора и первой стенки будущих термоядерных установок. При горении термоядерной плазмы вольфрам будет подвергаться воздействию интенсивных потоков ускоренных частиц дейтерия, трития, гелия, а также нейтронов с энергией 14 МэВ, возникающих в процессе реакции термоядерного синтеза. Облучение нейтронами создает в решетке вольфрама радиационно-индуцированные повреждения, а именно смещения атомов, приводящие к формированию дефектов, способных захватывать и удерживать изотопы водорода. В настоящем обзоре представлены данные о накоплении изотопов водорода (на примере дейтерия) в радиационно-поврежденном вольфраме, полученные за последнее десятилетие.

Уменьшение содержания трития в материалах термоядерных реакторов является на сегодняшний день одним из основных требований к материалам, контактирующим с термоядерной плазмой [1, 2]. Благодаря своим физическим свойствам, таким как незначительный коэффициент физического распыления и высокая температура плавления, вольфрам (W) рассматривается в качестве приоритетного материала плазмоконтрактирующих элементов будущих термоядерных реакторов. При горении термоядерной плазмы эти вольфрамовые элементы будут подвергаться воздействию интенсивных потоков ускоренных частиц дейтерия (D), трития (T), гелия (He), а также нейтронов ( $n$ ) с энергией 14 МэВ, возникающих в процессе реакции D–T синтеза.

Становится очевидным, что исследование накопления изотопов водорода в вольфрамовых материалах при синергетическом воздействии энергетических частиц изотопов водорода и гелия совместно с термоядерными нейтронами представляет особенный интерес для оценки содержания радиоактивного трития в элементах реактора и расчета дейтериево-тритиевого рециклинга. Известно, что облучение нейтронами создает в решетке вольфрама радиационно-индуцированные повреждения, а именно смещения атомов, приводящие к формированию дефектов, способных захватывать и удерживать изотопы водорода. Такими дефектами являются вакансии и вакансионные кластеры, а также дефекты дислокационного типа [3, 4]. Кроме того, облучение вольфрама термоядерными нейтронами приводит к трансмутационным эффектам – появлению радиоактивных изотопов вольфрама и рения. Появление рения в вольфрамовой матрице меняет механические свойства вольфрама и влияет на

накопление изотопов водорода при воздействии водородной плазмы с высоким значением потока ионов (свыше  $10^{21}$  ионов/ $m^2c$ ) [5].

Отметим, что для вольфрамовых элементов дивертора реактора ИТЭР расчетный уровень нейтронно-индуцированных повреждений, достигаемых за весь срок эксплуатации, составляет около 0,7 смещений на атом (сна) [4], при этом расчет производился для быстрых нейтронов с энергиями свыше 0,1 МэВ, эффективной дозы  $1,8 \times 10^{25}$  н/ $m^2$ , достигаемой за время  $\sim 2 \times 10^7$  с, и с использованием величины пороговой энергией смещения  $E_d = 38$  эВ. Для реактора ДЕМО скорость наработки повреждений в вольфрамовой облицовке первой стенки уже оценивается в 20–40 сна за один эксплуатационный год [6].

Следует отметить, что в настоящее время при расчетах уровня повреждений в вольфраме используется величина  $E_d = 90$  эВ, как наиболее корректная [7, 8]. Неопределенность в определении величины  $E_d$  влияет только на количество рассчитываемых смещений на атом, но не на распределение повреждений по глубине материала.

Наилучшим способом исследовать влияние нейтронно-индуцированных дефектов на накопление изотопов водорода в вольфрамовых материалах было бы использование источника термоядерных нейтронов для облучения исследуемого материала, однако в настоящее время такого источника не существует. Другой возможностью генерирования нейтронно-индуцированных дефектов является использование быстрых нейтронов с энергией свыше 0,1 МэВ, генерируемых в ядерных реакторах деления [9, 10], однако, вследствие невысокой скорости радиационного повреждения и наведения радиоактивности образцов, такая возможность представляется трудновыполнимой.

Одним из способов исследования влияния радиационно-индуцированных дефектов на накопление водорода в вольфраме является генерация каскадов смещений при облучении ионами H, Si, Fe, W с энергиями от сотен кэВ до 20 МэВ. Было показано, что эти ионно-индуцированные дефекты значительно увеличивают содержание дейтерия, вводимого в радиационно-поврежденный вольфрам при последующем ионном или плазменном облучении, а также при выдержке в атмосфере газообразного дейтерия [11–22]. Стоит отметить, что структура радиационных дефектов, генерируемых тяжелыми ионами с энергией в несколько МэВ, схожа со структурой нейтронно-индуцированных дефектов [23]. Как для облучения термоядерными нейтронами, так и для облучения ионами вольфрама с энергией 20 МэВ/W, энергетическое распределение первичных смещенных атомов имеет максимум при высоких энергиях, и при этом создаются плотные каскады соударений [24]. Однако необходимо отметить, что дефекты, создаваемые тяжелыми ионами, концентрируются в узком подповерхностном слое, тогда как налетающие нейтроны генерируют дефекты практически по всей толщине материала.

### *1. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от уровня повреждения*

Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения,  $C_D^{\text{damage}}$ , от уровня повреждения (выраженно-

го в смещениях на атом) изучалась в ряде работ [12, 13, 15, 20–22]. В вольфраме, предварительно облученном (или, другими словами, поврежденном) при 300 К ионами Si с энергией 12 МэВ/Si и затем облученном при 473 и 773 К низкоэнергетической (т. е., с энергией ионов ниже энергии, требуемой для генерации радиационных дефектов<sup>1</sup>) дейтериевой плазмой с высоким значением потока ионов, увеличение концентрации  $^{damage}C_D$  наблюдалось при увеличении уровня повреждений от 0,006 до 0,6 сна в пике повреждения<sup>2</sup> [12] (в этой работе уровень повреждений рассчитывался с использованием величины  $E_d = 40$  эВ). В вольфраме, поврежденном при 300 К ионами W с энергиями в интервале от 5,5 до 20 МэВ/W и затем облученном при 470–480 К низкоэнергетическими ( $\leq 200$  эВ/D) ионами дейтерия, концентрация  $^{damage}C_D$  достигает насыщения при уровнях повреждения 0,4–0,5 сна, рассчитанных при  $E_d = 68$  эВ [13],  $E_d = 90$  эВ [15] и  $E_d = 40$  эВ [20]. Используя вольфрам, поврежденный при 300 К ионами H с энергией 300 кэВ/H и облученный при 473 К ионами дейтерия с энергией 1 кэВ/D, Уеда с соавторами [22] показал, что концентрация  $^{damage}C_D$  возрастает линейно с увеличением уровня повреждения до 0,2 сна ( $E_d = 40$  эВ), после чего вплоть до 1 сна концентрация дейтерия в зоне повреждения демонстрирует незначительный рост.

Необходимо отметить, что облучение вольфрама, не содержащего радиационно-индуцированные дефекты, дейтериевой плазмой с высокой плотностью потока ионов (свыше  $10^{21}$  D/m<sup>2</sup>с) создает напряженно-индуцированные дефекты на глубинах до нескольких микрон [25]. В вольфраме, облученном дейтериевой плазмой, глубина накопления дейтерия, равная нескольким мкм, значительно больше глубины внедрения ионов (несколько нанометров). Концентрация дейтерия на глубинах в несколько мкм достигает сравнительно больших значений, равных 0,01–0,1 % ат., в зависимости от температуры облучения [25, 26]. Механизм пластической деформации, возникающей вследствие перенасыщения приповерхностного слоя атомами изотопа водорода [27], предложен для объяснения модификации подповерхностной структуры и формирования дефектов, захватывающих дейтерий [27, 28]. Возникающее при водородном перенасыщении сжимающее напряжение снимается пластической деформацией. Эта деформация генерирует дефекты вакансионного типа и дислокации [27]. При длительном облучении дейтериевой плазмой дефекты вакансионного типа в зависимости от температуры облучения становятся зародышами трещин и/или газонаполненных полостей. Как показано на примере рекристаллизованного вольфрама [25], при температуре облучения выше температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние (при 370–470 К, в зависимости ориентации кристаллов [29]) мобильность дислокаций увеличи-

---

<sup>1</sup>Пороговая энергия смещения вольфрама,  $E_d$ , зависит от кристаллографического направления, и минимальная величина  $E_d = 68$  eV существует для ориентации  $\langle 100 \rangle$  [8]. Основываясь на минимальной пороговой энергии смещения, минимальная энергия ионов дейтерия, необходимая для генерации радиационных дефектов, составляет около 1600 эВ/D.

