

УДК: 621.039

DOI: 10.53403/9785951505378_2023_86

Удаление дейтерия из бронзы CuCrZr методом изотопного обмена с водородом в газовой фазе

Н. П. Бобырь¹, Т. А. Анфимова^{1,2}, Д. С. Дугин¹,
Д. А. Козлов¹, М. Б. Розенкевич²

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва

anfimova_t_a@mail.ru

Представлены результаты исследования извлечения дейтерия из бронзы после выдержки образца в газообразном дейтерии и последующей выдержки в протии при различных температурах. Показано, что выдержка образцов в газообразном протии позволяет существенно снизить в них содержание дейтерия, при этом с ростом температуры увеличивается количество извлекаемого дейтерия. Также показано, что наличие дефектов структуры снижает эффективность извлечения дейтерия, что может быть обусловлено влиянием захвата дейтерия в таких дефектах. Результаты исследования дают основания рассматривать этот метод как перспективный для очистки материалов термоядерных реакторов от трития.

Введение

В качестве топлива для термоядерных реакторов рассматриваются тяжелые изотопы водорода – дейтерий и тритий. Поскольку один из компонентов топлива – тритий – является радиоактивным и дорогостоящим изотопом водорода, необходимо применение мер контроля и учета его количества, а также снижения его накопления в материалах реактора. Длительное воздействие потоков частиц с высокой энергией при повышенной температуре может приблизить накопление изотопов водорода в материалах термоядерного реактора к максимально допустимому значению. Для реактора ИТЭР данное значение составляет 700 г [1]. В связи с этим особую важность приобретают разработка методов извлечения трития из материалов, т. е. методов детритизации, и сравнение их эффективности. Метод изотопного обмена является перспективной альтернативой вакуумному отжигу или может использоваться в качестве метода доочистки элементов вакуумной камеры. Данный метод ос-

нован на замещении тяжелых изотопов водорода в материале его легкими изотопами. Значительная доля исследований по оценке эффективности извлечения тяжелых изотопов водорода из металлов и сплавов, представленных в литературе, проводится с легкими изотопами – протием и дейтерием – ввиду их доступности и простоты обращения. Оценка эффективности извлечения дейтерия за счет воздействия протия в виде газа или ионов позволяет спрогнозировать перспективность изотопного обмена с точки зрения извлечения трития из материалов.

В литературе представлен ряд экспериментальных работ с использованием материалов, непосредственно обращенных к плазме – вольфрама и бериллия. Результаты работы [1] показали, что облучение дейтерийсодержащих образцов вольфрама ионами протия приводит к снижению содержания дейтерия даже при температуре, близкой к комнатной (320 К). При этом эффективность процесса замещения изотопов повышается с ростом температуры. При температуре 320 К на глубине больше 160 нм при изотопном обмене содержание дейтерия практически не изменяется, в то время как при температуре 450 К на глубине даже более 2 мкм наблюдается уменьшение концентрации дейтерия. Положительное влияние роста температуры на эффективность удаления дейтерия из вольфрама подтверждалось также в работах [2, 3]. Результаты этих работ показали, что для удаления захваченного дейтерия из образцов методом изотопного обмена требует меньших температур, чем отжиг в вакууме.

Более высокая эффективность извлечения трития методом изотопного обмена по сравнению с отжигом в вакууме продемонстрирована и в работе [4], где использовались образцы из поликристаллического вольфрама, облученного ионами гелия. Было установлено, что нагрев в газообразном дейтерии более эффективен для удаления трития по сравнению с нагревом в вакууме, в том числе из более глубоких слоев материала. Нагрев в вакууме позволил удалить 29 % от начального количества трития, накопленного в вольфраме, а нагрев в атмосфере дейтерия – 96 %. Данные результаты авторы работы объясняют в соответствии со следующими возможными механизмами. Нагрев в вакууме приводит к извлечению трития из ловушек и диффузии атомов к поверхности материала. Нагрев в атмосфере дейтерия приводит к повышенному его содержанию в вольфраме. Поскольку известно, что средняя энергия связи атомов изотопа водорода в вакансии уменьшается с увеличением в ней количества изотопов водорода, присутствие дополнительных атомов дейтерия в ловушке упрощает извлечение трития из ловушки. Другой возможный механизм, объясняющий более высокую эффективность нагрева в газообразной атмосфере водорода, может быть связан с тем, что достигнувший поверхности атом трития может рекомбинировать с другим атомом водорода и десорбироваться. Нагрев в газообразном дейтерии обеспечивает более высокую плотность атомов изотопов водорода на поверхности образца и, следовательно, более высокую вероятность рекомбинации трития.

