

ЗАХВАТ ГАЗОВ В ЦИРКОНИИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКАМИ АТОМОВ И ПРИ ЭКСПОЗИЦИИ В ПЛАЗМЕ И В ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Л. Б. Беграмбеков, А. А. Гордеев, А. В. Грунин, А. Е. Евсин, А. С. Каплевский

НИЯУ МИФИ, г. Москва
evsin@plasma.mephi.ru

В работе изучался захват атомов водорода и дейтерия в циркониевом сплаве Э110 при его облучении ионами дейтериевой плазмы, атомами дейтерия с тепловыми скоростями, ионами аргоновой плазмы в присутствии сорбированных на поверхности молекул воды (H_2O), и при насыщении ионами водорода в электролите.

Введение

Поглощение водорода циркониевыми элементами активной зоны легководных реакторов приводит к водородному охрупчиванию этих элементов и, тем самым, к снижению ресурса работы реактора. Основными факторами активной зоны, приводящими к деградации циркониевых деталей и узлов, являются водная среда, а также ионы и атомы водорода, появляющиеся как в толще воды в результате радиолитического распада, так и на поверхности циркония в результате его коррозии [1]. Существующие методики исследования процессов наводороживания циркония в активной зоне реактора главным образом основаны на экспозиции исследуемых образцов в водных автоклавах в течение длительного времени. Однако автоклавирование не может достаточно полно моделировать процессы взаимодействия водорода с цирконием в реакторе, поскольку не включает в себя воздействие атомов и ионов водорода. Поэтому, для достоверного заключения о поведении материалов и покрытий в активной зоне реакторов необходимо изучить характер захвата в них водорода в условиях, включающих ионное и атомарное облучение.

Насыщение образцов водородом и анализ захваченных газов

Исследуемые образцы насыщались водородом различными способами: при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями, при экспозиции в электролите, при облучении ионами аргоновой плазмы в присутствии сорбированных на поверхности молекул воды, при облучении ионами дейтериевой плазмы.

Эксперименты по облучению исследуемых образцов ионами плазмы, атомами дейтерия с тепловыми скоростями и последующий анализ количества газов в образцах и характера его удержания методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) проводились на установке «МИКМА» (Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа) (рис. 1) [2].

Основными частями установки являются шлюзовая камера (1), камера атомарного облучения (2), плазменная камера (3), камера ТДС-анализа (4), и подвижный ввод с системой крепления и нагрева образца (5), с помощью которого осуществляется перемещение образца между камерами. Напуск рабочего газа осуществляется через патрубок 6.

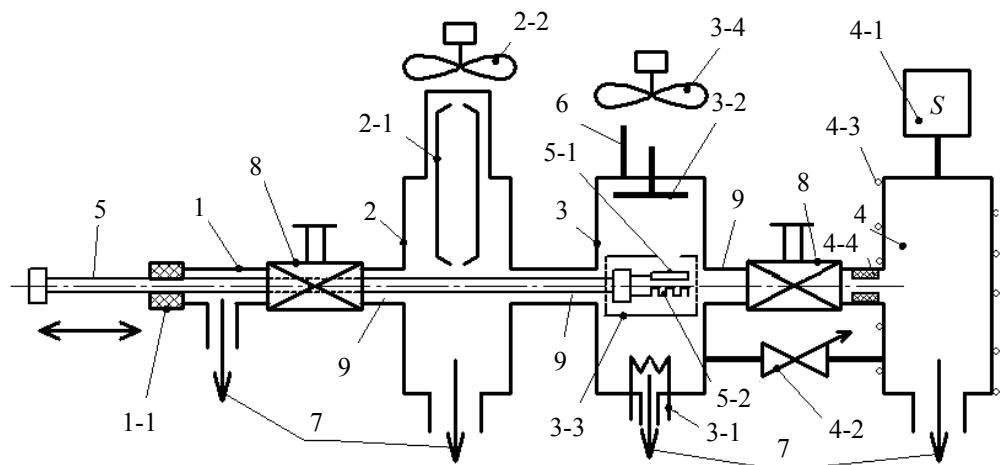


Рис. 1. Схема экспериментальной установки «МИКМА»: 1 – шлюзовая камера, 1-1 – уплотнение; 2 – камера атомарного облучения, 2-1 – устройство для облучения атомарным потоками, 2-2 – воздушное охлаждение; 3 – плазменная камера, 3-1 – накаливающий катод, 3-2 – анод, 3-3 – защитный кожух, 3-4 – воздушное охлаждение; 4 – ТДС камера, 4-1 – квадрупольный масс-спектрометр, 4-2 – натекатель, 4-3 – водяное охлаждение, 4-4 – уплотнение; 5 – ввод образца, 5-1 – образец, 5-2 – нагреватель образца; 6 – ввод рабочего газа; 7 – направление откачки; 8 – проходные затворы; 9 – соединительные патрубки

В процессе ТДС анализа проводился нагрев образцов, и с помощью масс-спектрометра измерялась десорбция газов из образцов в зависимости от их температуры – термодесорбционные спектры. Интегрирование спектров позволяло рассчитать десорбцию каждого из газов, а положение максимумов десорбции использовалось для определения энергии связи водорода в металле, о его пространственном распределении и т. п. На рис. 2 в качестве примера приведен спектр водорода из циркония, не подвергавшегося обработке.