<sup>2</sup>Далее в тексте величина уровня повреждения будет указываться в пике смещения.

вается и напряжение может сниматься за счет перемещения дислокаций вдоль кристаллографических плоскостей во всем кристаллите. Эти процессы могут приводить к образованию полостей на границах зерен, расположенных на глубине до нескольких десятков микрометров.

Однако при температурах, близких к комнатной, т. е. при температурах менее температуры перехода из хрупкого в пластичное состояние, напряжение приводит к формированию трещин внутри зерна [25]. Подобные явления наблюдаются в поликристаллическом механически деформированном и горячекатаном вольфрамовых материалах [30].

Возвращаясь к радиационно-поврежденному вольфраму, отметим, что определение величины уровня повреждения, при которой концентрация изотопа водорода достигает максимального значения при фиксированной температуре введения этого изотопа в радиационно-поврежденный вольфрам, и энергий связи водорода с радиационно-индуцированными дефектами необходимо для понимания влияния нейтронного облучения на уровень накопления трития в облицовке дивертора термоядерного реактора. Результаты систематического исследования зависимости концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения, от уровня повреждения (т. е., от величины смещений на атом) представлены в работах [18, 21]. Образцы вольфрама облучались при 300 К ионами W с энергией 4,8 и 20 МэВ до уровней повреждения от 0,022 до 50 сна, затем в эти образцы вводился дейтерий при повышенных температурах. Важно понимать, что для исследования накопления дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме необходимо использовать такие методы введения дейтерия, которые не приводят к генерации дополнительных дефектов. Обычно для этого радиационно-поврежденный вольфрам облучается дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (около  $2 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>с, при этом потоке напряженно-индуцированные дефекты не создаются), или выдерживается в атмосфере дейтерия при повышенных температурах. В работе [18], кроме выдержки радиационно-поврежденного вольфрама в атмосфере дейтерия при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течение 10 часов, использовался метод облучения 50-микронной вольфрамовой горячекатаной фольги дейтериевой плазмой при температуре 550 К с высокой плотностью потока ионов ( $\sim 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>с); но при этом ионами W с энергией 20 МэВ повреждалась одна сторона фольги, а дейтериевой плазмой облучалась противоположная сторона. Глубина формирования напряженно-индуцированных дефектов в горячекатаной фольге не превышала десяти микрон [31], поэтому зона радиационно-индуцированного повреждения не претерпевала каких-либо структурных изменений во время плазменного облучения. Доза ионов дейтерия при плазменном облучении в течение 500 минут составляла  $3 \times 10^{26}$  D/m<sup>2</sup>, и диффундирующий при 550 К дейтерий достигал зоны радиационного повреждения и захватывался на дефектах.

Профили распределения дейтерия в радиационно-поврежденных вольфрамовых образцах как после выдержки в атмосфере дейтерия, так и после плазменного облучения определялись методом ядерной реакции  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ . Для измерения концентрации атомов D до глубины 7 мкм, энергия анализирующих ионов  $^3\text{He}$  варьировалась от 0,69 до 4,0 МэВ. С помощью программы

SIMNRA [32] полученная зависимость выхода протонов от энергии анализирующих ионов  $^3\text{He}$  трансформировалась в профиль распределения дейтерия по глубине образца [33].

Как следует из результатов, полученных в работах [18, 21] (рис. 1 и 2), при увеличении уровня повреждения от 0,022 до 0,1 сна концентрация дейтерия, захваченного радиационно-индуцированными дефектами, возрастает

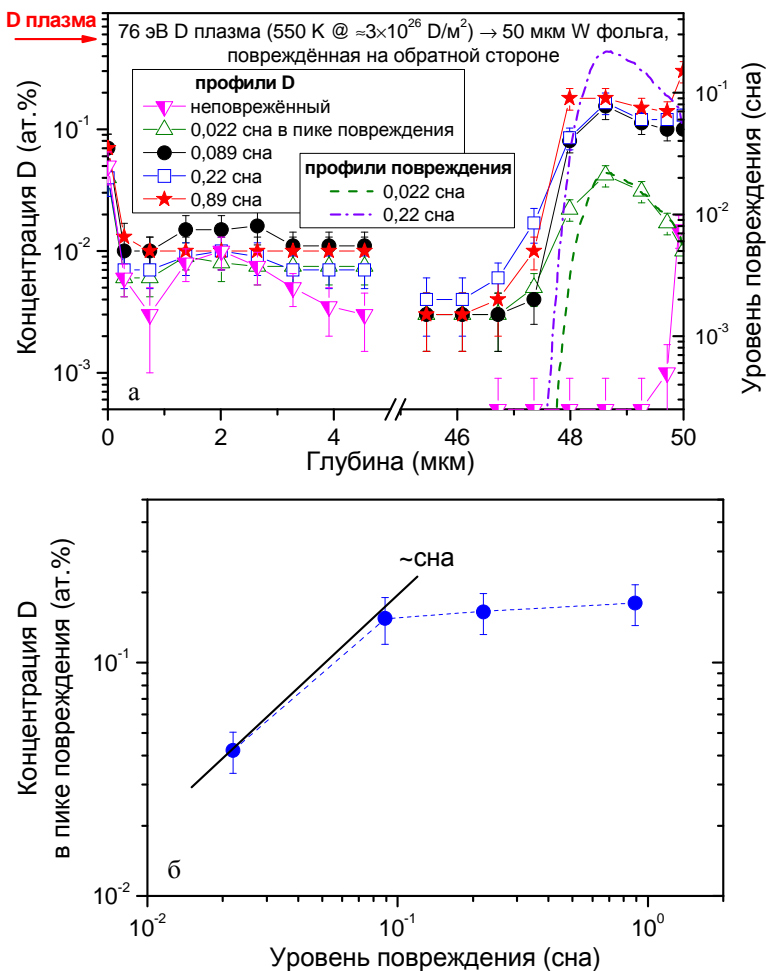


Рис. 1. а – профили распределения дейтерия, захваченного в поликристаллической вольфрамовой фольге толщиной 50 мкм, неповрежденной и поврежденной с обратной стороны облучением ионами W с энергией 20 МэВ/W при 300 К до различных уровней повреждения, после последующего воздействия на лицевую сторону низкоэнергетической (76 эВ/ион) дейтериевой плазмой при 550 К до дозы облучения  $3 \times 10^{26}$  D/m<sup>2</sup>. Профили повреждения, рассчитанные с помощью программы SRIM 2008.03 [34] с использованием пороговой энергии смещения  $E_d = 90$  эВ [7]; показаны с использованием правой ординаты; б – зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения при 550 К, от уровня повреждения.

