

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_69

Исследование особенностей накопления дейтерия в бронзе Cu1Cr0,1Zr при тепловом воздействии

Д. С. Дугин¹, Н. П. Бобырь^{1,2}, Д. И. Черкез¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² АО ВНИИНМ им. А. А. Бочвара, Москва

dmitrydugin@gmail.com

В настоящее время главным в мире термоядерным проектом, находящимся на стадии строительства, является ИТЭР. Одновременно продолжается концептуальное проектирование реакторов следующего поколения ДЕМО и ТИН (термоядерный источник нейтронов). Материалы этих термоядерных реакторов должны работать в условиях повышенных тепловых и энергетических нагрузок. В процессе работы термоядерных реакторов важным фактором, влияющим на оборот топлива, является захват изотопов водорода (дейтерия и трития) в конструкционные материалы реактора, воздействующий как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы в целом. В данной работе выполнено исследование насыщенных в дейтерии образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr , а также отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама при различных температурах с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС). Исследование захвата дейтерия в вышеуказанных образцах осуществлялось на стенде ТДС, находящемся в НИЦ «Курчатовский институт». Выполнен анализ влияния легирующих добавок в сплаве CuCrZr на захват дейтерия. Показано, что в полученных спектрах термодесорбции имеются сдвиг пика выхода дейтерия в область более высоких температур и увеличенный захват дейтерия при росте температуры насыщения образцов в газообразном дейтерии.

Введение

В настоящее время важным проектом в области термоядерной энергетики является международный экспериментальный термоядерный реактор ИТЭР

[1]. Сплав CuCrZr, наряду с бериллием, вольфрамом и сталью, используется в конструкции первой стенки ИТЭР. Во время работы реактора компоненты первой стенки служат физической границей для плазменного шнура и должны обеспечивать необходимый теплоотвод, подвергаясь воздействию ДТ-плазмы (10^{20} – 10^{21} частиц/ $m^2 \cdot c$), сверхвысоких нагрузок (2 – 5 МВт/ m^2), нейтронных повреждений до 3 – 4 с.н.а. (рис. 1). Ожидается, что в процессе работы реактора температура элементов из бронзы будет находиться в диапазоне 300 – 350 °С. Несмотря на то, что элементы из бронзы расположены за бериллиевыми и вольфрамовыми материалами, это не исключает взаимодействия с изотопами водорода в газовой фазе как через зазоры между тайлами, так и вследствие их диффузии сквозь материалы. Следует отметить что компоновка первой стенки в ИТЭР исключает взаимодействие бронзы с ионами плазмы.

Эрозия первой стенки под воздействием ионов плазмы приводит к переносу материалов первой стенки и соосаждению вместе с изотопами водорода. Полученные осажденные слои будут основным источником внутрикамерного накопления трития в ИТЭР [3]. ИТЭР как ядерный объект имеет предел безопасного нахождения трития внутри вакуумной камеры в количестве до 700 г. Ограничение связано с рисками выброса трития при возможных авариях.

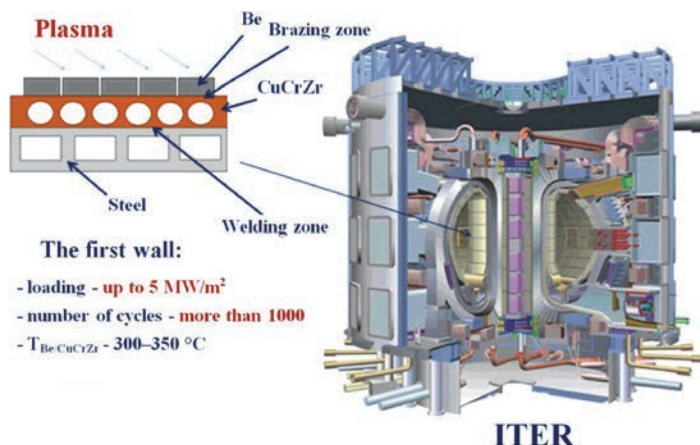


Рис. 1. Схематичное изображение первой стенки ИТЭР [2]

Кроме того, примеси в совместно осажденных слоях, такие как кислород и углерод, или бериллий-вольфрамовые смешанные слои, образующиеся на плитках дивертора, могут оказывать влияние на высвобождение изотопов водорода из слоев, создавая вакантные места для последующего захвата изотопов водорода [4]. Накопление внедренных изотопов водорода (особенно радиоактивного трития) в обращенных к плазме материалах, их обратное газоразделение в плазму и проникновение в систему охлаждения могут влиять как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы.

