

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.384.663

ПЕРВОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ТАНТАЛА
НА ЗАХВАТ ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В СПЛАВЕ W-Ta

© 2022 г. Н. П. Бобырь^а*, В. С. Ефимов^б, Д. А. Козлов^а, Д. С. Дугин^а, С. С. Ананьев^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова 1, Москва, 123182 Россия

^бНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
Каширское ш. 31, Москва, 115409 Россия

*E-mail: Bobyr_NP@nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.07.2021 г.

После доработки 12.07.2021 г.

Принята к публикации 14.07.2021 г.

В работе представлены результаты первого исследования захвата дейтерия в монокристаллические сплавы W, W-xTa ($x = 1, 3, 5$ концентрация в ат. %). Экспозиция в газообразном дейтерии проводилась в диапазоне температур 425–625 К при давлении 10^3 Па. Представлены результаты анализа захвата дейтерия в образцы методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС).

Ключевые слова: сплавы вольфрама, тантал, изотопы водорода, термодесорбционная спектроскопия

DOI: 10.56304/S2079562922010080

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вольфрам и его сплавы рассматриваются как одни из материалов, обращенных к плазме, для будущих термоядерных реакторов (ТЯР). Высокая температура плавления вольфрама в сочетании с высоким коэффициентом теплопроводности, а так же низкий коэффициент распыления ионами плазмы, делают вольфрам практически безальтернативным материалом для наиболее напряженных участков первой стенки вакуумной камеры ТЯР. В качестве материала, обращенного к плазме, W будет подвергаться интенсивным потокам дейтерия, трития, частиц гелия, а также нейтронов с энергией 14 МэВ от реакции D-T-синтеза. Облучение нейтронами вызовет изменение микроструктуры W за счет смещения в объеме и образования рения (Re) и осмия (Os) [1]. Такие изменения не только влияют на механические свойства материала, но и могут оказать существенное влияние на захват топлива (изотопов водорода). Так, например, было показано, что добавление 5 ат. % Re к W сильно снижает удержание изотопов водорода в образцах предварительно подогретых облучению тяжелыми ионами [2].

Кроме Re и Os рассматриваются варианты предварительного введения в вольфрам иных легирующих примесей, таких как Mo, Ta, Fe, Cr, V, как для повышения пластичности, так и для уменьшения захвата изотопов водорода. Однако, работ по исследованию влияния любых примесей, кроме рения, на накопление изотопов водорода крайне мало.

В работах Зайчука [3, 4] по плазменному облучению сплавов W-1%Ta и W-5%Ta дейтериевой плазмой до дозы порядка $3 \cdot 10^{25}$ D/м² было показано почти двукратное снижение накопления дейтерия по сравнению с чистым вольфрамом. Энергия ионов была 60 эВ, поток ионов составлял 10^{20} – 10^{21} D/(м² с), температура поверхности образца была выше 350°C. Интегральный захват в W-1%Ta и W-5%Ta, исследованный методом ТДС со скоростью нагрева 0.5 К/с до 1100°C, был близок и составил 1.6 и $1.8 \cdot 10^{21}$ D/м² соответственно. Авторы описывают спектры суперпозицией трех гауссовых пиков. Для W-1%Ta максимумы этих пиков приходятся на 541, 590–625 и 720°C. Наиболее высокотемпературный пик авторы связали с примесью тантала, поскольку амплитуда этого пика в ТДС W-1%Ta была в пять раз меньше, чем в ТДС W-5%Ta. Остальные два пика относятся к дефектам, присутствующим и в чистом вольфраме.

В сравнении с литературными данными захват в сплавы W-Ta оказался ниже, чем в чистый вольфрам при схожих условиях. Авторы связывают данный эффект с подавлением образования блистеров на поверхности экспериментальных образцов. Однако, это может быть не единственной причиной.