Данные, показанные на рисунке, взяты из работы [18]

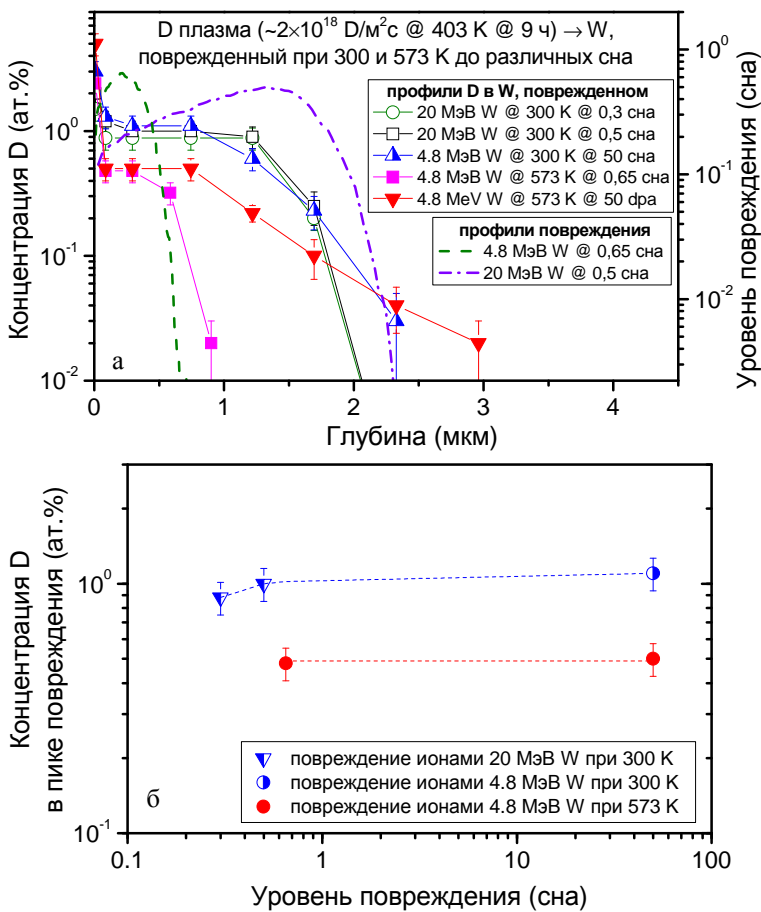


Рис. 2. а – профили распределения дейтерия, захваченного в поликристаллическом вольфраме, поврежденном облучением ионами W с энергией 4,8 и 20 МэВ/W при 300 и 573 K до различных уровней повреждения, после последующего воздействия низкоэнергетической ( $\leq 380$  эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значением потока ионов ( $\sim 2 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>с) при 403 K в течение 9 часов. Профили повреждения показаны с использованием правой ординаты; б – зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения при 403 K, от уровня повреждения. Данные, показанные на рисунке, взяты из работ [18, 21]

практически пропорционально величине уровня повреждения; тогда как при увеличении уровня повреждения от 0,1 до 50 сна концентрация захваченного дейтерия возрастает незначительно. Таким образом, можно сделать вывод о том, что концентрация дефектов, индуцированных облучением ионами W с энергией от нескольких до десятков МэВ и способных захватывать изотопы водорода, практически достигает максимального значения при уровне повреждения около 0,1 сна.

Следует отметить, что радиационно-индуцированные дефекты, создаваемые ионами W, являются сильными насыщаемыми ловушками, т. е., эти дефекты захватывают все атомы дейтерия, находящиеся в решетке металла на

неком критическом расстоянии от ловушки, но при этом дефекты могут захватывать лишь ограниченное количество дейтерия. Лишь после заполнения ближайших дефектов дейтерий может диффундировать к следующим ловушкам. Действительно, представленные на рис. 3 профили распределения дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме после облучения при температуре 403 К D плазмой с невысоким значением потока ионов ( $\sim 2 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>c) в течение 3 и 12 часов указывают на перемещение фронта захваченного ловушками дейтерия от поверхности вглубь зоны повреждения. Таким образом, платообразная форма распределения дейтерия в зоне радиационно-индуцированного повреждения свидетельствует о захвате дейтерия до стационарной концентрации, максимально возможной при данной температуре.

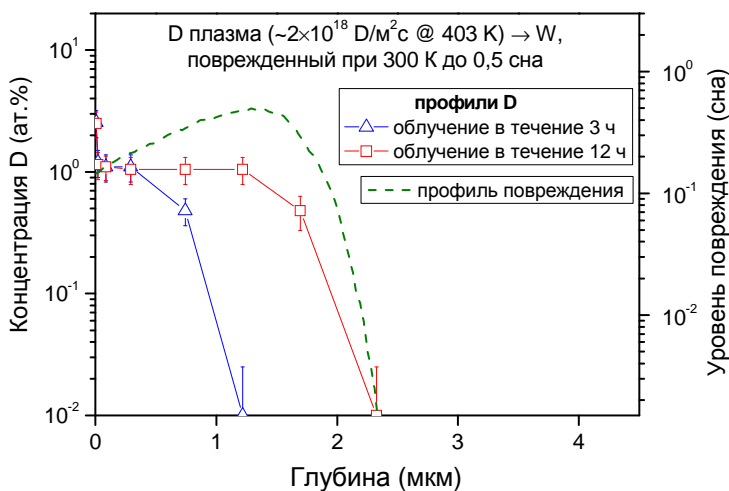


Рис. 3. Профили распределения дейтерия в поликристаллическом вольфраме, поврежденном при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ/W до 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической ( $\leq 380$  эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значением потока ионов ( $\sim 2 \times 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>c) при 403 К в течение 3 и 12 часов. Данные, показанные на рисунке, взяты из работы [18]

## 2. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от температуры внедрения дейтерия

При повышенных температурах, достаточных для активации процесса высвобождения изотопов водорода из радиационно-индуцированных дефектов, устанавливается равновесие между процессами захвата водорода в радиационно-индуцированных ловушках и высвобождения из них. При этом доля ловушек, занятых водородом,  $\theta_i$ , при температуре  $T$ , определяется следующим уравнением [35]:

$$\theta_i / (1 - \theta_i) = \theta_L \exp(E_{bin} / k T), \quad (1)$$

где  $\theta_L$  – доля междоузлий, занятых водородом,  $E_{bin}$  – энергия связи водорода с дефектом (разница энтальпий для атома водорода в растворенном состоянии и

находящегося в ловушке),  $k$  – постоянная Больцмана. Отметим, что величина  $\theta_L$  меняется с изменением концентрации водорода в растворенном состоянии,  $C_{SS}$ , поскольку концентрация растворенного водорода пропорциональна величине  $\theta_L$ :

$$C_{SS} = C_L \theta_L, \quad (2)$$

где  $C_L$  – концентрация междоузельных позиций.

В процессе облучения мишени водородной плазмой величина  $C_{SS}$  определяется балансом между потоком внедряющихся атомов водорода  $\alpha\phi_{in}$  и потоком реэмитирующего водорода  $\phi_r$  ( $\alpha$  – коэффициент внедрения энергетических частиц водорода в мишень,  $\phi_{in}$  – поток энергетических частиц водорода, падающих на мишень). В первом приближении можно считать, что при достижении равновесия потоки внедряющегося и реэмитирующего водорода практически равны:

$$\alpha \phi_{in} \cong \phi_r = 2\sigma k_r C_{SS-s}^2, \quad (3)$$

где  $C_{SS-s}$  – концентрация растворенного водорода непосредственно под поверхностью,  $\sigma$  – фактор шероховатости поверхности (отношение реальной площади поверхности к геометрической площади) [36],  $k_r$  – коэффициент поверхностной рекомбинации водорода. Следовательно,

$$C_{SS-s} \cong (\alpha \phi_{in}/2\sigma k_r)^{1/2}. \quad (4)$$

Отметим, что величина  $C_{SS-s}$  уменьшается по мере возрастания степени шероховатости поверхности,  $\sigma$ .

Добавим, что в случае выдержки вольфрама в атмосфере газообразного водорода, концентрация  $C_{SS}$  определяется законом Сиверта:

$$C_{SS} = k_0 \exp(-E_s/kT) P^{1/2}, \quad (5)$$

где  $k_0$  – константа растворимости,  $E_s$  – теплота растворения,  $P$  – давление газообразного водорода.

