

# ЯДЕРНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ, ВКЛЮЧАЯ ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ЭКСПЛУАТАЦИЮ И ВЫВОД ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ (05.14.03)

УДК 533.9:669.2

DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-31-36

## Исследование процесса накопления дейтерия в сплаве CuCrZr методом термодесорбционной спектроскопии

Н.П. Бобырь, Д.С. Дугин, А.А. Медников

В настоящее время главным мировым термоядерным проектом является ИТЭР. Данный реактор должен функционировать в условиях повышенных тепловых и энергетических нагрузок. В связи с этим анализ поведения конструкционных материалов в ходе работы реактора является важной теоретической и экспериментальной задачей.

В процессе работы ИТЭР важным фактором, влияющим на оборот топлива, считается захват изотопов водорода (в особенности радиоактивного трития) в конструкционные материалы реактора, действующий как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы в целом.

Выполнено исследование насыщенных в дейтерии при различных температурах образцов отожженного сплава CuCrZr с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС) при различных температурах насыщения: 350, 400, 450, 500 °С. Насыщение производилось при давлении 5 атм. в течение 25 ч. Исследование захвата дейтерия проходило на стенде ТДС, расположенном в НИИ «Курчатовский институт». Нагрев в ходе термодесорбционной спектроскопии осуществлялся до температуры 977 °С со скоростью 0,5 К/с.

Сделан анализ влияния легирующих добавок в сплаве CuCrZr. 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.

*Ключевые слова:* сплав CuCrZr, термодесорбционная спектроскопия, ТДС, дейтерий, ИТЭР.

*Для цитирования:* Бобырь Н.П., Дугин Д.С., Медников А.А. Исследование процесса накопления дейтерия в сплаве CuCrZr методом термодесорбционной спектроскопии // Вестник МЭИ. 2021. № 6. С. 31—36. DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-31-36.

## Studying the Deuterium Accumulation Process in CuCrZr Alloy Using the Thermal Desorption Spectroscopy Method

N.P. Bobyr', D.S. Dugin, A.A. Mednikov

ITER is presently the world's key thermonuclear project. This reactor should operate under the conditions of increased thermal and power loads. In this regard, an analysis of the behavior of structural materials during the reactor operation is an important theoretical and experimental problem. During the ITER operation, an important factor that affects the fuel turnover is the capture of hydrogen isotopes (especially radioactive tritium) into the reactor structural materials, which has an effect on both the radiation environment and the plasma parameters as a whole. Annealed CuCrZr alloy samples saturated in deuterium at various temperatures were studied using the thermal desorption spectroscopy (TDS) method at different saturation temperatures equal to 350 °C, 400 °C, 450 °C, and 500 °C. The saturation was carried out at a pressure of 5 atm for 25 h. The deuterium capturing process was studied on the TDS setup located at the NRC Kurchatov Institute. In the course of thermal desorption spectroscopy, samples were heated to a temperature of 977 °C at a rate of 0.5 K/s. The influence of alloying additions in the CuCrZr alloy was analyzed. It is shown that in the obtained thermal desorption spectra there is a shift in the deuterium yield peak to the region of higher temperatures and an increased capture of deuterium with an increase in the sample saturation temperature in gaseous deuterium.

*Key words:* CuCrZr alloy, thermal desorption spectroscopy, TDS, deuterium, ITER.

*For citation:* 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;6:31—36. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-31-36.

## Введение

В связи с высоким спросом на энергию возрастает потребность увеличения объемов ее получения. Основными факторами применения тех или иных источников энергии являются: ресурсообеспеченность, экономическая составляющая и экологическая безопасность. В связи с постепенным истощением запасов углеводородов актуальность ядерной и термоядерной энергетики растет.

Создание перспективных конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики и исследование их свойств в данный момент является актуальной технической и технологической проблемой.

Важный фактор, влияющий на оборот топлива (смеси изотопов водорода — дейтерия и трития) в термоядерной системе, — его захват в материалы установки [1]. Накопление внедренных изотопов водорода (в особенности радиоактивного трития) в обращенных к плазме материалах, их обратное газовыделение в плазму и проникновение в систему охлаждения влияют как на радиационную обстановку, так и на параметры плазмы.