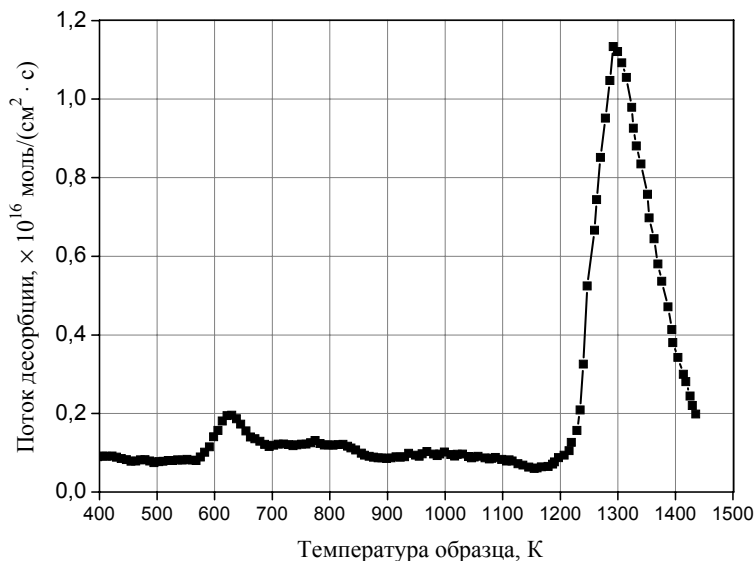


Рис. 2. Спектр термодесорбции водорода в виде H_2 из образца Zr

Анализируя спектры ТДС, в ряде случаев можно судить о характере модификации поверхности и об особенностях захвата газов в этих модифицированных областях при ионном и атомарном воздействии на металлы. Облучение атомарными или ионными потоками приводит к появлению новых центров захвата водорода – появлению новых водородных ловушек – с иными температурами освобождения атома водорода. В этих случаях в спектрах ТДС появляются новые максимумы (рис. 3).

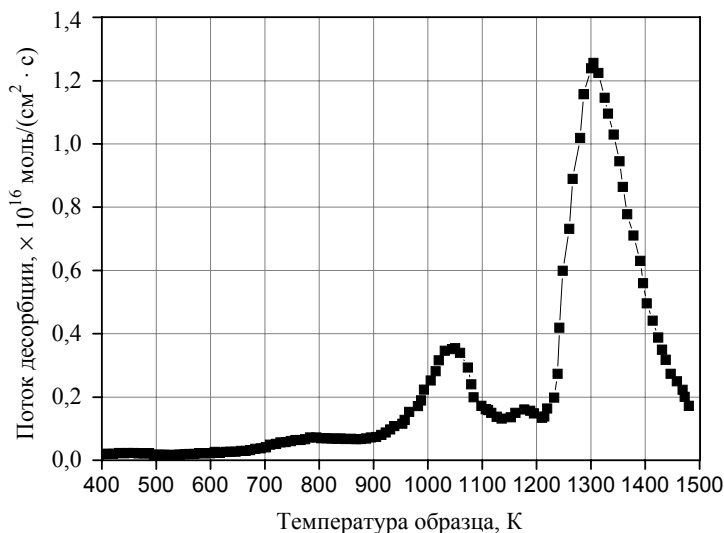


Рис. 3. Спектр термодесорбции водорода в виде H_2 из образца Zr после распыления ионами аргона (давление остаточного газа $P_{ост} = 1 \cdot 10^{-4}$ Торр)

Устройство для облучения образцов атомами дейтерия с тепловыми скоростями расположено в камере атомарного облучения установки «МИКМА». Основными деталями устройства (рис. 4) являются накаливаемая плоская вольфрамовая спираль-атомизатор и формирователь-ограничитель атомарного потока.

Эксперименты по облучению циркония атомарным потоком проводились следующим образом: образец устанавливался напротив спирали-атомизатора, в камеру атомарного облучения напускался рабочий газ (дейтерий) до необходимого давления, затем спираль нагревалась пропусканием через нее тока. Принцип действия устройства основан на термической диссоциации молекул дейтерия, на нагретой поверхности металла. Форма спирали позволяет облучать образцы равномерным по апертуре потоком атомов. Формирователь-ограничитель атомарного потока обеспечивает облучение образца лишь атомами, эмитируемыми со спирали по направлению к поверхности образца, что позволяет облучать образец контролируемым по интенсивности потоком. Атомы, эмитируемые со спирали в других направлениях, претерпевают многократные соударения с внутренней поверхностью формирователя-ограничителя атомарного потока и в итоге рекомбинируют на ней в молекулы.