Эти уравнения показывают, что при повышенных температурах стационарная, достигшая своего максимального значения концентрация водорода, захваченного на радиационно-индуцированных дефектах, пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии.

Имеющиеся экспериментальные данные о стационарной концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения, в зависимости от температуры внедрения дейтерия представлены на рис. 4.



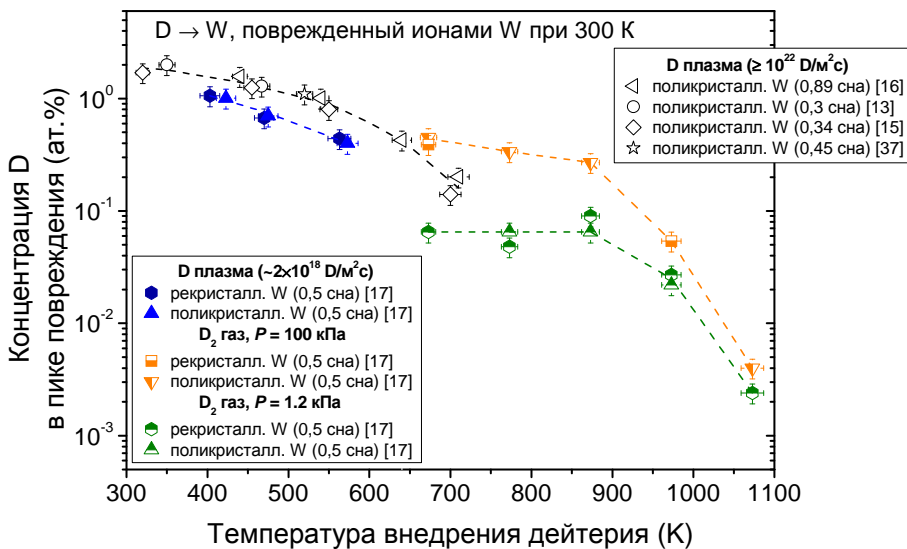


Рис. 4. Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, предварительно облученного при 300 К ионами вольфрама с энергиями от 5,5 до 20 МэВ/ион и затем (i) облученного низкоэнергетической ( $\leq 380$  эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким ( $\sim 2 \cdot 10^{18}$  D/m<sup>2</sup>c) и высоким ( $\geq 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>c) значениями потока ионов и (ii) выдержанного в атмосфере D<sub>2</sub> при давлениях 1,2 и 100 кПа, в зависимости от температуры внедрения дейтерия. Данные взяты из работ [13, 15–17, 37]

Рассмотрение представленных результатов дает основание сделать следующие выводы:

(i) Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационного повреждения,  $^{damage}C_D$ , не зависит от микроструктуры исходного плотного вольфрамового материала (сравнение концентрации дейтерия в поврежденных поликристаллическом и рекристаллизованном вольфрамовых материалах). Данные о накоплении изотопов водорода в радиационно-поврежденных пористых вольфрамовых покрытиях, нанесенных методом плазменного напыления, отсутствуют.

(ii) стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  уменьшается с увеличением температуры внедрения дейтерия.

(iii) В случае облучения дейтериевой плазмой при температурах вольфрама до 550 К, стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  увеличивается незначительно (в 2–3 раза) при возрастании потока ионов примерно на четыре порядка (с  $\sim 2 \cdot 10^{18}$  до  $\sim 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>c).

(iv) В случае выдержки в атмосфере дейтерия при температурах 673–873 К, стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  пропорциональна квадратному корню от давления газа, т. е. пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии.

### 3. Зависимость концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от (i) температуры генерации радиационных дефектов и (ii) температуры пост-радиационного отжига

Изменение стационарной концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, от температуры, при которой этот материал подвергался облучению ионами W с энергией 13 и 20 МэВ/В, было показано в работе [38] (рис. 5). Вольфрамовый образец размером  $10 \times 10$  м<sup>2</sup> и толщиной около 1 мм помещался на специальный держатель, охлаждаемый проточной водой или нагреваемый керамическим нагревателем в зависимости от требуемой температуры. Температура образца во время облучения ионами вольфрама измерялась термопарой, плотно прижатой к обратной стороне образца.

Несмотря на то, что дейтерий внедрялся в поврежденный вольфрам в процессе выдержки в атмосфере D<sub>2</sub> при давлении 100 кПа и температуре 673 К в течение 10 часов, а время повреждения МэВ-ными ионами W не превышало 1 часа, концентрация дейтерия, захваченного дефектами, созданными облучением ионами W при температурах ниже 673 К, демонстрирует спадающую зависимость от температуры повреждения (рис. 5). Таким образом, можно предположить, что концентрация дефектов, ответственных за удержание изотопов водорода, определяется, главным образом, температурой во время облучения МэВ-ными ионами W, а не температурой пост-радиационного отжига при 673 К при выдержке в атмосфере D<sub>2</sub>.

Изменение стационарной концентрации дейтерия, захваченного дефектами, созданными облучением при 300 К ионами вольфрама с энергией 20 МэВ/В, в зависимости от температуры пост-радиационного отжига было исследовано в работах [21, 39].

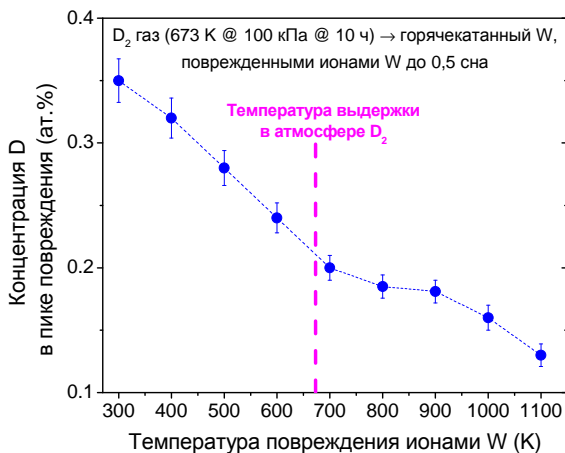


Рис. 5. Концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения горячекатаного вольфрама, предварительно облученного при различных температурах ионами W с энергиями 13 и 20 МэВ/В до 0,5 сна и затем выдержанного в атмосфере D<sub>2</sub> при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течение 10 часов, в зависимости от температуры повреждения ионами W. Данные взяты из работы [38]

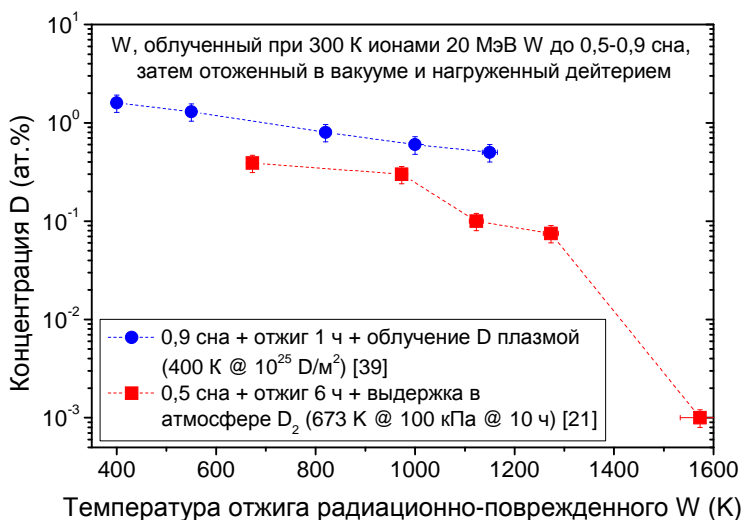


Рис. 6. Концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, предварительно облученного при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ/W до 0,5 и 0,9 сна и отоженного в вакууме в течение 1 и 6 часов, после чего (i) выдержанного в атмосфере D<sub>2</sub> при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течение 10 часов [21] и (ii) облученного при 400 К низкоэнергетической (~15 эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысоким значением потока ионов ( $\sim 5 \times 10^{19}$  D/м<sup>2</sup>с) [39], в зависимости от температуры повреждения ионами W

Анализ представленных на рис. 6 результатов позволяет сделать вывод о том, что концентрация дефектов, создаваемых в вольфраме при облучении МэВ-ными тяжелыми ионами, уменьшается незначительно (в 3–4 раза) при увеличении температуры пост-радиационного отжига от 400 до 1273 К. Заметное уменьшение концентрации дефектов наблюдается при температуре отжига 1573 К.