В настоящее время главный изучаемый проект термоядерной энергетики — международный термоядерный реактор ИТЭР [2]. В конструкции первой стенки ИТЭР используется сплав CuCrZr. Первая стенка непосредственно обращена в плазму и защищает внутрикамерные системы ИТЭР от тепловых потоков.

Исследовано накопление дейтерия в образцах сплава CuCrZr с помощью метода термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

## Экспериментальная установка

Термодесорбционная спектроскопия — метод изучения поведения газов в твердом теле, дающий информацию о количестве частиц, механизмах десорбции и др. [3, 4].

Метод характеризуется высокой чувствительностью и информативностью. Обработка термодесорбционных спектров позволяет получить зависимость скорости исследуемого процесса от температуры и покрытий. В этом состоит достоинство метода и причина его популярности [5]. Помимо информации о химическом составе поверхностных соединений и их концентрации, он позволяет определять температурную зависимость скорости десорбции, термическую стабильность поверхностных групп и энергию активации соответствующих процессов [6].

Анализ термодесорбционных спектров достаточно сложен. Типичные проблемы при проведении подобных экспериментов: идентификация молекул с одинаковыми массами, соотношение между ионным током в масс-спектрометре и реальными парциальными давлениями газов, учет формирования новых соединений в ионном источнике масс-спектрометра, влияние стенок вакуумной камеры, однородность температуры нагреваемого образца и др. [7].

Для проведения исследования использован термодесорбционный стенд (ТДС), схема которого дана на рис. 1.

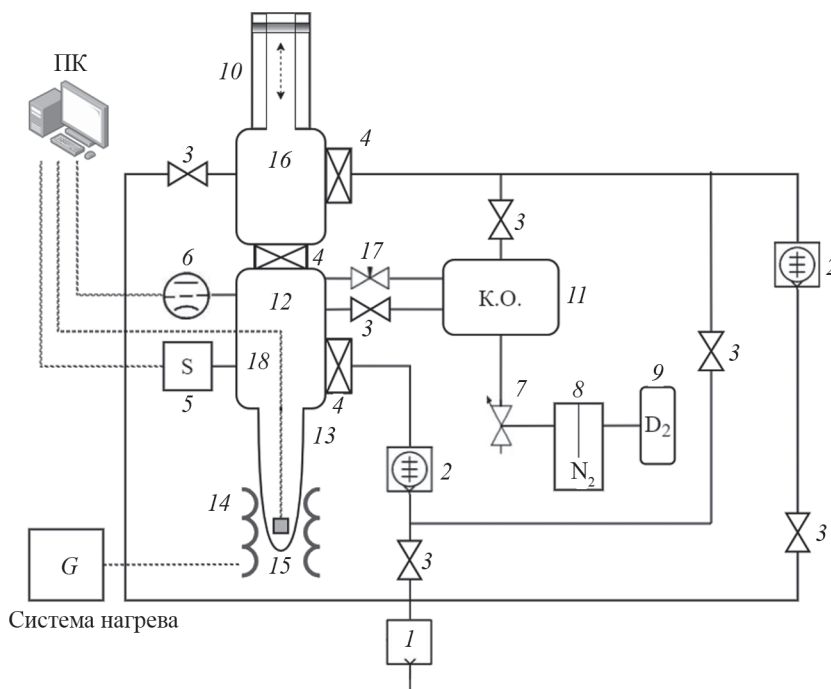


Рис. 1. Стенд ТДС:

1 — форвакуумный насос; 2 — турбомолекулярный насос; 3 — вентиль KF16; 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 — термодепара

Перед началом проведения эксперимента весь стенд прогревают и откачивают до давления порядка  $10^{-8}$  мбар. Затем один образец загружают в магнитоввод — магнитно-связанную поворотную-линейную проходную систему, на которой закреплен держатель для образца, вакуумный затвор открывается, и образец подается в нагревательную колбу. Он удерживается в колбе с помощью проволочного держателя. Источник нагрева представляет собой теплоизолированную цилиндрическую печь, способную перемещаться вертикально вверх-вниз для нагрева колбы. Нагрев контролируют с помощью системы нагрева, при этом скорость нагрева составляет 0,5 К/с.