В данной работе с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) исследовался захват дейтерия в образцы хромциркониевой бронзы CuCrZr трех различных вариаций:

- образцы из отожженного сплава CuCrZr (1);
- образцы из неотожженного сплава CuCrZr (2);
- образцы из отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама W (3).

Пробоподготовка образцов CuCrZr и используемое оборудование

В качестве материала для исследования особенностей накопления дейтерия использовался сплав хромциркониевой бронзы CuCrZr производства «МЕТАПРОМ», химический состав которого указан в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава CuCrZr

Cu	Cr, %	Zr, %	Fe, %	Si, %	O ₂ , %
Основа	0,7202– 0,7482	0,1019– 0,1174	0,0082	0,0020	0,0030

Перед экспериментом образцы проходили пробоподготовку, включающую нарезку исходного листа материала на образцы, шлифование и полировку. Геометрические размеры образцов, получаемых при нарезке, 10×10×1 мм. Для шлифовки и полировки использовалась система пробоподготовки ALLIED MultiPrep для придания поверхности экспериментальных образцов минимальной шероховатости и зеркального блеска.

Для насыщения в дейтерии подготовленных образцов использовался специально сконструированный модуль насыщения. Модуль насыщения состоит из камеры, в которую загружаются требуемые для насыщения образцы, и подключенных к камере термодары для контроля температуры образцов и баратрона для контроля давления в камере. Камера, в свою очередь, соединена с системой откачки, состоящей из форвакуумного насоса и турбомолекулярного насоса, и с баллоном с дейтерием, который подается в камеру при насыщении. Для нагрева камеры используется нихромовый нагреватель.

Насыщение в дейтерии происходило в течение 25 ч при давлении 5 атм. Для трех различных вариаций образцов сплава CuCrZr использовались следующие температуры насыщения:

- для образцов (1) – 350, 400, 450, 500 °С;
- для образцов (2) – 300, 350, 400, 450, 500 °С;
- для образцов (3) – 400 °С.

Для осаждения вольфрамовых покрытий на подготовленные образцы использовалась установка КСПУ (АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»). Установка предназначена для моделирования воздействия мощных плазменных и тепловых потоков, характерных для ТЯР, создает потоки плазмы с энергиями от 0,5–4 МДж/м² с длительностью воздействия около 0,5–1 мс и позволяет моде-

ливать влияние ИТЭР-подобных ELMов и ослабленных срывов плазмы на материалы защиты термоядерного реактора [5].

Вольфрамовое покрытие осаждалось на отполированные подложки из образцов отожженного сплава CuCrZr в виде продуктов эрозии вольфрамовой мишени, на которой осуществлялось торможение водородной плазмы с примесью аргона. Осаждение продуктов эрозии проводилось в ходе трех серий осаджений, в рамках которых было осуществлено 10, 20 и 27 импульсов («выстрелов») по вольфрамовой мишени. В каждой серии осаднения участвовало 12 образцов, располагающихся на кольцевых держателях, закрепленных на различном удалении от облучаемой вольфрамовой мишени (рис. 2).