#### 4. Накопление дейтерия в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама при облучении дейтериевой плазмой с примесью гелия

Температурная зависимость содержания дейтерия в радиационно-поврежденном вольфраме при облучении гелий-дейтериевой плазмой была детально исследована в работе [16]. Вольфрамовые образцы были облучены при комнатной температуре ионами W с энергией 20 МэВ до дозы  $1,4 \times 10^{18}$  W/м<sup>2</sup>. В результате этого приповерхностный слой образцов был радиационно-поврежден до 0,89 сна в пике профиля повреждения, находящемся на глубине 1,35 мкм.

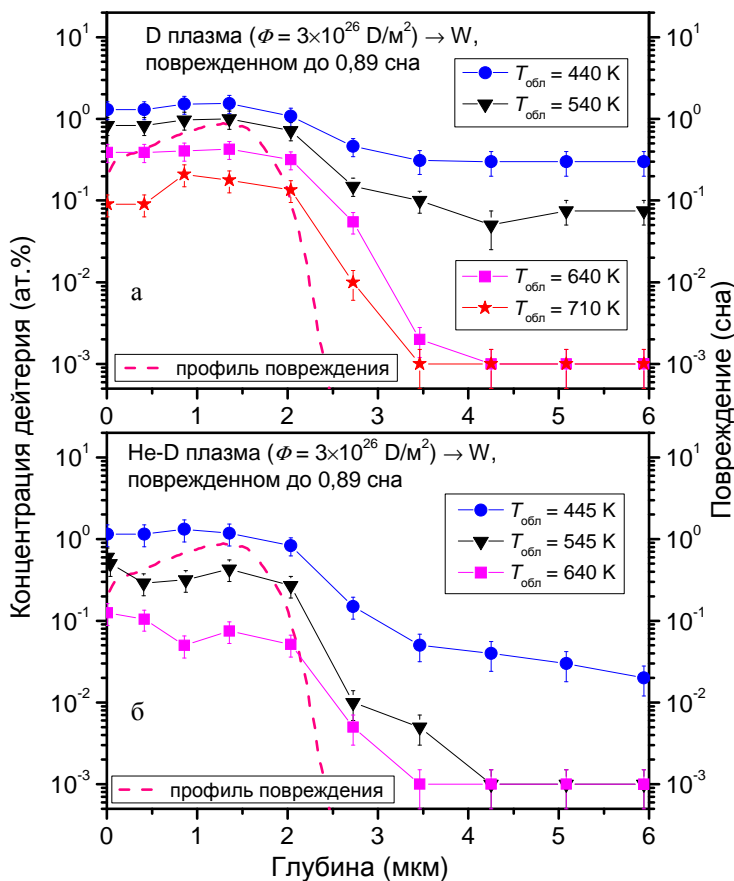


Рис. 7. Профили распределения дейтерия, захваченного в радиационно-поврежденном вольфраме после облучения 76 эВ D плазмой (а) и 76 эВ He(10 %)-D плазмой (б) до дозы ионов  $3 \times 10^{26} \text{ D/m}^2$  при различных температурах (рисунок взят из работы [16]). На панелях показан также профиль распределения радиационно-индуцированного повреждения, рассчитанный с помощью программы SRIM 2008.03 [34]

Образцы поврежденного вольфрама облучались как дейтериевой плазмой, состоящей из ионов  $\text{D}_2^+$  (около 70 %) и  $\text{D}^+$  (около 30 %), так и гелиево-дейтериевой плазмой, состоящей из ионов  $\text{D}_2^+$  (около 65 %),  $\text{D}^+$  (около 25 %), и  $\text{He}^+$  (около 10 %) [16]. Потенциал смещения, прикладываемый к вольфрамовому образцу, составлял -80 В, и при потенциале плазмы около -4 В энергия ионов составляла около 76 эВ.

Было показано, что генерация радиационно-индуцированных дефектов в вольфраме и последующее облучение как D плазмой, так и He(10 %)-D плазмой, значительно увеличивает концентрацию дейтерия на глубине до 2 мкм (т. е. в зоне радиационно-индуцированного повреждения) (рис. 7).

Следует отметить, что высокая концентрация дейтерия за зоной радиационно-индуцированного повреждения при температурах 440 и 540 К в случае

облучения D плазмой и при температуре 445 К в случае облучения He(10 %)-D плазмой объясняется формированием напряженно-индуцированных дефектов на глубинах в несколько микрометров вследствие пластической деформации, вызываемой высокой концентрацией дейтерия, достигаемой в тонком приповерхностном слое во время облучения дейтериевой плазмой [27, 28]. С повышением температуры облучения устанавливаемая концентрация дейтерия уменьшается вследствие увеличения диффузионного оттока, и вероятность формирования напряженно-индуцированных дефектов падает.

Концентрация дейтерия на глубине пика повреждения,  $^{damage}C_D$ , в радиационно-поврежденном механически-деформированном вольфраме, облученном чистой D плазмой и смешанной He-D плазмой при различных температурах, показана на рис. 8, скомпилированном из работы [16]. После облучения чистой D плазмой при температурах свыше 450 К, величина  $^{поврежд}C_D$  всегда выше, чем после облучения смешанной He-D плазмой. С увеличением температуры величина  $^{damage}C_D$  уменьшается как в случае облучения чистой D плазмой, так и в случае облучения He-D плазмой.

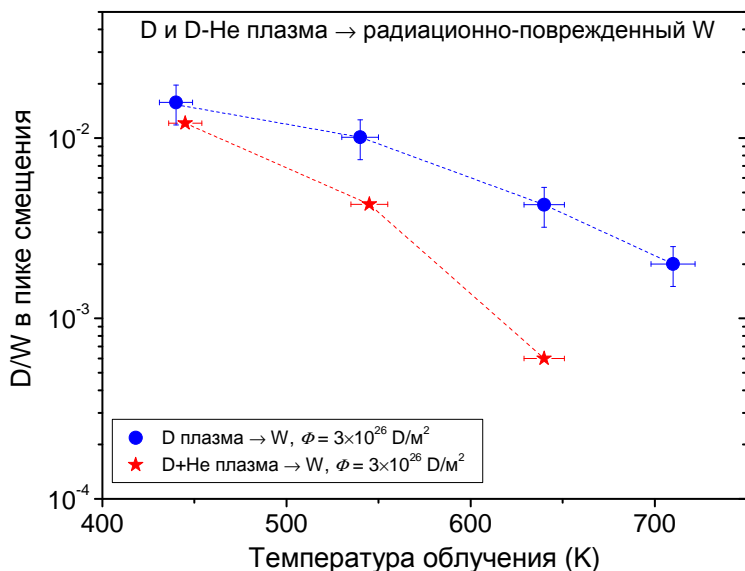


Рис. 8. Концентрация дейтерия (в единицах атомного отношения  $D/W$ ) на глубине пика повреждения в радиационно-поврежденном вольфраме, облученном чистой D плазмой и He(10 %)-D плазмой, в зависимости от температуры облучения. Рисунок взят из работы [16]

Как было сказано выше, одним из возможных механизмов, объясняющим это явление, является формирование гелиевых наноразмерных пузырьков в приповерхностном слое [40]. Формирование открытой (соединенной с поверхностью) гелиевой пористости приводит к увеличению потока реэмитирующего (выделяющего обратно в вакуум в процессе ионной имплантации) дейтерия, тогда как поля напряжения, образующиеся вокруг несвязанных пузырьков, являются барьером для дейтерия, диффундирующего в объем материала

[41]. Эти процессы приводят к уменьшению концентрации дейтерия в растворенном состоянии и, вследствие этого, к уменьшению стационарной концентрации дейтерия в зоне радиационных повреждений [21]. Предполагается, что вероятность формирования открытой пористости увеличивается с возрастанием температуры одновременного облучения ионами дейтерия и гелия.