В это же время записывают сигналы с масс-спектрометра с интервалом 5 с, что дает спектр с большим количеством точек для точной интерпретации и дальнейшего анализа. Запись показаний термопары с образца ведется на протяжении всего эксперимента с помощью программы LGraph.

Изменение показаний термопары от времени (температура системы нагрева) показано на рис. 2. Особый интерес представляет область линейного роста температуры, по которой строятся спектры десорбции из образцов отожженного сплава CuCrZr.

Показания с масс-спектрометра представляют собой зависимость значений ионного тока от времени с момента начала нагрева образца и могут быть переведены в зависимость от температуры образца.

Значения тока масс-спектрометра не являются окончательными. Для построения спектров ТДС нужно, для начала, перевести зависимость тока от времени в зависимость тока от температуры. Это выполнимо с

помощью сопоставлений данных термопары, показания которой представляют зависимость температуры по времени, и масс-спектрометра на участке нагрева, где он имеет линейную зависимость. Затем полученная зависимость тока от температуры с помощью калибровочного коэффициента переводится в зависимость потока десорбции от температуры.

Для определения значения калибровочного коэффициента рассматривается ступенчатая область. Данные «ступеньки» получены с помощью кратковременного натекания в объем дейтерия при заданном давлении. Точковые показания масс-спектрометра описываются выражением:

$$I = KQ, \quad (1)$$

где  $I$  — токовые показания масс-спектрометра на ступенчатой области;  $K$  — калибровочный коэффициент;  $Q$  — поток натекания дейтерия,  $Q = pS$ ,  $p$  — давление натекания дейтерия;  $S$  — проводимость калиброванной течи.

Таким образом, при определении калибровочного коэффициента из (1), осуществляется перевод зависимости тока от температуры в зависимость потока десорбции от температуры на интересующем участке линейного нагрева.

#### Анализ полученных результатов

Для исследования были выбраны образцы хромциркониевой бронзы Cu1Cr0,1Zr, предварительно прошедшие пробоподготовку путем шлифования и полировки поверхности абразивами с шероховатостью вплоть до P2500. Геометрические размеры —  $10 \times 10 \times 1$  мм. После изготовления их отжигали при тем-