Вероятностно-статистический характер извлечения изотопов водорода из материала путем замещения атомами другого изотопа подтверждается результатами работы [5], в которой показано, что изотопный обмен происходит не только при замене тяжелых изотопов водорода более легкими, но и при за-

мене легких изотопов тяжелыми. В данной работе ионы протия имплантировались в поликристаллический вольфрам, предварительно облученный ионами аргона для создания дополнительных дефектов, после чего образцы выдерживались в дейтерии при различных температурах в интервале температур от 200 до 350 °С. Результаты анализа концентрации протия и дейтерия методом ядер упругой отдачи показали, что процесс изотопного обмена происходит независимо от массы замещающего изотопа водорода. Авторами был сделан вывод о том, что в процессе изотопного обмена решающую роль играет *избыточное* количество замещающего изотопа в газовой фазе. Температурная зависимость процесса изотопного обмена связана с тем, что поток атомов D от поверхности к объему описывается уравнением Аррениуса, по которому поток водорода в материале снижается по мере снижения температуры.

В работах [6, 7] для вольфрама показано, что удаление захваченных атомов протия при воздействии газообразного дейтерия более эффективно (или более вероятно), чем удаление дейтерия путем замещения протием. Сравнение эффективности замещения дейтерия протием и протия дейтерием для чистого металлического бериллия проводилось авторами работы [8]. Термодесорбционный анализ последовательно облученных дейтерием и протием (а также в обратном порядке) образцов показал различия в количествах дейтерия и протия, наблюдаемые на полученных методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) спектрах в области низких температур.

Несмотря на то, что внутренние элементы термоядерного реактора будут облицованы вольфрамовыми и бериллиевыми пластинами, они могут быть подвержены воздействию плазменных частиц в местах зазоров и *портов* [9]. К конструкционным материалам, рассматриваемым для изготовления внутренних элементов термоядерных установок, относятся аустенитные стали, низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали, сплавы ванадия, бронзы. Число работ, посвященных исследованию изотопного обмена водорода для этих материалов, очень ограничено.

В работе [10] (2019 г.) представлены результаты исследования детритизации разработанных в Китае низкоактивируемых сталей – мартенситной (CLAM) и ферритной (CLF-1) – методом отжига в чистом аргоне и в аргоне, содержащем 5 % H_2 . Для насыщения образцов тритием использовалась газообразная смесь 90 % D_2 и 10 % T_2 , в которой образцы выдерживались при давлении 1,2 МПа и температуре 896 К в течение 18 ч. После насыщения образцы выдерживались в газообразной смеси в течение двух лет при давлении 0,4 МПа и при температуре окружающей среды. Процесс детритизации представлял собой отжиг образцов в атмосфере аргона и в смеси $Ar-H_2$ в течение 2 ч при температурах 473 и 673 К. Согласно полученным результатам добавка водорода в аргон увеличивает эффективность извлечения трития из сталей. Этот эффект также был продемонстрирован в предыдущей работе авторов [11], где исследовалась эффективность извлечения дейтерия из указанных сталей.

Оценить практическое влияние изотопного обмена на распределение изотопов в материалах ТЯР можно по результатам анализа образцов, извлеченных из реактора JET после кампаний ITER-like-Wall (ILW), проведенных

в 2012 и 2014 гг. Отдельные бериллиевые плитки были извлечены из вакуумной камеры для анализа на содержание дейтерия и трития [12]. При сравнении накопления топлива в бериллиевых плитках можно отметить, что в образце, извлеченном после кампании 2014 г., снизилось содержание дейтерия и трития. Авторы работы [12] связывают это с возможным влиянием изотопного эффекта, поскольку в эксперименте ILW-2 в конце применялась водородная (протиевая) плазма.