Вторым возможным механизмом является уменьшение концентрации вакансий вследствие роста гелиевых пузырьков и эмиссии междоузлий и дислокационных петель [42, 43]. При этом предполагается возможность взаимодействия вакансий с междоузельными атомами, что приводит к уменьшению ловушек, способных захватывать дейтерий. Для проверки эффективности данного механизма были проведены эксперименты, описанные в работе [44].

Образцы вольфрама, предварительно облученные при 300 К ионами W с энергией 20 МэВ до уровня смещений в пике 0,5 сна, облучались затем ионами гелия с энергией 1 кэВ при температурах 473, 623 и 823 К до доз облучения в интервале  $(3,7-5) \times 10^{22}$  He/м<sup>2</sup>. Затем эти образцы выдерживались в атмосфере дейтерия при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течении 10 часов. Профили распределения захваченного на радиационных дефектах дейтерия измерялись методом ядерных реакций  $D(^3\text{He}, p)^4\text{He}$ , как было указано выше.

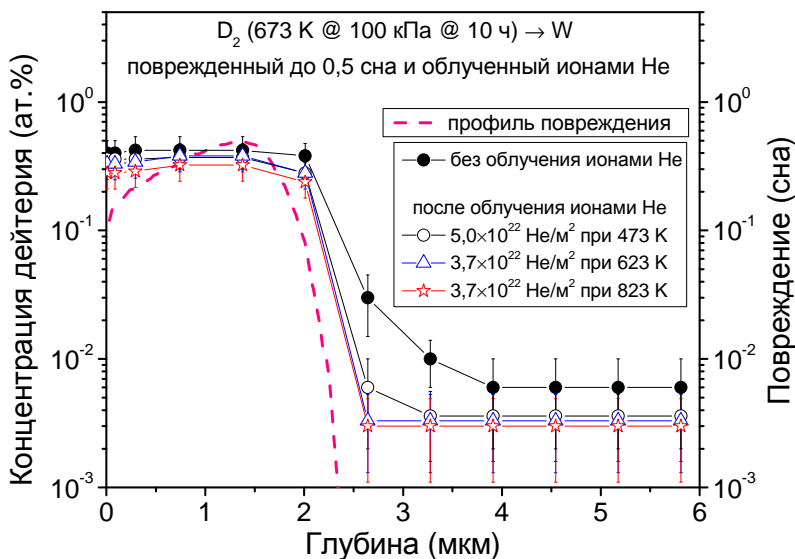


Рис. 9. Профили распределения дейтерия, захваченного в радиационно-поврежденном вольфраме и облученном ионами He с энергией 1 кэВ, после выдержки образцов в атмосфере D<sub>2</sub> при температуре 673 К и давлении 100 кПа в течении 10 часов (рисунок взят из работы [44]). Условия облучения ионами гелия указаны на рисунке. Показан также профиль распределения радиационно-индуцированных повреждений, рассчитанный с помощью программы SRIM 2008.03 [34]

Полученные результаты (рис. 9) показали, что профили распределения дейтерия в зоне дефектов, индуцированных облучением ионами 20 МэВ W, практически не зависят от того, облучались ли эти радиационно-поврежден-

ные образцы впоследствии ионами гелия или нет. Таким образом, можно считать, что формирование гелиевой пористости, (как закрытой, так и открытой) и уменьшение вследствие этого концентрации растворенного дейтерия являются доминирующим механизмом в уменьшении стационарной концентрации дейтерия, захваченного на радиационно-индуцированных дефектах, при облучении радиационно-поврежденного вольфрама дейтериевой плазмой с присадками ионов гелия.

##### 5. Микроструктура вольфрама, облученного быстрыми нейтронами и ионами вольфрама.

Микроструктура горячекатаного и монокристаллического вольфрама, облученного быстрыми ( $E_n \geq 0,1$  МэВ) нейтронами, изучалась в работах [45–56]. Вольфрамовые образцы облучались нейтронами в японских реакторах JMTR [45, 46, 49, 52] и JOYO [47–50, 52, 54, 56], а также в реакторе HFIR (США) [51–55]. Анализ микроструктуры нейтронно-облученных образцов проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЭМ).

После облучения быстрыми нейтронами при температурах в интервале от 673 до 1073 К и уровнях повреждения от 0,1 до 1,54 сна основными наблюдаемыми дефектами в вольфраме являются полости (рис. 10) [47, 48, 51, 52, 56]. При невысоких уровнях повреждения наблюдаются полости и дислокационные петли (рис. 11).

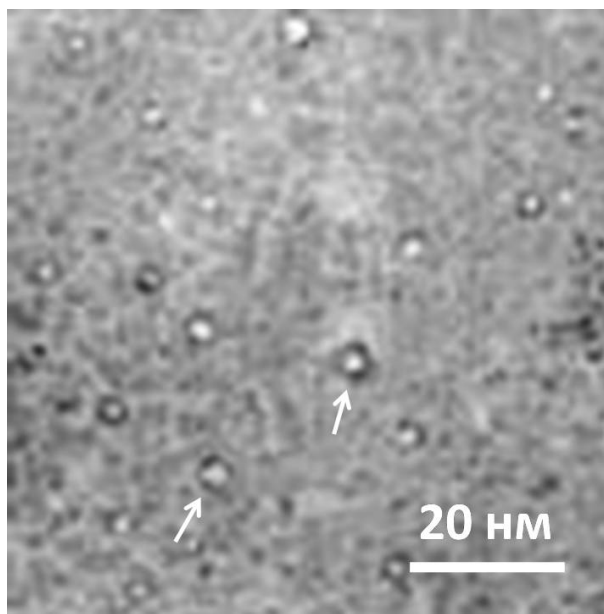


Рис. 11. Полости в горячекатаном вольфраме, облученном быстрыми нейтронами в реакторе JMTR при температуре 1073 К до уровня повреждения 0,22 сна [52]. Изображение полостей получено при условии недофокусировки ТЭМ

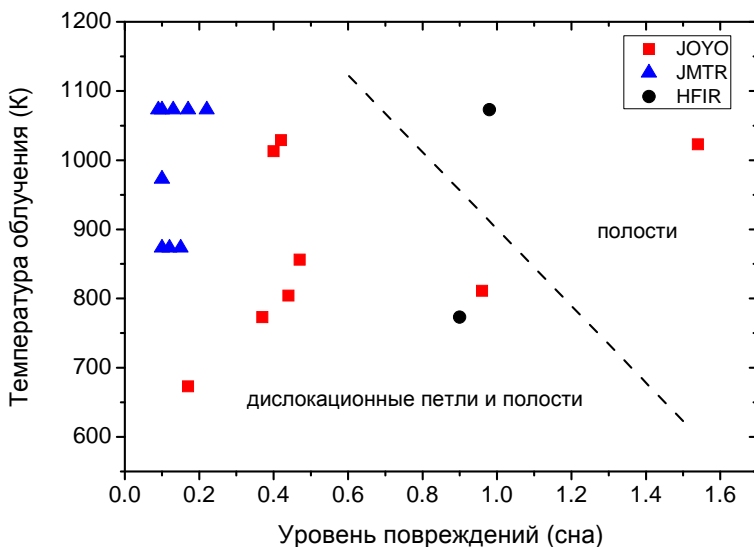


Рис. 11. Условия облучения вольфрама быстрыми нейтронами в реакторах JMTR, JOYO и HFIR и описание микроструктуры вольфрама, наблюдаемой методом просвечивающей электронной микроскопии [47, 48, 51, 52, 56]

Характеристики дефектов, наблюдаемых в вольфраме после облучения быстрыми нейтронами, представлены в табл. 1. Данные взяты из работы [55].