Электролитическое насыщение образцов ионами водорода осуществлялось в ванночке, где в качестве электролита был взят раствор 5 % H_3PO_4 , в качестве анода – графитовый стержень, а в качестве катода – образца.

Облучение образцов ионами дейтерия и ионами аргона проводилось в инициированном газовом разряде, зажигаемом в плазменной камере 3 установки «МИКМА» (рис. 1).

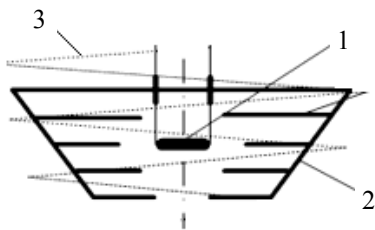


Рис. 4. Схема устройства для облучения образцов атомами дейтерия с тепловыми скоростями: 1 – спираль-атомизатор; 2 – формирователь-ограничитель атомарного потока; 3 – система прогрева устройства

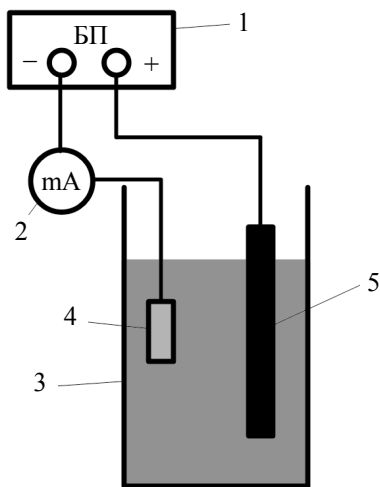


Рис. 5. Схема электролитической ванночки для насыщения образцов ионами водорода: 1 – блок питания; 2 – миллиамперметр; 3 – емкость с 5 %-ным водным раствором H_3PO_4 ; 4 – образец; 5 – графитовый анод

Захват дейтерия и водорода в цирконии при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Эксперименты по облучению образцов циркония атомами дейтерия с тепловыми скоростями проводились при следующих параметрах: температура образца $T_0 = 600$ К, температура спирали $T_{\text{сп}} = 2300$ К, давление рабочего газа (дейтерия) $P_{\text{D}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ Торр, плотность потока атомов $j_a = 1 \cdot 10^{15}$ ат/(см² · с), доза облучения $\Phi = 1 \cdot 10^{19}$ ат/см².

Результаты экспериментов показали следующее. Спектр термодесорбции дейтерия из образца циркония, облученного атомами дейтерия (рис. 6), отличается по форме от спектра водорода из необработанного циркония (рис. 2). Помимо максимума 1300 К на спектре появляется более низкотемпературный максимум 1050 К. Это говорит о том, что при облучении атомами дейтерия с тепловыми скоростями захват атомов дейтерия происходит не только в характерных для циркония водородных ловушках, но также и в новых типах ловушек, созданных под действием атомарного облучения и характеризующихся меньшей энергией связи. Пролет атомов дейтерия с тепловыми скоростями в цирконии порядка 1 нм, так что можно утверждать, что создаваемые атомами ловушки локализованы в узкой приповерхностной области. Видно, что количество дейтерия, захваченного в этой узкой области близко к количеству дейтерия, захватившегося за ее пределами.

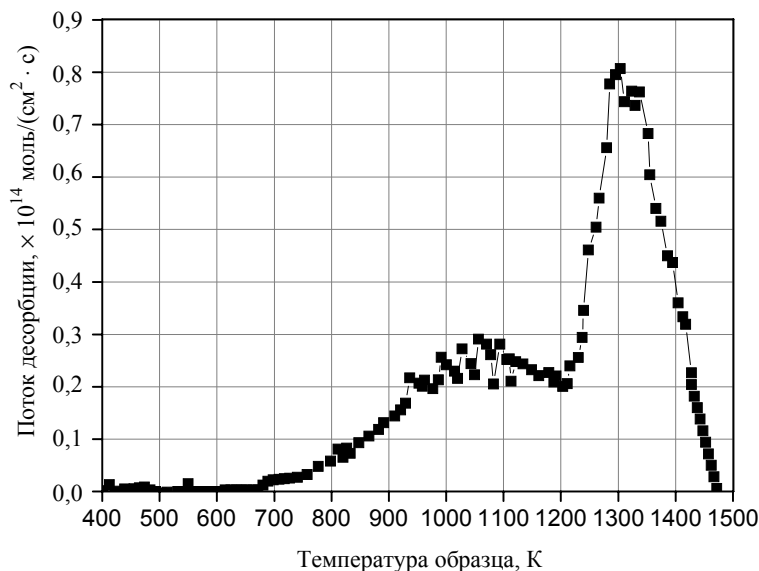


Рис. 6. Спектр термодесорбции дейтерия в составе D_2 из Zr , облученного атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Спектр водорода из облученного атомами дейтерия образца циркония (рис. 7) также претерпел изменения по сравнению со спектром из необлученного образца.