Экспериментальное исследование, результаты которого представлены в настоящей работе, включало изучение влияния предварительного отжига на накопление дейтерия в облученных образцах бронзы, сравнение эффективности извлечения дейтерия из облученных и необлученных образцов бронзы методом изотопного обмена и определение влияния температуры на эффективность этого процесса.

Описание метода исследования и экспериментальной установки

Для исследования использовались образцы бронзы с размерами $10 \times 10 \times 1$ мм. Состав бронзы: 98,9 % Cu, 1 % Cr, 0,1 % Zr. Образцы были отполированы до зеркального блеска и отожжены в вакууме в течение 2 ч при 773 К. Несколько образцов предварительно облучались ионами Fe^{2+} до интегральной дозы $1,2 \cdot 10^{15}$ частиц/см². Два образца затем были подвергнуты отжигу при температурах 823 и 973 К в течение 2 ч.

Все образцы бронзы насыщались дейтерием в вакуумной установке путем выдержки в газе (99,9 % D_2) при температуре 673 К и давлении 0,1 МПа в течение 25 ч. После этого методом ТДС определялось количественное содержание дейтерия в нескольких предварительно облученных и необлученных образцах, а также облученных образцах, отожженных при 823 и 973 К.

Для оценки эффективности извлечения дейтерия методом изотопного обмена каждый образец поочередно помещался в реакционную камеру, откачанную с помощью турбомолекулярного насоса до давления 10^{-5} Па и затем заполненную водородом (99,9 % H_2) до давления 10^4 Па. Принципиальная схема установки представлена на рис. 1. Далее исследуемый образец нагревался поочередно до 573, 673 и 773 К. По достижении каждой заданной температуры из реакционной камеры с образцом через фиксируемые промежутки времени осуществлялся отбор газовой пробы, в результате которого давление снижалось не более чем на 1 %. Состав газовой пробы определялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Данная методика эксперимента использовалась как для предварительно облученного, так и необлученного образца. После проведения эксперимента по изотопному обмену остаточное содержание дейтерия в образцах определялось методом ТДС при скорости нагрева 0,5 К/с.

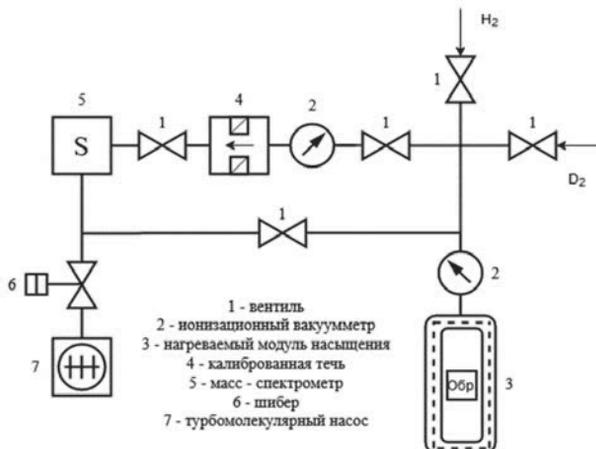


Рис. 1. Принципиальная схема установки для эксперимента с отбором пробы газовой смеси

Результаты исследования

На рис. 2 представлена зависимость накопления дейтерия от температуры отжига образцов. Треугольными маркерами обозначено количество десорбированного из образца дейтерия в виде молекул D_2 , круглыми маркерами – общее количество десорбированного дейтерия.

Возможность сравнения накопления дейтерия в облученном и необлученном образцах, которые не подвергались предварительному отжигу перед насыщением из газовой фазы, ограничена тем, что с учетом высокой растворимости водорода в выбранном для исследования материале и погрешности анализа (15 %) доверительные интервалы для двух образцов перекрываются. Тем не менее можно отметить, что наблюдается влияние отжига на накопление дейтерия в образцах. Наблюдаемое снижение накопления дейтерия в образцах с ростом температуры отжига образцов, вероятно, обусловлено снижением содержания дефектов в структуре материала, причем как ионно-индуцированных, так и изначально содержащихся в кристаллической решетке бронзы.