Таблица 1

Реактор	Температура	Уровень повреждения	Дислокационные петли		Полости	
			Средний диаметр	Плотность	Средний диаметр	Плотность
HFIR	1073 К	0,15 сна	2,0 нм	$4,8 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	3,9 нм	$0,2 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
HFIR	983 К	0,70 сна	2,2 нм	$2,4 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	4,1 нм	$0,3 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
HFIR	503 К	0,90 сна	5,4 нм	$3,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	-	-
HFIR	1043 К	2,88 сна	3,6 нм	$3,2 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	6,3 нм	$0,3 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
JMTR	1073 К	0,15 сна	8,5 нм	$0,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	1,9 нм	$4,2 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
JOYO	1029 К	0,42 сна	5,6 нм	$0,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	2,5 нм	$12,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
JOYO	811 К	0,96 сна	4,7 нм	$4,7 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	2,1 нм	$49,0 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$

Облучение вольфрама ионами вольфрама с энергией 50 кэВ при температуре 300 К до 0,1 и 5,5 сна [58] и с энергией 18 МэВ при температурах 773 и 1073 К до 5,0 сна [59] приводит при комнатной температуре к формированию в зоне ионно-индуцированного повреждения вакансионных кластеров (~600 вакансий) и полостей размером менее 1 нм [58], а при высоких температурах – к формированию дислокационных петель и полостей [59]. Сравнение характеристик дефектов, создаваемых облучением быстрыми нейтронами и ионами вольфрама с энергией 18 МэВ при одной и той же температуре 1073 К дано в табл. 2 [48, 59].



Таблица 2

	Уровень повреждения	Дислокационные петли		Полости	
		Средний диаметр	Плотность	Средний диаметр	Плотность
18 МэВ W	1,0 сна	3,3 нм	$6,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	1,5 нм	$7,1 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
18 МэВ W	5,0 сна	3,6 нм	$6,0 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$	1,6 нм	$8,9 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$
Быстрые нейтроны	1,5 сна	-	-	4,7 нм	$12 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что облучение вольфрама ионами тяжелых металлов с энергиями в несколько МэВ является приемлемым методом экспериментального моделирования радиационных дефектов, создаваемых быстрыми нейтронами.

Как показаны данные, опубликованные в работе [17], пики термодесорбции дейтерия из вольфрама, предварительно поврежденного ионами 20 МэВ W до 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (при этих условиях дополнительные дефекты в решетке вольфрама не создаются) при различных температурах образца, наблюдаются при температурах 900–1000 К (рис. 12). Согласно работам [60, 61], пик термодесорбционного выделения дейтерия из вольфрама при ~900 К обусловлен высвобождением атомов дейтерия, хемосорбируемых на стенках вакансионных кластеров и микрополостей, сформированных в облучения ионами вольфрама.

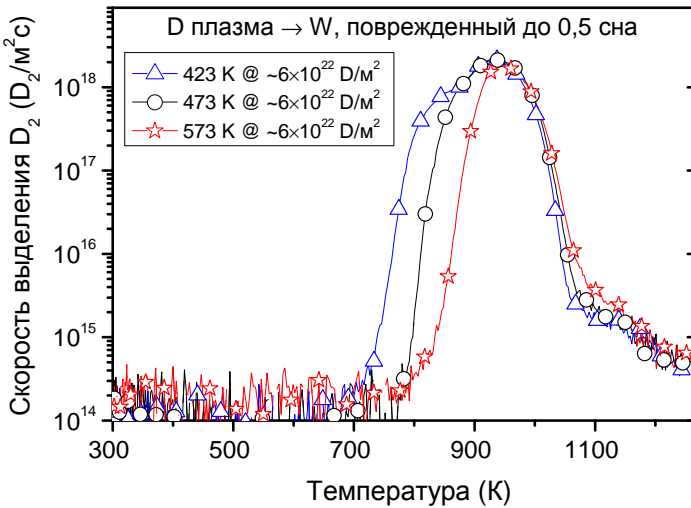


Рис. 12. Спектры термодесорбции дейтерия из вольфрама, предварительно поврежденного ионами вольфрама с энергией 20 МэВ до уровня 0,5 сна и затем облученного низкоэнергетической ( $\leq 380$  эВ/ион) дейтериевой плазмой с невысокой плотностью потока ионов (около  $2 \times 10^{18} \text{ D/м}^2\text{с}$ ) при различных температурах образца. Условия плазменного облучения (температура образца, доза облучения) указаны на рисунке

Очевидно, что при повышенных температурах плазменного облучения или выдержки в атмосфере дейтерия основными дефектами, ответственными на удержание изотопа водорода в вольфраме, поврежденном как ионами вольфрама с энергией в несколько МэВ, так и быстрыми нейтронами, являются ионно-индуцированные и нейтронно-индуцированные вакансионные кластеры и наноразмерные полости. Однако необходимо отметить, что при температурах плазменного облучения, близких к комнатной, часть дейтерия может удерживаться также на дефектах дислокационного типа и границах зерен [62].

### Заключение

Имеющиеся экспериментальные данные о концентрации дейтерия, захваченного в зоне радиационно-индуцированного повреждения вольфрама, дают основание сделать следующие выводы:

- Стационарная концентрация дейтерия, захваченного в зоне радиационного повреждения,  $^{damage}C_D$ , не зависит от микроструктуры исходного плотного вольфрамового материала (сравнение концентрации дейтерия в поврежденных поликристаллическом и рекристаллизованном вольфрамовых материалах). Данные о накоплении изотопов водорода в радиационно-поврежденных пористых вольфрамовых покрытиях, нанесенных методом плазменного напыления, отсутствуют.

- Стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  уменьшается с увеличением температуры внедрения дейтерия.

- В случае облучения дейтериевой плазмой при температурах вольфрама до 550 К, стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  увеличивается незначительно (в 2–3 раза) при возрастании потока ионов примерно на четыре порядка (с  $\sim 2 \times 10^{18}$  до  $\sim 10^{22}$  D/m<sup>2</sup>с).

- В случае выдержки в атмосфере дейтерия при температурах 673–873 К, стационарная концентрация  $^{damage}C_D$  пропорциональна квадратному корню от давления газа, т. е. пропорциональна концентрации атомов дейтерия в растворенном состоянии.

- С увеличением температуры, при которой генерируются радиационно-индуцированные повреждения, концентрация дефектов, ответственных за удержание изотопов водорода, уменьшается примерно на порядок величины при увеличении температуры генерации смещений от 300 до 1100 К. Однако при увеличении температуры пост-радиационного отжига от 400 до 1273 К, концентрация дефектов, уменьшается незначительно (в 3–4 раза). Заметное уменьшение концентрации дефектов наблюдается при температурах пост-радиационного отжига свыше 1273 К.

- Дефекты смещения, генерируемые в вольфраме, значительно увеличивают содержание дейтерия в зоне повреждения после облучения как D плазмой, так и смешанной He-D плазмой. При этом в случае облучения смешанной He-D плазмой при температурах свыше 450 К концентрация дейтерия в зоне повреждения ниже, чем в случае облучения чистой D плазмой. Уменьшение концентрации растворенного дейтерия в случае облучения радиационно-поврежденного вольфрама дейтериевой плазмой с добавкой ионов гелия

вызывает уменьшение концентрации дейтерия, захваченного в радиационно-индуцированных дефектах.

• При повышенных температурах основными дефектами, ответственными на удержание изотопов водорода в вольфраме, поврежденном как ионами вольфрама с энергией в несколько МэВ, так и быстрыми нейтронами, являются ионно-индуцированные и нейтронно-индуцированные вакансионные кластеры и наноразмерные полости. При температурах, близких к комнатной, часть изотопов водорода может удерживаться также на дефектах дислокационного типа и границах зерен.