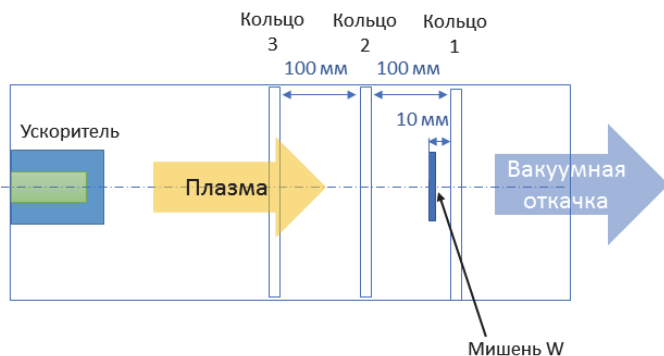


Рис. 2. Расположение кольцевых держателей образцов на установке КСПУ

Ввиду неравномерности напыления слоев вольфрама их толщина была взята по усредненным значениям, полученным в результате измерения на срезе образцов при помощи сканирующего электронного микроскопа. Разброс измеренных значений толщины слоев вольфрама составляет ± 50 нм. Для данной работы были выбраны пять образцов с различной толщиной напыленных слоев:

- 140 нм (10 импульсов, кольцо 2),
- 180 нм (10 импульсов, кольцо 3),
- 450 нм (10 импульсов, кольцо 1),
- 600 нм (20 импульсов, кольцо 1),
- 670 нм (27 импульсов, кольцо 1).

Анализ экспериментальных данных

После насыщения экспериментальных образцов дейтерием осуществлялся термодесорбционный анализ. Стенд ТДС представляет из себя вакуумную систему, включающую безмасляные форвакуумный и турбомолекулярный насосы, датчики давления, систему вакуум-проводов и вентиляей, а также систему нагрева. Вышеуказанные особенности позволяют поддерживать остаточный вакуум на уровне 10^{-8} – 10^{-9} мбар при температурах нагрева до 1000 °С. Схема стенда ТДС показана на рис. 3.

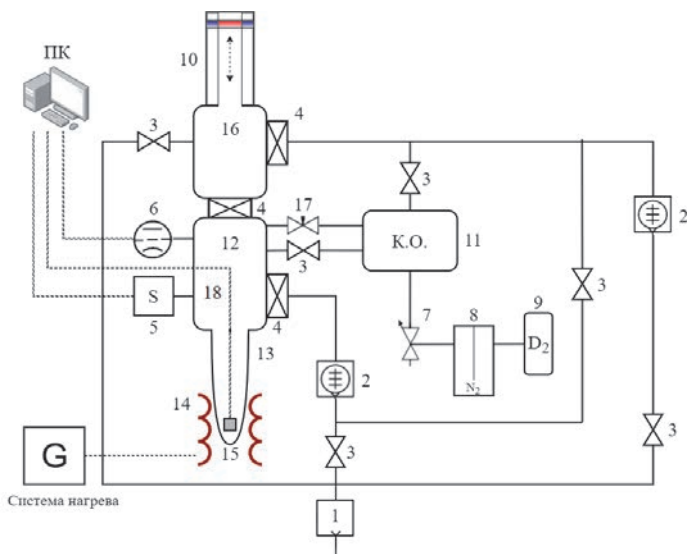


Рис. 3. Стенд ТДС: 1 – форвакуумный насос, 2 – турбомолекулярный насос, 3 – вентиль CF16, 4 – вакуумный затвор CF63, 5 – масс-спектрометр, 6 – ионизационный вакуумметр, 7 – игольчатый натекатель, 8 – азотная ловушка, 9 – баллон с дейтерием, 10 – магнитоввод, 11 – калибровочный объем, 12 – основной объем, 13 – кварцевая колба, 14 – внешний нагреватель, 15 – образец, 16 – загрузочный объем (шлюзовая камера), 17 – калиброванная течь, 18 – термопара

Стенд ТДС предусматривает использование калибровочного объема, который позволяет на основе сравнения полученной функции потока десорбции из материала и потока натекания дейтерия определить точные количества десорбированного дейтерия. Подробно процесс проведения ТДС-анализа с использованием данного стенда приведен в работе [6].

Для проведения эксперимента по ТДС в данной работе была выбрана температура нагрева до 1250 К при скорости нагрева 0,5 К/с.