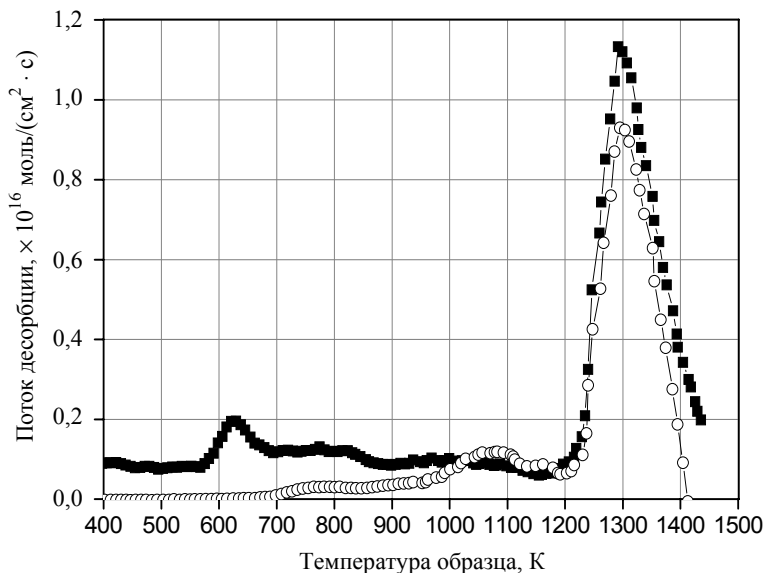


Рис. 7. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 : —■— из необлученного Zr; —○— из Zr, облученного атомами дейтерия с тепловыми скоростями

Температура облучения равна 600 К, поэтому вследствие термодесорбции понизилась низкотемпературная часть спектра. Кроме того, на спектре водорода помимо пика 1300 К имеется пик 1050 К, аналогичный пику на спектре дейтерия (рис. 6), при этом пик 1300 К понизился. Появление максимума 1050 К говорит о том, что при облучении атомами дейтерия в ловушках, создаваемых под действием атомарного облучения, захватываются не только атомы дейтерия из облучающего потока, но также и атомы водорода. Количество захваченных атомов водорода на 2 порядка превышает количество захваченных атомов дейтерия. Давление дейтерия в камере облучения составляет $3 \cdot 10^{-4}$ Торр, давление водорода — менее $1 \cdot 10^{-7}$ Торр, а коэффициент атомизации водорода на вольфрамовой спирали можно считать равным коэффициенту атомизации дейтерия. Поэтому, можно предположить, что захват водорода из облучающего потока атомов незначителен, а появление максимума 1050 К связано с переходом водорода из типичных для циркония ловушек в ловушки, созданные атомарным облучением. Кроме того, можно предположить захват водорода из сорбированных на поверхности циркония молекул воды (H_2O).

На спектрах D_2 и H_2 также наблюдается небольшой пик 1170 К, что, по-видимому, также свидетельствует о появлении новых ловушек в приповерхностной области циркония при атомарном облучении.

Захват водорода в цирконии при насыщении водородом в электролите

Для исследования закономерностей захвата водорода в цирконии при взаимодействии медленных ионов водорода с поверхностью циркония в присутствии водной среды проводилось насыщение образцов циркония ионами водорода в электролите. Эксперименты проводились при следующих параметрах: температура образца $T_0 = 300$ К, концентрация ионов в растворе $n_{H^+} = 5 \cdot 10^{20}$ ион/см³, плотность тока ионов на образец $j_i = 1,4 \cdot 10^{17}$ ион/(см² · с), дозы $\Phi = (10^{18} - 10^{20})$ ион/см².

Эксперименты с электролитом показали, что при дозе в 10^{18} ион/см² заметных отличий от спектра водорода из необработанного циркония не наблюдается, но при увеличении дозы до 10^{20} ион/см² на спектре появляется заметный пик 1050 К и небольшой пик 1170 К (рис. 8), аналогичные максимумам, появлявшимся на спектрах после облучения циркония атомами дейтерия с тепловыми скоростями (рис. 6, 7). Таким образом, при электролитическом насыщении в приповерхностной области циркония создаются ловушки того же типа, что и при облучении атомами.