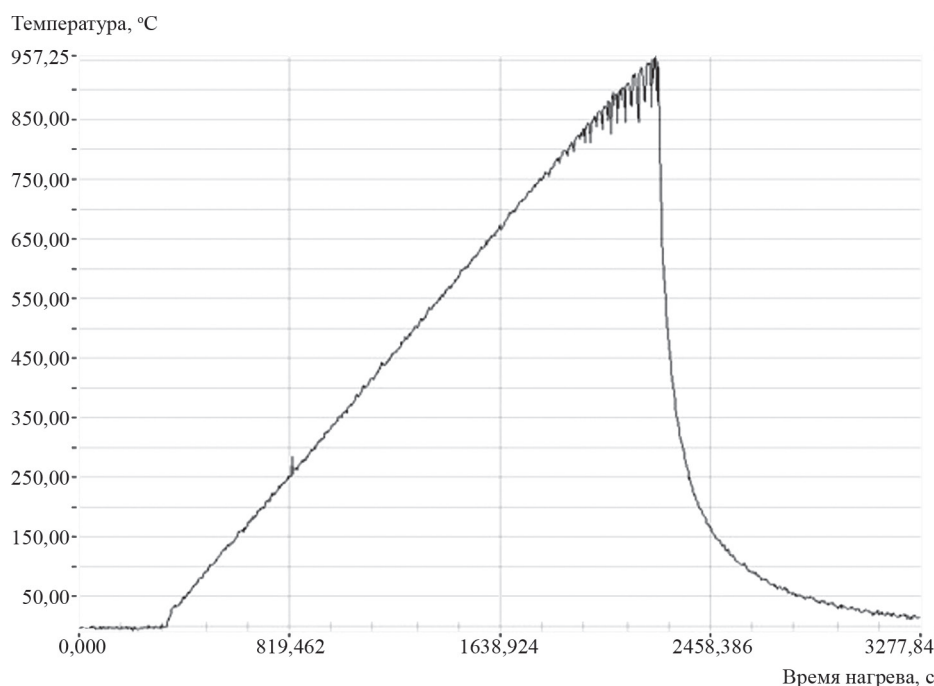


Рис. 2. Изменение показаний термопары по времени при скорости нагрева 0,5 К/с

пературе 900 °С в вакууме в соответствии с рекомендациями производителя. Затем они предварительно были насыщены в дейтерии в течение 25 ч при  $p = 5$  атм. и температурах в 350, 400, 450, 500 °С.

Экспериментально получены спектры термодесорбции отожженного сплава CuCrZr. Проанализированы все дейтерийсодержащие массы. Также на рис. 3 помимо полученных спектров M4 из отожженного сплава CuCrZr представлен результат ТДС Zr при насыщении в дейтерии при 375 °С и  $p = 0,2$  атм.

Как следует из данных рис. 3, максимальные значения потоков атомов дейтерия D наблюдаются в диапазоне значений температур от 500 до 750 °С.

По форме профилей можно заметить, что между собой накладываются два ТДС пика с максимумами при 500 и 625 °С. Предположительно первый пик связан с десорбцией растворенного в Cu дейтерия, а второй обусловлен десорбцией дейтерия из Zr. Сравнение полученных профилей термодесорбции отожженного сплава CuCrZr и чистого Zr подтвердило это предположение.

В [8] описан насыщенный в дейтерии сплав CuCrZr, отожженный при различных температурах методом ТДС, а также выполнен анализ образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС). Показано, что растворенные атомы Zr в свободном состоянии в сплаве CuCrZr являются основными местами удержания дейтерия, и растворимость Zr в сплаве увеличивается с ростом температуры. Следовательно, с ростом температуры увеличивается растворимость Zr в сплаве, вследствие чего растет поток десорбции с поверхности.

Смещение пика в область высоких температур может происходить также при существенном уменьшении коэффициента рекомбинации [9].

При интегрировании спектров в области температур, при которых выполнялся линейный нагрев, получены значения количества атомов D, десорбировавшихся с поверхности образцов отожженного сплава CuCrZr для различных температур насыщения, а также подтверждены данные из [10], приведенные к условиям настоящего исследования (рис. 4).

В работе [10] рассмотрен сплав отожженного CuCrZr, но насыщение в дейтерии проходило при 120, 240, 350 °С. Отмечено, что при росте температуры насыщения увеличивается количество десорбирующегося дейтерия при последующем ТДС. Итоги настоящего эксперимента согласуются с результатами [10], но в случае исследования отожженного сплава CuCrZr рост числа десорбирующихся атомов D прекращается при 400 °С. Далее накопление дейтерия остается неизменным при увеличении температуры насыщения.

### Выводы

Полученные экспериментальные спектры десорбции отожженного сплава CuCrZr показывают, что между собой накладываются два ТДС пика с максимумами при 500 и 650 °С, связанные с десорбцией растворенного в Cu дейтерия и дейтерия из Zr.

Доказано, что основной вклад в захват дейтерия в сплаве вносит цирконий.

При анализе использования сплава CuCrZr в качестве конструкционного материала термоядерных реакторов и установок следует учитывать столь существенный захват изотопов водорода и искать пути уменьшения количества накопленного трития в материале.