### Список литературы

1. Federici G., Skinner C. H., Brooks J. N. et al. Nucl. Fusion 42 (2001) 1967.
2. Tobita K., Nishio S., Enoda M. et al. Fusion Eng. Des. 81 (2006) 1151.
3. Barabash V., Federici G., Rödiger M. et al. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 138.
4. Iida H., Khripunov V., Petrizzi L., Federici G. ITER Nuclear Analysis Report G73 DDD2 W 0.2, 2004.
5. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Nucl. Mater. 454 (2014) 136.
6. Raffray A. R., Nygren R., Whyte D. G. et al. Fusion Eng. Des. 85 (2010) 93.
7. Standard Practice for Neutron Radiation Damage Simulation by Charge-Particle Irradiation, E521–96, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 12.02, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996, p. 1.
8. Xu Q., Yoshiie T., Huang H. C. Nucl. Instrum. Meth. B 206 (2003) 123.
9. Shimada M., Hatano Y., Calderoni P. et al. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S667.
10. Hatano Y., Shimada M., Oya Y. et al. Mater. Trans. 54 (2013) 437.
11. Fukumoto M., Kashiwagi H., Ohtsuka Y. et al. J. Nucl. Mater. 390–391 (2009) 572.
12. Wampler W. R., Doerner R. P. Nucl. Fusion 49 (2009) 115023.
13. Tyburska B., Alimov V. Kh., Ogorodnikova O. V. et al. J. Nucl. Mater. 395 (2009) 150.
14. Tyburska B., Alimov V. Kh., Ogorodnikova O. V. et al. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S680.
15. Ogorodnikova O. V., Tyburska B., Alimov V. Kh., Ertl K. J. Nucl. Mater. 415 (2011) S661.
16. Alimov V. Kh., Tyburska-Püschel B., Hatano Y. et al. J. Nucl. Mater. 420 (2012) 370.
17. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Nucl. Mater. 438 (2013) S959.
18. Alimov V. Kh., Hatano Y., Tyburska-Püschel B. et al. J. Nucl. Mater. 441 (2013) 280.
19. Ogorodnikova O. V., Sugiyama K. J. Nucl. Mater. 442 (2013) 518.
20. Wright G. M., Mayer M., Ertl K. et al. Nucl. Fusion 50 (2010) 075006.
21. Hatano Y., Shimada M., Alimov V. Kh. et al. J. Nucl. Mater. 438 (2013) S114.

22. Ueda Y., Tanaka H., Tanimoto K. et al. Effect of radiation damage on deuterium retention in tungsten, in: Oral presentation at 14<sup>th</sup> Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Sept. 2009, Sapporo, Japan (the data are replicated in: J. Roth and K. Schmid, Phys. Scripta T 145 (2011) 014031, Fig. 7).

23. Was G. S. Fundamentals of Radiation Material Science: Metals and Alloys, Springer, Berlin, 2007.

24. Vladimirov P., Bouffard S. Compt. Rend. Phys. 9 (2008) 303.

25. Lindig S., Balden M., Alimov V. Kh. et al. Phys. Scr. T138 (2009) 014040.

26. Alimov V. Kh., Shu W. M., Roth J. et al. J. Nucl. Mater. 417 (2011) 572.

27. Condon J. B., Schober T. J. Nucl. Mater. 207 (1993) 1.

28. Haasz A. A., Poon M., Davis J. J. Nucl. Mater. 266–269 (1999) 520.

29. Gumbsch P. J. Nucl. Mater. 323 (2003) 304.

30. Lindig S., Balden M., Alimov V. Kh. et al. Phys. Scr. T145 (2011) 014039.

31. Balden M., Lindig S., Manhard A., J.-H. You, J. Nucl. Mater. 414 (2011) 69.

32. Mayer M., SIMNRA User's Guide, Rep. IPP9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Garching, 1997.

33. Alimov V. Kh., Mayer M., Roth J. Nucl. Instr. Meth. B234 (2005) 169.

34. Ziegler J. F., SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter, ver. SRIM-2008.3, <<http://srim.org>>.

35. Gibala R., Kumnick A. J. Hydrogen trapping in iron and steels, in: R. Gibala, R. F. Hehemann (Eds.), Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Metal Park, Ohio, American Society for Metals, 1984, p. 61–77.

36. Ali-Khan I., Dietz K. J., Waelbroeck F. G., Wienhold P. J. Nucl. Mater. 76–77 (1978) 337.

37. Hoen M. H. J.'t, Tyburska-Püschel B., Ertl K. et al. Nucl. Fusion 52 (2012) 023008.

38. Tyburska-Püschel B., Alimov V. Kh., Hoen M. H. J.'t, Zgardzinska B. Effect of high temperature tungsten irradiation on deuterium retention, in: Poster presentation at 14<sup>th</sup> Intern. Conf. on Plasma-Facing Materials and Components for Fusion Applications, May 2013, Jülich, Germany.

39. Markina E., Mayer M., Manhard A., Schwarz-Selinger T. J. Nucl. Mater. 463 (2015) 329.

40. H. Iwakiri H., Yasunaga K., Morishita K., Yoshida N. J. Nucl. Mater. 283–287 (2000) 1134.

41. Ueda Y., Fukumoto M., Yoshida J. et al. J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 725.

42. Greenwood G. W., Foreman A. J. E., Rimmer D. E., J. Nucl. Mater. 1 (1959) 305.

43. Watanabe Y., Iwakiri H., Yoshida N. et al. Nucl. Instr. Meth. B 255 (2007) 32.

44. Alimov V. Kh., Hatano Y., Sugiyama K. et al. J. Plasma Fusion Res. SERIES 11 (2015) 1.

45. He J. C., Tang G. Y., Hasegawa A., Abe K. Nucl. Fusion 46 (2006) 877.

46. He J. C., Hasegawa A., Abe K. J. Nucl. Mater. 377 (2008) 348.

47. Tanno T., Hasegawa A., He J. C. et al. J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 218.

48. Tanno T., Fukuda M., Nogami S., Hasegawa A. Mater. Trans. 52 (2011) 1447.
49. Fukuda M., Hasegawa A., Tanno T. et al. J. Nucl. Mater. 442 (2013) S273.
50. Fukuda M., Hasegawa A., Nogami S., Yabuuchi K. J. Nucl. Mater. 449 (2014) 213.
51. Fukuda M., Yabuuchi K., Nogami S. et al. J. Nucl. Mater. 455 (2014) 460.
52. Hasegawa A., Fukuda M., Nogami S., Yabuuchi K. Fusion Eng. Des. 89 (2014) 1568.
53. Hu X., Koyanagi T., Fukuda M. et al. J. Nucl. Mater. 470 (2016) 278.
54. Hasegawa A., Fukuda M., Yabuuchi K., Nogami S. J. Nucl. Mater. 471 (2016) 175.
55. Fukuda M., Kiran Kumar N. A. P., Koyanagi T. et al. J. Nucl. Mater. 479 (2016) 249.
56. Fukuda M., Tanno T., Nogami S., Hasegawa A. Mater. Trans. 53 (2012) 2145.
57. Klimenkov M., Jäntschi U., Rieth M. et al. Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 480.
58. Bobkov A. F., Zabolotnyi V. T., Ivanov L. I. et al. Atomic Energy 48(5) (1980) 331.
59. Hwang T., Fukuda M., Nogami S. et al. Nucl. Mater. Energy 9 (2016) 430.
60. Van Veen A., Filius H. A., de Vries J. et al. J. Nucl. Mater. 155–157 (1988) 1113.
61. Poon M., Haasz A. A., Davis J. W. J. Nucl. Mater. 374 (2008) 390.
62. Bakaeva A., Terentyev D., de Temmerman G. et al. J. Nucl. Mater. 479 (2016) 307.