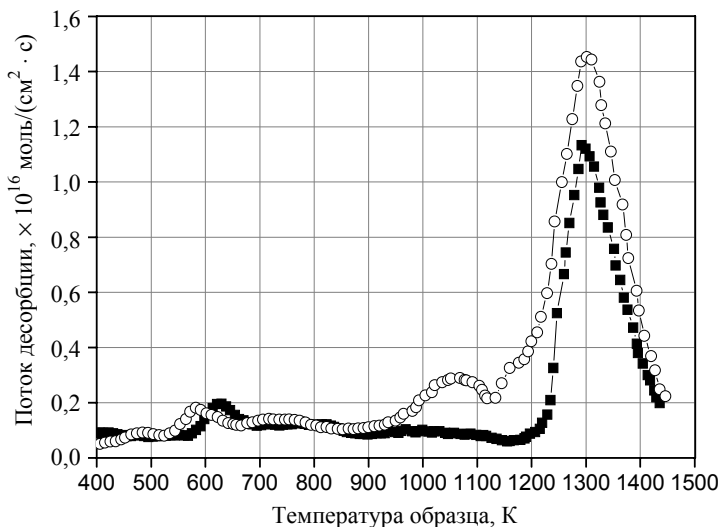


Рис. 8. Спектры термодесорбции водорода в составе H₂: —■— из необработанного Zr, —○— из Zr, насыщенного водородом в электролите

Примечательно, что в данной серии экспериментов, образец не нагревался, при этом пики 1050 и 1170 К заметно увеличились, что подтверждает предположение о том, что эти пики вызваны облучением ионами водорода. Во вновь созданных ловушках удерживается до 40 % водорода в цирконии при том, что данные ловушки образуются в узкой приповерхностной области. Это говорит о наличии перенасыщенного водородом слоя вблизи поверхности, который образовался при насыщении. Количество водорода, удерживаемого вне этого слоя в объеме циркония, также увеличилось. Однако, по результатам данных экспериментов нельзя различить захват в цирконии катионов водорода из раствора от стимулированного катионами захвата водорода из контактирующего с поверхностью образца слоя воды.

Захват водорода в цирконии при облучении в аргоновой плазме. Роль сорбированных на поверхности молекул воды

Эксперименты проводились при следующих параметрах: энергия ионов $E_i = 250$ эВ, плотность тока на образец $j_i = 7,5 \cdot 10^{15}$ ион/(см² · с), температура образца $T_0 = 550$ К, доза облучения $\Phi = 9 \cdot 10^{18}$ ион/см², давление остаточного газа $P_{\text{ост}} = (10^{-5} - 10^{-4})$ Торр.

Сравнение спектров термодесорбции водорода из циркония до и после облучения ионами аргоновой плазмы показывает, что ионная бомбардировка изменила определенным образом распределение водорода в цирконии. Уменьшилась низкотемпературная часть спектра. Это могло быть следствием распыления верхнего окисленного слоя циркония. Кроме того, на спектре появились пики при температурах 1050 и 1170 К, аналогичные пикам, наблюдавшимся при облучении циркония медленными частицами (рис. 6, 7, 8). Пробег ионов аргона в цирконии составлял не более 20 нм. Таким образом, можно заключить, что при облучении быстрыми частицами аргона в приповерхностной области циркония создаются те же ловушки, что и при облучении медленными частицами водорода, т. е. тип ловушек не зависит ни от типа облучающих частиц, ни от кинетической энергии частиц облучающего потока. Обратим, однако, внимание, что величина захвата водорода в данном типе ловушек при облучении быстрыми ионами аргона превышает соответствующую величину захвата при облучении медленными частицами водорода.

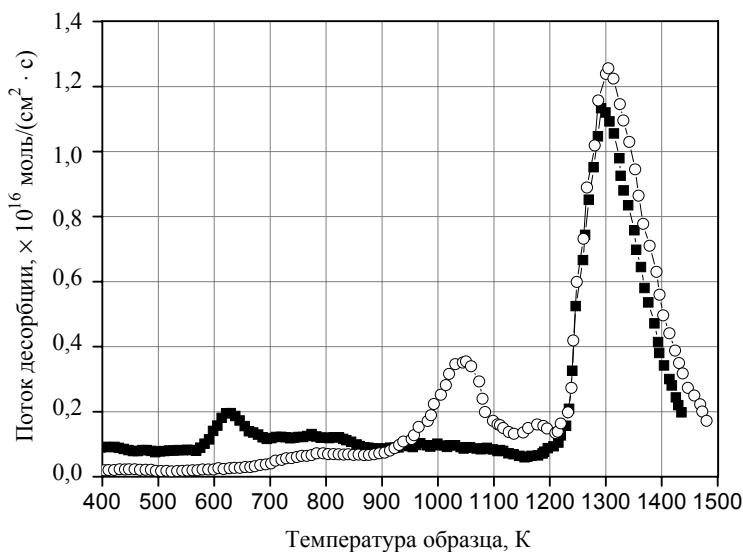


Рис. 11. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 : —■— из необработанного Zr; —○— из Zr, облученного ионами аргоновой плазмы, $P_{\text{ост}} = 1 \cdot 10^{-4}$ Торр