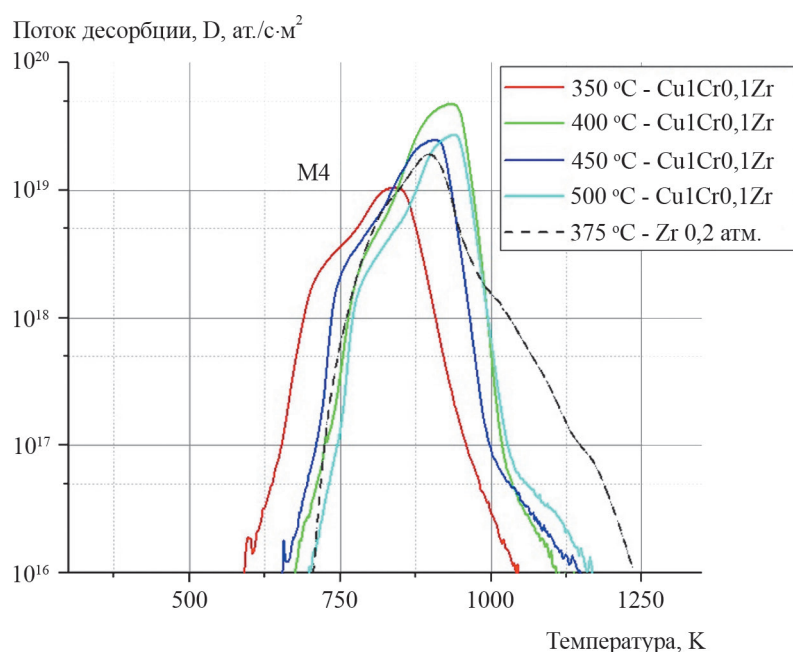


Рис. 3. Спектры ТДС M4 (D<sub>2</sub>) массы из отожженного сплава CuCrZr при температурах насыщения 350, 400, 450, 500 °С

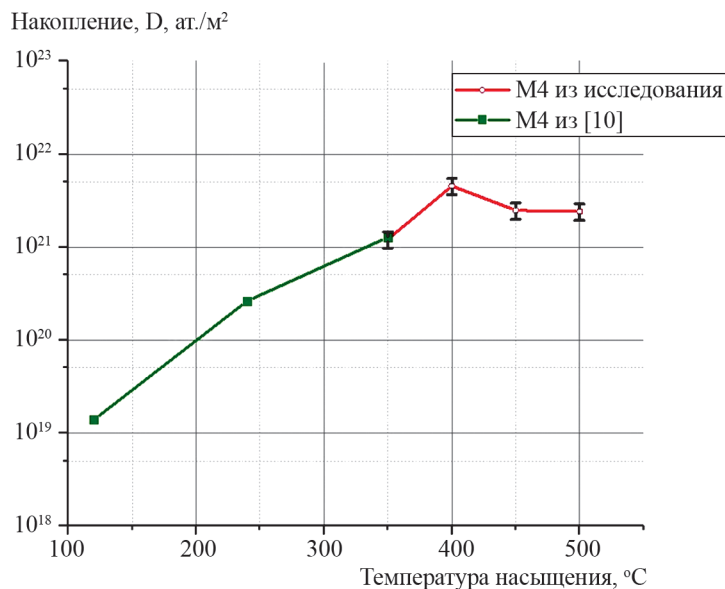


Рис. 4. Накопление дейтерия в образцах, насыщенных при различных температурах

### Литература

### References

1. **Pajuste E. e. a.** Tritium Retention in Plasma Facing Materials of JET ITER-Like-Wall Retrieved from the Vacuum Vessel in 2012 (ILW1), 2014 (ILW2) and 2016 (ILW3) // *Nuclear Materials and Energy*. 2021. V. 27. P. 101001.

2. **International Thermonuclear Experimental Reactor** [Электрон. ресурс] [www.iter.org/](http://www.iter.org/) (дата обращения 12.06.2021).

3. **Hurley C. e. a.** Numerical Modeling of Thermal Desorption Mass Spectroscopy (TDS) for the Study of Hydrogen Diffusion and Trapping Interactions in Metals // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. Iss. 8. Pp. 3402—3414.

4. **Castro F.J., Meyer G.** Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) Method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects // *J. Alloys and Compounds*. 2002. V. 330—332. Pp. 59—63.

5. **Таболкина Н.В.** Исследование характера взаимодействия атомов с подложкой и друг с другом // *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. Серия «Физика твердого тела и электроника». 2004. № 1. С. 19—28.

6. **Бекман И.Н.** Математика диффузии. М.: Изд-во «ОнтоПринт», 2016.