Экспериментально получены спектры термодесорбции образцов отожженного сплава CuCrZr. Основной вклад в термодесорбцию вносит 4 (D_2) масса. Это связано с тем, что интегральные значения остальных дейтерийсодержащих масс – 3 (HD), 19 (HDO), 20 (D_2O) – меньше в 10 раз по сравнению с 4 (D_2) массой, поэтому все последующие зависимости будут построены на основе этой массы. На рис. 4, помимо полученных в данной работе спектров 4 (D_2) массы из отожженного сплава CuCrZr, представлен результат термодесорбционной спектроскопии чистого Zr при насыщении в дейтерии при температуре 375 °С и давлении 0,2 атм, который был приведен с учетом условий настоящего исследования.

Как показано на рис. 4, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температуры от 750 до 1000 К.

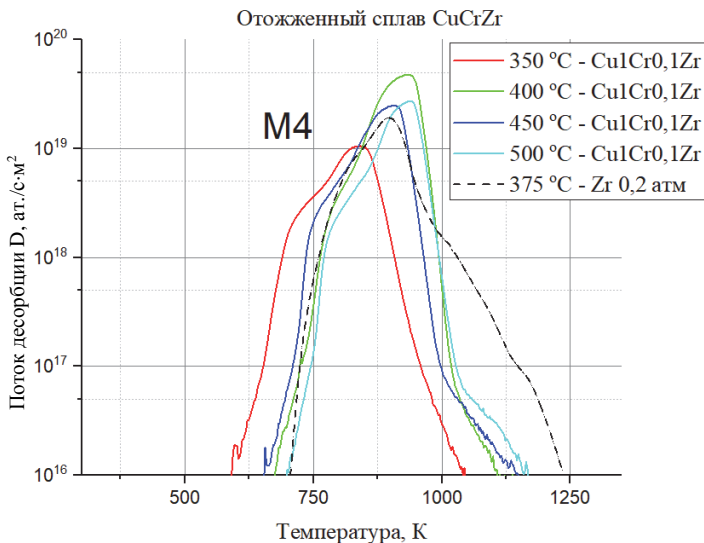


Рис. 4. Спектры термодесорбции M4 (D_2) массы из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 350, 400, 450, 500 °C

В исследовании [7] рассматривался насыщенный в дейтерии сплав CuCrZr, отожженный при различных температурах методом ТДС. Также в [7] выполнен анализ образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что растворенные атомы Zr в сплаве CuCrZr являются основными местами удержания дейтерия. Сделан вывод, что с ростом температуры увеличивается растворимость дейтерия в Zr в сплаве, вследствие чего увеличивается поток десорбции с поверхности. Смещение правого пика термодесорбции в область высоких температур может происходить также при существенном уменьшении коэффициента рекомбинации [8].

Интегрированием спектров в области температур, где осуществлялся линейный нагрев, были получены значения количества атомов D, десорбированных с поверхности образцов отожженного сплава CuCrZr для различных температур насыщения. Данные из работы [9] приведены к условиям настоящего исследования (рис. 5).

В работе [9] также рассматривался сплав отожженного CuCrZr, но насыщение в дейтерии было при 120, 240, 350 °C. Отмечено, что при росте температуры насыщения увеличивается количество десорбирующегося дейтерия при последующей термодесорбционной спектроскопии. Результаты эксперимента настоящей работы согласуются с результатами работы [9], но в данной работе рост числа десорбирующихся атомов D прекращается при 400 °C. Далее накопление дейтерия остается неизменным при увеличении температуры насыщения.