Были проведены эксперименты по облучению циркония ионами аргоновой плазмы с примесью дейтерия. Спектр термодесорбции дейтерия (рис. 10) по форме повторяет спектр термодесорбции водорода, что говорит об аналогичных механизмах захвата водорода и дейтерия. Однако величина захвата водорода на 2 порядка превышает величину захвата дейтерия, несмотря на то, что поток ионов дейтерия из плазмы превышает поток ионов водорода. Этот факт указывает на то, что захват водорода в цирконии осуществляется в основном из молекул воды, сорбированных на поверхности циркония из остаточного газа установки, основную часть которого они составляют.

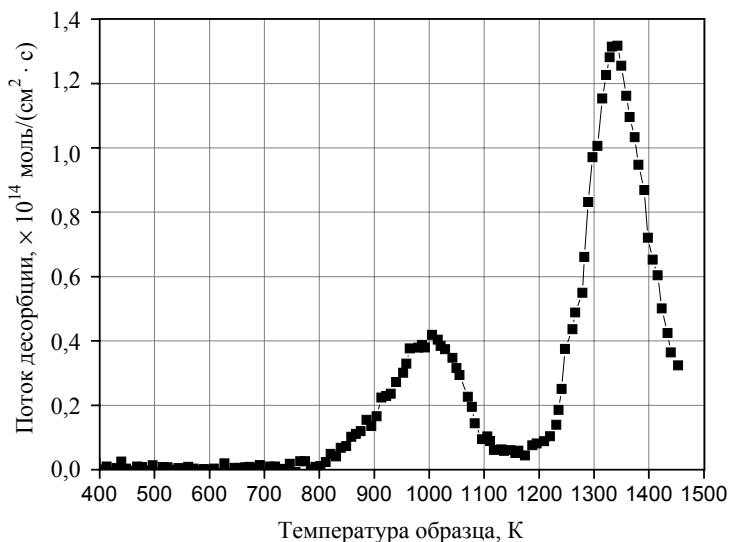


Рис. 10. Спектр термодесорбции дейтерия в составе D_2 при облучении ионами аргоновой плазмы с примесью дейтерия, $P_{D_2} = 6 \cdot 10^{-5}$ Торр

Результаты исследования зависимости захвата водорода в цирконии при облучении ионами аргоновой плазмы от давления остаточного газа приведены на рис. 11. Спектры термодесорбции показывают увеличение захвата водорода в объем циркония при улучшении вакуумных условий, что может быть связано с тем, что защитный оксид на поверхности циркония, распыляемый ионами плазмы, не успевает восстанавливаться, если давление остаточного газа мало, и водород интенсивнее проходит вглубь циркония.

Интересно отметить, что захват водорода во вновь созданных ловушках значительно слабее зависит от давления остаточного газа, чем захват в типичных для необработанного циркония ловушках в основном за пределами приповерхностной области, что может говорить о насыщении ловушек, создаваемых ионной бомбардировкой.

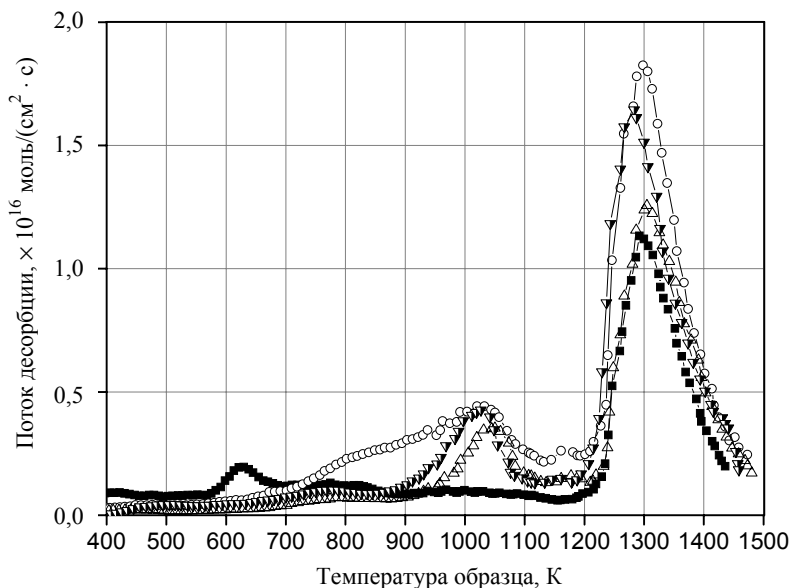


Рис. 11. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 из Zr: —■— не подвергавшегося обработке, а также Zr; обрабатываемого ионами аргона при давлении —○— $P_{ост} = 1 \cdot 10^{-5}$ Торр (с азотной ловушкой); —▼— $5 \cdot 10^{-5}$ Торр; —▲— $1 \cdot 10^{-4}$ Торр (с течью)