Как было сказано ранее, исходный (необлученный) и предварительно облученный образцы, насыщенные дейтерием, выдерживались в газообразном водороде с целью оценить эффективность извлечения дейтерия из бронзы методом изотопного обмена. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы показывает, что наибольшие значения соответствуют ионным токам с массовыми числами 2, 3 и 18, т. е. преимущественно в газовой фазе содержатся молекулы H_2 , HD, H_2O . По результатам анализа газовых проб получены зависимости отношения ионных токов с массовыми числами 3 и 2, соответствующих молекулам HD и H_2 в газовой фазе, от времени (рис. 3). Для необлученного образца при температурах выдержки 673 К и 773 К характерна более высокая скорость изменения содержания молекул HD по сравнению с облученным об-

раздом. Меньшая скорость извлечения дейтерия методом изотопного обмена в условиях предварительного ионного облучения может объясняться влиянием возникновения ионно-индуцированных дефектов на захват водорода, что обуславливает требование более высокой температуры для ускорения извлечения дейтерия, захваченного в дефектах.

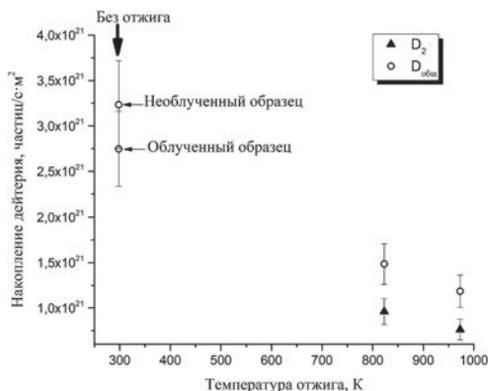


Рис. 2. Зависимость накопления дейтерия в образцах бронзы от температуры отжига

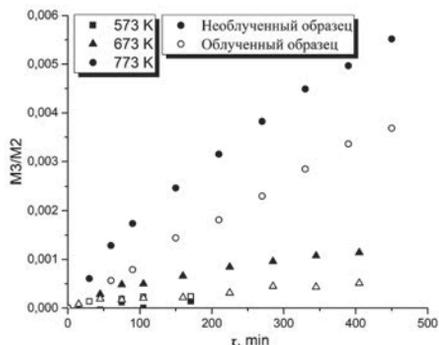


Рис. 3. Зависимость соотношения ионных токов масс-спектрометра, соответствующих молекулам HD и H₂ в газовой фазе над образцом, от времени

Зависимость, представленная на рис. 3, демонстрирует благоприятное влияние температуры процесса изотопного обмена на скорость увеличения числа молекул HD в газовой фазе как для облученного, так и для необлученного образца. При температуре 573 K величина отношения концентраций HD к H₂ является одинаково низкой для облученного и необлученного образцов. Это может быть обусловлено тем, что данная температура является недостаточной для извлечения дейтерия из присутствующих в материале ловушек, которыми являются ионно-индуцированные и собственные дефекты структуры. При более высоких температурах атомы дейтерия обладают достаточной кинетической энергией, чтобы преодолеть энергию связи с ловушками. В упомянутой выше работе [10] было показано, что водородный обмен в стали не оказывал существенного влияния на высвобождение трития в виде молекул HT при температуре 473 K, в то время как при 673 K значительно усиливалось извлечение трития в форме HT. Авторы сообщили, что при температуре 473 K извлечение трития происходит в виде молекул НТО за счет изотопного обмена с водой, присутствующей в установке.