7. **Русинов А.А. и др.** Стенд для термодесорбционных измерений // *Приборы и техника эксперимента*. 2009. Т. 52. № 6. С. 116—121.

8. **Liu H.D. e. a.** The Major Trap Sites of Deuterium in CuCrZr Alloy // *Nuclear Materials and Energy*. 2020. V. 23. P. 100755.

9. **Зибров М.С. и др.** О возможности определения энергии связи водорода с дефектами по термодесорбционным измерениям с различными скоростями нагрева // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез»*. 2015. № 1. С. 32—41.

10. **Thi Nguyen L.A. e. a.** Desorption Dynamics of Deuterium in CuCrZr Alloy // *J. Nuclear Materials*. 2017. V. 496. Pp. 117—123.

1. **Pajuste E. e. a.** Tritium Retention in Plasma Facing Materials of JET ITER-Like-Wall Retrieved from the Vacuum Vessel in 2012 (ILW1), 2014 (ILW2) and 2016 (ILW3). *Nuclear Materials and Energy*. 2021;27:101001.

2. **International Thermonuclear Experimental Reactor** [Elektron. Resurs] [www.iter.org/](http://www.iter.org/) (Data Obrashcheniya 12.06.2021).

3. **Hurley C. e. a.** Numerical Modeling of Thermal Desorption Mass Spectroscopy (TDS) for the Study of Hydrogen Diffusion and Trapping Interactions in Metals. *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2015;40;8:3402—3414.

4. **Castro F.J., Meyer G.** Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) Method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects. *J. Alloys and Compounds*. 2002;330—332:59—63.

5. **Tabolina N.V.** Issledovanie Kharaktera Vzaimodeystviya Atomov s Podlozhkoy i Drug s Drugom. *Izvestiya SPbGETU «LETI»*. Seriya «Fizika Tverdogo Tela i Elektronika». 2004;1:19—28. (in Russian).

6. **Bekman I.N.** Matematika Diffuzii. M.: Izd-vo «OntoPrint», 2016. (in Russian).

7. **Rusinov A.A. i dr.** Stend dlya Termodesorbtsionnykh Izmereniy. *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*. 2009;52;6: 116—121. (in Russian).

8. **Liu H.D. e. a.** The Major Trap Sites of Deuterium in CuCrZr Alloy. *Nuclear Materials and Energy*. 2020;23: 100755.

9. **Zibrov M.S. i dr.** O Vozmozhnosti Opredeleniya Energii Svyazi Vodoroda s Defektami po Termodesorbtsionnym Izmereniyam s Razlichnymi Skorostyami Nagreva. *Voprosy Atomnoy Nauki i Tekhniki. Seriya «Termoyadernyy Sintez»*. 2015;1:32—41. (in Russian).

10. **Thi Nguyen L.A. e. a.** Desorption Dynamics of Deuterium in CuCrZr Alloy. *J. Nuclear Materials*. 2017;496:117—123.



**Сведения об авторах:**

**Бобырь Николай Павлович** — научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», e-mail: Bobyr\_NP@nrcki.ru

**Дугин Дмитрий Сергеевич** — лаборант-исследователь Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», e-mail: dmitrydugin@gmail.com

**Медников Артем Алексеевич** — младший научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», e-mail: cuprum.777@mail.ru

**Information about authors:**

**Bobyr' Nikolay P.** — Research Associate of National Research Center «Kurchatov Institute», e-mail: Bobyr\_NP@nrcki.ru

**Dugin Dmitriy S.** — Laboratory Assistant-researcher of National Research Center «Kurchatov Institute», e-mail: dmitrydugin@gmail.com

**Mednikov Artem A.** — Junior Researcher of National Research Center «Kurchatov Institute», e-mail: cuprum.777@mail.ru

**Работа выполнена при поддержке:** Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (приказ № 1953 от 29.09.2020)

**The work is executed at support:** National Research Center «Kurchatov Institute» (Order No. 1953 of 29.09.2020)

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

**Conflict of interests:** the authors declare no conflict of interest

**Статья поступила в редакцию:** 03.04.2021

**The article received to the editor:** 03.04.2021