Захват дейтерия и водорода при облучении ионами дейтериевой плазмы

Для исследования наводороживания образцов циркония при облучении быстрыми ионами использовалась дейтериевая плазма, чтобы различать захват облучающих ионов плазмы от газов, содержащихся в образце до облучения. При проведении экспериментов остаточное давление в камере было $P_{ост} = 3 \cdot 10^{-6}$ Торр, давление рабочего газа (дейтерия) составляло $P_{D_2} = 4 \cdot 10^{-3}$ Торр, ток разряда $I_p = 0,5$ А, ток на образец $I_0 = 4 \cdot 10^{15}$ ион/(см² · с), температура образца была $T_0 = 660$ К, энергия ионов $E_i = 500$ эВ, дозы облучения $\Phi = (7 \cdot 10^{18} - 7 \cdot 10^{19})$ ион/см².

Термодесорбционные спектры водорода и дейтерия из образцов после облучения (рис. 12, 13) имели три характерных пика: 1050, 1170 и 1280 К.

На основании вышеизложенного можно утверждать, что появление пиков при температурах 1050 и 1170 К указывает на создание в приповерхностной области циркония ловушек, аналогичных ловушкам, создаваемым тепловыми атомами, ионами водорода, а также ионами аргона со скоростями, много большими тепловых. С увеличением дозы облучения захват дейтерия в цирконии растет вплоть до дозы $6 \cdot 10^{19}$ ион/см², при дозе $7 \cdot 10^{19}$ ион/см² дейтерий частично выходит из образца. Выход дейтерия из циркония при больших до-

захват облучения может быть объяснен тем, что при этих дозах в приповерхностной области циркония создается относительно тонкий слой, который, судя по величине пика 1050 К на спектрах, а также площади под ним, чрезвычайно насыщен дейтерием, так что можно предположить наличие в нем фазы дейтерида циркония. В результате дальнейшего насыщения структура дейтерида циркония, возможно, перестраивается, что сопровождается выходом некоторого количества дейтерия из образца. Интересно отметить, что с увеличением дозы облучения захват дейтерия в ловушках, создаваемых ионной бомбардировкой, растет быстрее, чем захват дейтерия вне зоны возникновения новых ловушек.

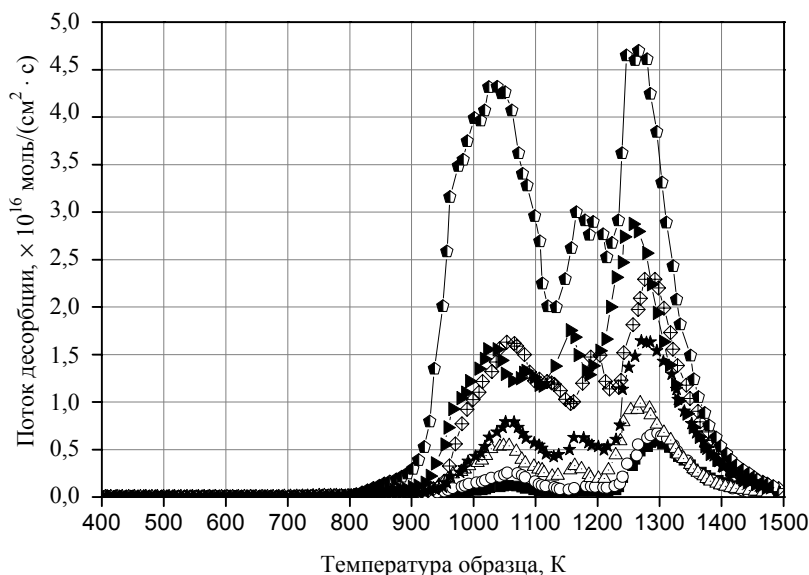


Рис. 14. Спектры термодесорбции дейтерия в составе D_2 из образцов Zr, облученных в дейтериевой плазме ионами D_2^+ с энергией 500 эВ/ат в течение:
 —■— 20 мин (доза облучения $\Phi = 7,5 \cdot 10^{18}$ ат/см²); —○— 40 мин ($\Phi = 1,5 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —△— 60 мин ($\Phi = 2,2 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —★— 90 мин ($\Phi = 3,4 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —◇— 120 мин ($\Phi = 4,5 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —●— 150 мин ($\Phi = 5,6 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —▶— 180 мин ($\Phi = 6,7 \cdot 10^{19}$ ат/см²)

Захват водорода из молекул воды остаточного газа, по-видимому, не происходил. Более того, наблюдалось постепенное уменьшение количества водорода в цирконии в течение всего времени облучения (рис. 13). Можно предположить, что выход водорода был следствием процессов изотопного обмена, идущего в цирконии при его облучении.