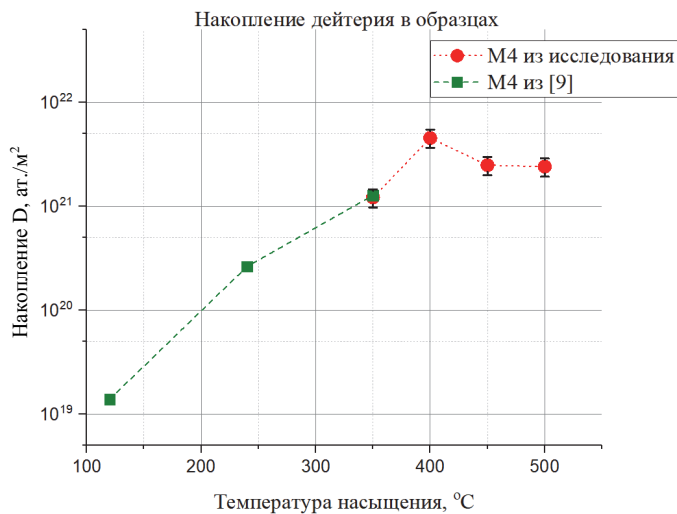


Рис. 5. Накопление дейтерия в образцах из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 350, 400, 450, 500 °C, а также в образцах работы [9] из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 120, 240, 350 °C

Аналогично исследованию образцов из отожженного сплава CuCrZr, были рассмотрены неотожженные образцы. На рис. 6 показаны спектры термодесорбции 4 (D_2) массы из неотожженного сплава CuCrZr при различной температуре насыщения.

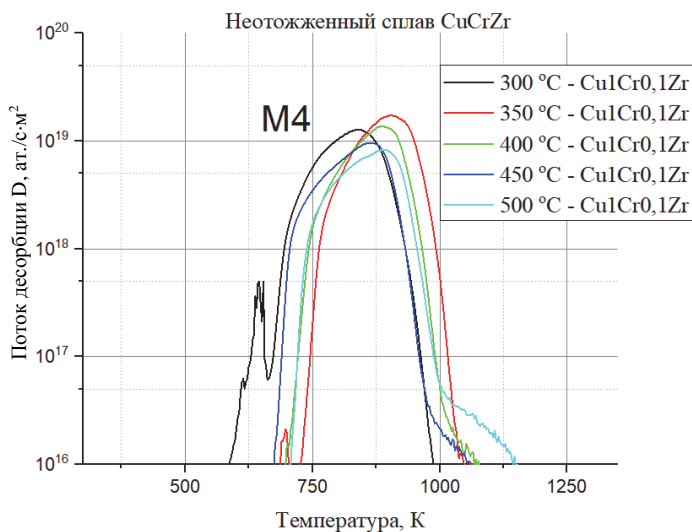


Рис. 6. Спектры ТДС 4 (D_2) массы в образцах из неотожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 300, 350, 400, 450, 500 °C

Как видно из рис. 6, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температур от 750 до 1000 К. Это говорит о том, что при данных температурах с поверхности образцов сплава CuCrZr

активно десорбируется дейтерий. Указанный диапазон температур является наиболее эффективным для полного удаления дейтерия из насыщенных им образцов из сплава CuCrZr в случае, если данный сплав не подвергался отжигу.

На рис. 7 показано накопление атомов дейтерия в случае отожженных и неотожженных образцов сплава CuCrZr в зависимости от температуры насыщения образцов.

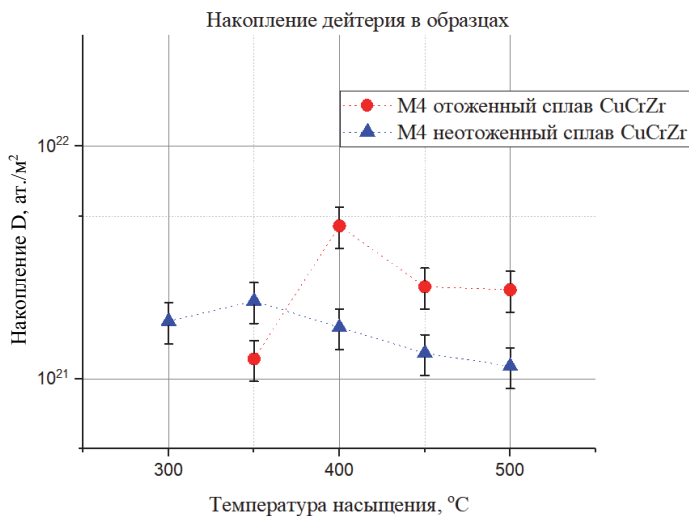


Рис. 7. Накопление дейтерия в образцах из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 300, 350, 400, 450, 500 °C

Как видно из рис. 7, в общем случае в образцах из отожженного сплава CuCrZr накапливается больше дейтерия по сравнению с неотожженным. Также по поведению зависимостей накопления дейтерия от температуры насыщения можно сделать предположение, что с увеличением температуры насыщения уменьшается общее накопление дейтерия в образцах.