По данным, представленным на рис. 3, было рассчитано во сколько раз отличаются отношения сигналов молекул HD и H₂, полученные для облученного и необлученного образцов (Δ) при температурах 673 K и 773 K:

$$\Delta = \frac{[M3]/[M2]_{\text{облуч}}}{[M3]/[M2]_{\text{необлуч}}} \quad (1)$$

Полученные величины представлены на рис. 4. Из рис. 4 следует, что с ростом температуры возрастает величина отношения относительного содержания HD в облученном и необлученном образцах. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры снижается влияние дефектов на скорость извлечения дейтерия. Следует ожидать, что при более высоких температурах скорости обмена в облученных и необлученных образцах будут сопоставимы и величина отношения Δ будет близка к единице.

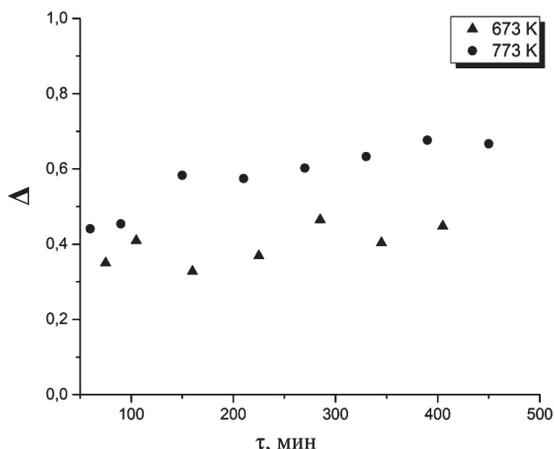
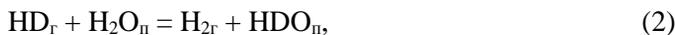


Рис. 4. Зависимости отношений сигналов масс-спектрометра Δ от времени при температурах 673 К и 773 К

Из полученных результатов ТДС анализа (рис. 5) следует, что выдержка в газообразном водороде позволяет почти полностью удалить дейтерий из образцов. На термодесорбционных спектрах образцов, подвергнутых изотопному обмену, количество дейтерия в виде молекул HD, HDO, D₂O ниже, чем на спектрах без изотопного обмена, а содержание D₂ не превышает уровня фона. Присутствие тяжелой воды в спектрах может объясняться протеканием реакций изотопного обмена на поверхности между водородом и парами воды:



По представленным ТДС профилям были рассчитаны интегральные количества дейтерия в образцах до и после изотопного обмена, на основании которых оценивалась степень извлечения дейтерия:

$$A = [\text{D}_{\text{нач}}]/[\text{D}_{\text{кон}}], \quad (4)$$

где $[\text{D}_{\text{нач}}]$ – содержание дейтерия в насыщенном образце без изотопного обмена, $[\text{D}_{\text{кон}}]$ – содержание дейтерия в образце после изотопного обмена.

При условии, что погрешность определения содержания дейтерия методом ТДС составляет 15 %, степени извлечения для необлученного и облученного образцов равны $20,6 \pm 4,4$ и $13,3 \pm 2,8$ соответственно. Сравнивая полученные значения, можно отметить, что выдержка в газообразном водороде

необлученного образца позволяет достичь более высокой эффективности извлечения дейтерия по сравнению с образцом, подвергнутым предварительному облучению.