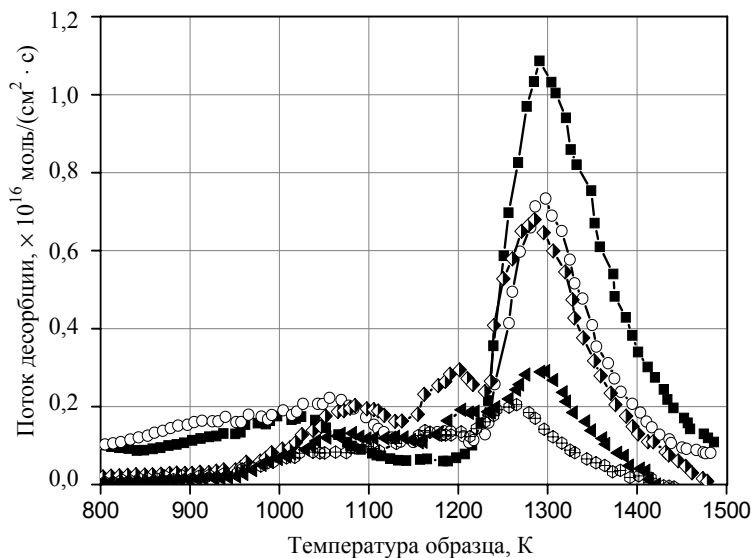


Рис. 13. Спектры термодесорбции водорода в составе H_2 из образцов Zr, облученных в дейтериевой плазме ионами D_2^+ с энергией 500 эВ/ат в течение:

- 0 мин; —○— 20 мин ($\Phi = 7,5 \cdot 10^{18}$ ат/см²); —◆— 90 мин ($\Phi = 3,4 \cdot 10^{19}$ ат/см²);
 —▲— 120 мин ($\Phi = 4,5 \cdot 10^{19}$ ат/см²); —◻— 180 мин ($\Phi = 6,7 \cdot 10^{19}$ ат/см²)

Заключение

Проведены эксперименты по изучению захвата водорода в цирконии при облучении ионами и атомами изотопов водорода различных энергий, ионами аргона, а также при насыщении ионами водорода в электролите. Результаты экспериментов позволяют сделать следующие выводы.

Облучение циркония атомными частицами, а также его насыщение водородом в электролите приводит к возникновению в узкой приповерхностной области циркония нового типа водородных ловушек, отличных от ловушек, характерных для циркония, не подвергавшегося обработке. Захват водорода при насыщении происходит как в них, так и в характерных для циркония водородных ловушках с большей энергией связи. Концентрация водорода, захваченного в приповерхностной области, по оценкам оказывается выше предела растворимости водорода в цирконии [3], так что предполагается наличие в приповерхностной области гидридной фазы.

Энергия связи водорода в ловушках, созданных облучающим потоком, не зависит ни от типа облучающих цирконий частиц, ни от их энергии. Однако доля частиц, захваченных в этот тип ловушек, по отношению к общему захвату и величина захвата зависят от способа насыщения циркония водородом.

Захват водорода при облучении атомными частицами происходит как из облучающего потока, так и из молекул воды, сорбированных на поверхности циркония, причем при низких энергиях облучающих частиц захват во-

дорода из слоя сорбции является доминирующим. При уменьшении давления остаточного газа во время облучения циркония ионами аргона в захват водорода в объеме циркония увеличивается. Это может быть связано с тем, что защитный оксид на поверхности циркония, распыляемый ионами плазмы, не успевает возобновляться, если давление остаточного газа мало, и водород интенсивнее проходит вглубь циркония.

При облучении циркония большими дозами ионов дейтерия происходит выход некоторого количества дейтерия из образца, что может быть связано с перестройкой структуры циркония и дейтерида циркония в связи с избыточной концентрацией дейтерия.

Список литературы

1. Review of fuel failures in water cooled reactors // Technical Rep. 388. Vienna. IAEA. 1998. P. 168.
2. Беграмбеков Л. Б., Айрапетов А. А., Вергазов С. В. и др. ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2010. Вып. № 3. С. 52.
3. Решетников Ф. Г., Бибилашвили Ю. К., Головнин И. С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. Ф. Г. Решетникова. М.: Энергоатомиздат, 1995. С. 320.