Различие в поведении зависимостей накопления дейтерия в образцах из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr можно объяснить, предположив, что в процессе отжига изменяются микроструктура сплава CuCrZr и его свойства, что приводит к увеличенному накоплению дейтерия в объеме рассматриваемых отожженных образцов. Несмотря на увеличенное накопление дейтерия в отожженном сплаве CuCrZr, использование неотожженного сплава нецелесообразно ввиду худших физико-механических свойств (твердость, прочность, пластичность) и эксплуатационных характеристик [10, 11].

В данной работе также исследовались образцы из отожженного сплава CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама. На рис. 8 показаны полученные спектры термодесорбции 4 (D₂) при температуре насыщения в дейтерии 400 °C для образцов с разной толщиной вольфрамовых слоев.

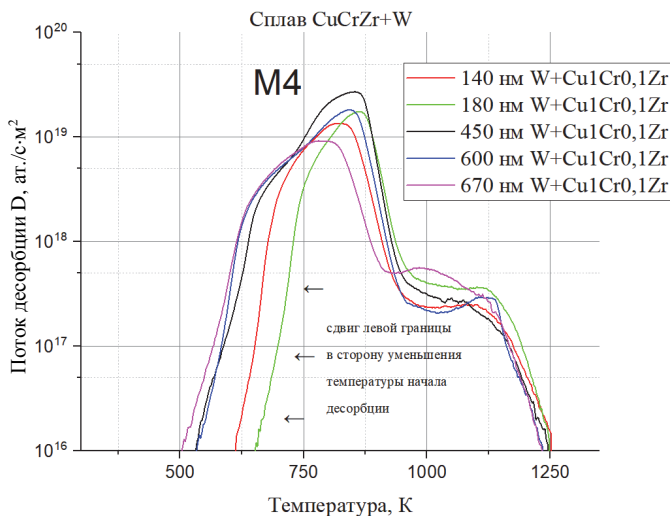


Рис. 8. Спектры ТДС 4 (D_2) массы из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-напыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии $400\text{ }^\circ\text{C}$ по толщине слоев

Как видно из рис. 8, максимальные значения потоков атомов дейтерия наблюдаются в диапазоне значений температур от 750 до 900 К. Это говорит о том, что при данных температурах с поверхности образцов сплава CuCrZr + W активно десорбируется дейтерий.

Полученные экспериментальные спектры десорбции из сплава CuCrZr с напыленным вольфрамом также показывают, что при увеличении толщины напыленного слоя левая граница профиля температуры начала десорбции сдвигается в сторону уменьшения. На спектрах десорбции при температурах от 950 до 1125 К присутствует дополнительный пик. Сделано предположение, что полученный пик связан с десорбцией дейтерия из вольфрама.

При наложении на график спектров ТДС из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама и результатов предыдущих двух экспериментов (неотожженного и отожженного сплава CuCrZr), а также с учетом того, что на поверхности этих образцов не происходило никаких напылений и толщину напыленного слоя можно принять за нулевую, то прослеживается аналогичная зависимость уменьшения температуры начала десорбции от увеличения толщины напыленного слоя (рис. 9).

Получена интегральная зависимость накопления атомов дейтерия в случае отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама. Для сравнения на рис. 10 показано накопление образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения.