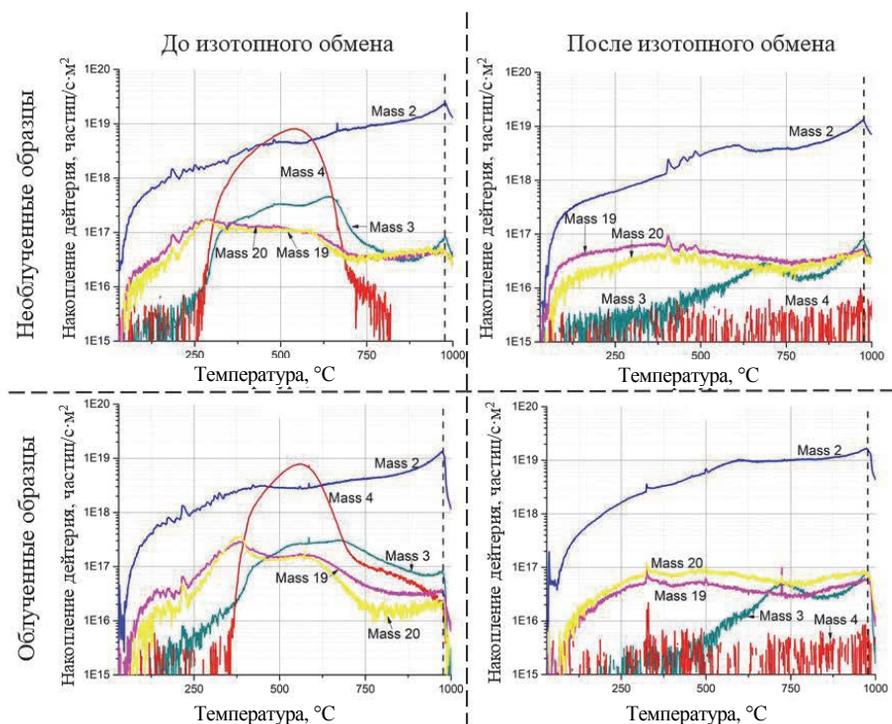


Рис. 5. ТДС профили облученного и необлученного образцов бронзы до и после удаления дейтерия методом изотопного обмена

Данные величины следует воспринимать как оценку снизу в связи с тем, что в знаменатель ($[D_{\text{кон}}]$) входит количество дейтерия, определенное по всем дейтерийсодержащим массам, в том числе массам 19 и 20. Появление молекул HDO и D_2O , вероятно, обусловлено их прилипанием к поверхности образца, который после проведения эксперимента по изотопному обмену остывал в атмосфере, содержащей данные молекулы. В связи с этим рост 19 и 20 масс, наблюдаемый на спектрах, начинается сразу же после начала нагрева и, возможно, связан с десорбцией соответствующих молекул с поверхности, при этом не связан с дейтерием, содержащимся в объеме образца. Наличие возможности корректного определения доли таких молекул позволило бы с более высокой точностью определить степень извлечения, которая, вероятно, выросла бы в несколько раз.

Дополнительно была проведена оценка эффективности извлечения дейтерия из необлученного образца путем отжига в вакууме при температуре 773 К. Образец выдерживался при этой температуре в течение ~ 1 ч. На рис. 6 представлены полученные после отжига при 773 К профили ТДС. Степень извлечения дейтерия составила $17,0 \pm 3,6$. Стоит отметить, что в данном спектре выход молекул с массами 19 и 20, очевидно, связан с десорбцией дейтерия из

толщи образца. Данные массы не наблюдаются в спектре при нагреве до 500 °С в отличие от спектров, полученных после изотопного обмена (см. рис. 5).

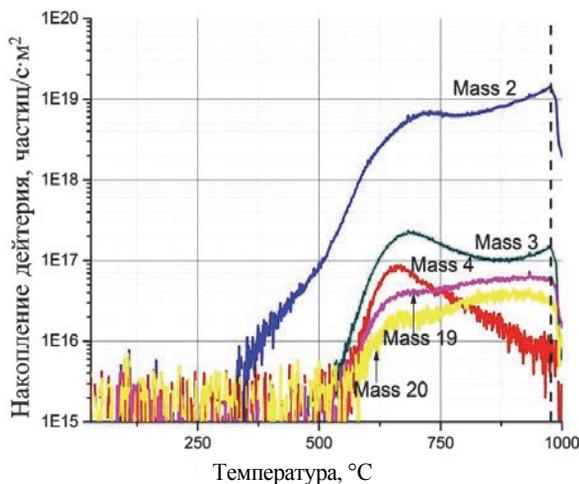


Рис. 6. Профили ТДС необлученного образца, насыщенного дейтерием, после отжига при 773 К

Заключение

Изучение характеристик взаимодействия изотопов водорода с материалами, механизмов изотопного обмена и влияния различных параметров (например, температуры) на его эффективность позволяет оценить возможность применения изотопного обмена в качестве метода детритизации материалов термоядерного реактора.