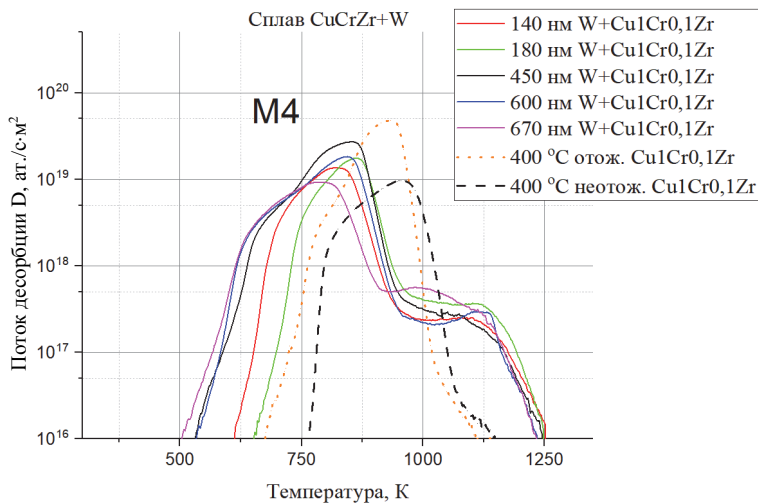


Рис. 9. Спектры ТДС 4 (D_2) массы из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии 400 °С по толщине слоев, а также из отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения

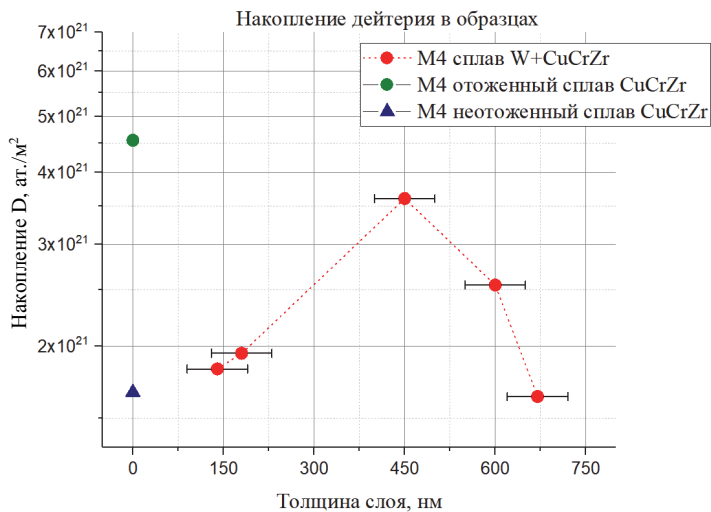


Рис. 10. Накопление дейтерия в образцах из отожженного сплава бронзы CuCrZr с плазменно-распыленными слоями вольфрама при температуре насыщения в дейтерии 400 °С по толщине слоев, а также из образцов отожженного и неотожженного сплава CuCrZr при такой же температуре насыщения

По итогам исследований можно сделать вывод, что при рассмотрении сплава CuCrZr в качестве конструкционного материала ТЯР и установок следует учитывать столь существенный захват изотопов водорода и искать пути уменьшения количества накопленного трития в материалах перспективных

ТЯР и их дегазации, как показано в работах [12, 13]. Можно сделать предположение о том, что эффекты от нейтронного облучения сделают поведение изотопов водорода в этом материале еще более сложным в связи с созданием новых типов ловушек.

Заключение

Полученные экспериментальные спектры десорбции дейтерия из отожженного и неотожженного сплава бронзы CuCrZr показывают, что в случае отожженной бронзы имеется сдвиг пика термодесорбции в область более высоких температур, увеличенный захват дейтерия, а также наличие дополнительного пика в спектрах десорбции по сравнению с неотожженной бронзой.

Полученные экспериментальные спектры десорбции отожженного сплава CuCrZr показывают, что между собой накладываются два ТДС-пика с максимумами при 750 и 900 К, связанные с десорбцией растворенного в Cu дейтерия и десорбцией дейтерия из Zr соответственно. Показано, что примесь циркония (0,1 %) в сплаве CuCrZr дает основной вклад в накопление изотопов водорода в этом материале [12, 13].

Показано, что напыленные на сплав CuCrZr пленки вольфрама существенно меняют форму термодесорбционного спектра. Наблюдается зависимость температуры начала десорбции дейтерия из образцов в зависимости от толщины вольфрамового слоя. Увеличение толщины напыленного слоя вольфрама приводит к сдвигу левой границы спектра термодесорбции в область низких температур. Также на спектрах присутствует область с дополнительным пиком в области высоких температур, что связано с накоплением дейтерия в вольфрамовом слое. Обоснование поведения зависимости интегрального накопления дейтерия по толщине в настоящее время является поводом для дискуссий.

При текущей конфигурации «первой стенки» термоядерных реакторов и установок необходимо учитывать влияние перенапыляемого вольфрама на накопление изотопов водорода.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ от 18.11.2021 № 2948).

Список литературы

1. International Thermonuclear Experimental Reactor [Electronic resource]. – <https://www.iter.org>.
2. Kalin B. A., Suchkov A. N., Fedotov V. T. et al. Brazing of Be with CuCrZr-bronze using copper-based filler metal STEMET // Nucl. Mater. and Energy. 2016. Vol. 9. P. 388–393 [doi: 10.1016/j.nme.2016.07.004].

3. Montupet-Leblond F., Corso L., Payet M. et al. // Permeation and trapping of hydrogen in Eurofer-97 // *Nucl. Mater. and Energy*. 2021. Vol. 29. P. 101062 [doi: 10.1016/j.nme.2021.101062].
4. Likonen J., Koivuranta S., Heinola K. et al. Investigation of deuterium trapping and release in the JET ITER-like wall divertor using TDS and TMAP // *Nucl. Mater. and Energy*. 2019. Vol. 19. P. 166–178 [doi: 10.1016/j.nme.2019.02.031].
5. Arkhipov I., Klimov N., Svechnikov N. et al. Experimental study of contamination and cleaning of in-vessel mirrors for ITER optical diagnostics on T-10 and QSPA-T facilities // *J. of Nucl. Mater.* 2013. Vol. 438. P. 1160–1163 [doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.256].
6. Bobyr N. P., Dugin D. S., Mednikov A. A. Studying the deuterium accumulation process in CuCrZr alloy using the thermal desorption spectroscopy method // *Bulletin of MPEI*. 2021. Vol. 6. P. 31–36 [doi: 10.24160/1993-6982-2021-6-31-36].
7. Liu H. D., Zhou H. S., Wang L. et al. The major trap sites of deuterium in CuCrZr alloy // *Nucl. Mater. and Energy*. 2020. Vol. 23. P. 100755 [doi: 10.1016/j.nme.2020.100755].
8. Зибров М. С., Шубина А. С., Гаспарян Ю. М., Писарев А. А. О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез*. 2015. Т. 38. Вып. 1. С. 32–41 [doi: 10.21517/0202-3822-2015-38-1-32-41].
9. Thi Nguyen L. A., Lee S., Kim J. et al. Desorption dynamics of deuterium in CuCrZr alloy // *J. of Nucl. Mater.* 2017. Vol. 496. P. 117–123 [doi: 10.1016/j.jnucmat. 2017.09.013].
10. Shueh I C., Chan C. K., Chang C. C. et al. Investigation of vacuum properties of CuCrZr alloy for high-heat-load absorber // *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2017. Vol. 841. P. 1–4 [doi: 10.1016/j.nima.2016.10.025].
11. Ivanov A. D., Nikolaev A. K., Kalinin G. M. et al. Effect of heat treatments on the properties of CuCrZr alloys // *J. of Nucl. Mater.* 2002. Vol. 307–311. Part 1. P. 673–676 [doi: 10.1016/S0022-3115(02)01110-8].
12. Obitz C., Öijerholm J., Wikman S. et al. Erosion corrosion of CuCrZr specimens exposed for simulated ITER operational conditions // *Nucl. Mater. and Energy*. 2016. Vol. 9. P. 261–266 [doi: 10.1016/j.nme.2016.05.001].
13. Temmerman G. De, Baldwin M. J., Anthoine D. et al. Efficiency of thermal outgassing for tritium retention measurement and removal in ITER // *Nucl. Mater. and Energy*. 2017. Vol. 12. P. 267–272 [doi: 10.1016/j.nme.2016.10.016].