В рамках исследования эффективности извлечения дейтерия из образцов при выдержке в газообразном водороде изучалось влияние температуры и предварительного облучения образцов на скорость изотопного обмена. Было показано, что рост температуры благоприятно влияет на скорость изотопного обмена. Для увеличения скорости извлечения тяжелых изотопов водорода из дефектов материала требуется более высокая температура.

Также проводилась оценка влияния температуры предварительного отжига облученных образцов на накопление дейтерия. Из полученных результатов следует, что при предварительном отжиге облученных образцов бронзы при температуре 823 К и выше наблюдается значительное снижение удержания дейтерия.

Результаты данной работы подтверждают перспективность использования изотопного обмена как метода извлечения тяжелых изотопов водорода и позволяют рассматривать его в качестве альтернативы вакуумному отжигу в качестве одного из методов доочистки элементов вакуумной камеры.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода».

Список литературы

1. Roth J., Schwarz-Selinger T., Alimov V. Kh., Markina E. Hydrogen isotope exchange in tungsten: discussion as removal method for tritium // *J. of Nucl. Materials*. 2013. Vol. 432, N 1–3. P. 341–347.
2. Ahlgren T., Jalkanen P., Mizohata K., Tuboltsev V. Hydrogen isotope exchange in tungsten during annealing in hydrogen atmosphere // *Nucl. Fusion*. 2019. Vol. 59. P. 026016.
3. Крат С. А., Васина Я. А., Пришвицын А. С., Фефелова Е. А., Попова М. А., Гаспарян Ю. М., Писарев А. А. Замещение тяжелых изотопов водорода в вольфрамовых слоях при выдержке в газе // *ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез*. 2020. Т. 43. Вып. 3. С. 71–78.
4. Nobuta Y., Hatano Y., Lee S. E., Nakayama M. Hydrogen isotope exchange in tungsten during heating in hydrogen isotope gas atmosphere // *Fusion Engin. and Design*. 2020. Vol. 157. P. 111703.
5. Vuoriheimo T., Jalkanen P., Liski A., Mizohata K. Hydrogen isotope exchange mechanism in tungsten studied by ERDA // *Physica Scripta*. 2020. Vol. 171, N 1. P. 014056.
6. Markelj S., Zaloznik A., Schwarz-Selinger T., et al. In situ NRA study of hydrogen isotope exchange in self-ion damaged tungsten exposed to neutral atoms // *J. of Nucl. Materials*. 2016. Vol. 469. P. 133–144.
7. Petuya R., Nosir M.A., Crespos C., Muino R. D. et al. Isotope Effects in Eley-Rideal and Hot-Atom Abstraction Dynamics of Hydrogen from Tungsten (100) and (110) Surfaces // *J. of Phys. Chem.* 2015. Vol. 119, N 27. P. 15325–15332.
8. Matveev D., Hansen P., Dittmar T., Koslowski H. R., Linsmeier Ch. Modeling of H/D isotope-exchange in crystalline beryllium // *Nucl. Materials and Energy*. 2019. Vol. 20. P. 100682.
9. Houben A., Scheuer J., Rasinski M. et al. Hydrogen permeation and retention in deuterium plasma exposed 316L ITER steel // *Nucl. Materials and Energy*. 2020. Vol. 25. P. 100878.
10. Wang Z., Chen Ch., Xiang X. et al. Trace tritium removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption with/without hydrogen isotope exchange // *Fusion Engin. and Design*. 2019. Vol. 149. P. 111330.
11. Wang Z., Chen Ch., Song Y. et al. Deuterium retention removal in China reduced activation ferritic-martensitic steels through thermal desorption and hydrogen isotope exchange // *Fusion Engin. and Design*. 2018. Vol. 126. P. 139–146.
12. Pajuste E., Kizane G., Avotina L. et al. Tritium retention in plasma facing materials of JET ITER-Like-Wall retrieved from the vacuum vessel in 2012 (ILW1), 2014 (ILW2) and 2016 (ILW3) // *Nucl. Materials and Energy*. 2021. Vol. 27. P. 101001.