В работе [5] было проведено сравнительное исследование накопления дейтерия при ионном облучении в вольфраме и сплавах W-1%Ta и W-5%Ta. Образцы были облучены ионами дейтерия энергией 1 кэВ/D, плотность потока ионов со-

ставляла 10^{19} D/(м²·с) в диапазоне дозы облучения $2 \cdot 10^{23}$ – $1.2 \cdot 10^{24}$ D/м² при 330 К. Накопление дейтерия в образцах было исследовано методами ядерных реакций (МЯР) и термодесорбции. Профиль распределения дейтерия по глубине сплавов W–Ta более пологий, и, начиная с глубины 2 мкм, концентрация дейтерия в сплавах W–Ta на порядок и более превышает концентрацию дейтерия в вольфраме на той же глубине. Высокоэнергетический пик, в ТДС вольфрама со скоростью 1 К/с, приходящийся на 550 К, в ТДС сплавов W–Ta смещён на 100 К в область более высоких температур. Оба сплава W–Ta захватывают заметно большее количество дейтерия, нежели чистый вольфрам, причем при наибольшей дозе облучения разница наиболее выражена — на порядок величины.

На основании моделирования было высказано предположение, что в сплаве W–Ta присутствуют ловушки тех же типов, что и в W, однако добавка Ta повышает концентрацию внутренних дефектов. Основной вывод работы [5] следующий: высокий захват дейтерия в сочетании с тем фактом, что легирование танталом не улучшило пластичность вольфрама делает сплавы W–Ta непривлекательными для использования в термоядерных установках.

Различия в результатах двух исследований отчасти связаны с разной постановкой экспериментов особенно температурой образцов и дозой облучения. Сравнение ТДС спектров наводит на мысль, что при более низкой температуре, захват в ловушки с большей энергией связи происходит активнее. Поэтому, свободного дейтерия остается заметно меньше. А к тому же и доза ниже. Возможно, при большей дозе ловушки специфичные для W–Ta оказываются насыщенными, и остальной дейтерий остается растворенным. Вероятно в работе [5] повышение накопления происходит из-за того, что основной механизм — накопление в ловушках специфичных для W–Ta. При этом теплота растворения, из-за изменения кристаллической структуры может, наоборот, повышаться (хотя механизм неочевиден).

Кроме того, известна работа Зиброва [6] в которой исследовался захват дейтерия в сплаве W–3.3%TaC после насыщения в газе при давлении 10^5 Па температуре 800–963 К и облучении дейтериевой плазмой в диапазоне 1 – $18 \cdot 10^{24}$ D/м². Накопление дейтерия в сплаве с карбидом тантала оказалось немного меньше чем в поликристаллическом вольфраме.

Сравнение этих публикаций наглядно демонстрирует, что наличие нескольких публикаций о накоплении водорода в одном и том же вольфрамовом материале зачастую не позволяет сделать однозначные выводы о влиянии легирующего компонента на накопление.

В данной работе исследуется захват дейтерия в монокристаллические сплавы W, W–xTa после газового насыщения. Таким образом, будет исключено влияние блистеров из возможных причин, и, по сути, измерена растворимость дейтерия в исследуемых материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данном исследовании в качестве экспериментальных образцов использовались пластины из монокристаллических сплавов W, W–xTa ($x = 1, 3, 5$ концентрация в ат. %). Все образцы были механически отполированы до зеркальной поверхности и дегазированы в высоком вакууме при 1100 К в течение двух часов. В процессе дегазации образцов при повышенной температуре происходит релаксация поверхностных напряжений, которые образуются в ходе механической полировки, а так же выход растворенных в ходе изготовления газов, которые могут затруднить анализ накопления дейтерия.

Наборы образцов W, W–1%Ta, W–3%Ta, W–5%Ta по 4 шт. одновременно помещались в высоковакуумный объем, который откачивался до давления не менее $1 \cdot 10^{-5}$ Па, и затем нагревались внешним нагревателем до температуры 800 К, а после выдержки в течение двух часов температура снижалась. После достижения заданной температуры образцов откачка вакуумной камеры прекращалась, происходил напуск дейтерия в камеру до давления $1 \cdot 10^3$ Па. Экспонирование экспериментальных образцов в дейтерии происходило в течение 8 ч при температурах 425, 525, 625 К.

Количество дейтерия в сплавах W и W–Ta измеряли методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на специализированном ТДС-стенде в НИЯУ МИФИ [7]. Скорость нагрева образцов составляла 2 К/с. В ходе эксперимента анализировались все дейтерийсодержащие массы.

АНАЛИЗ НАКОПЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ

Проведен ТДС анализ 12 образцов насыщенных при трех различных температурах. На рис. 1 приведены ТДС-спектры дейтерия из образцов вольфрама и сплавов вольфрам-тантал насыщенных при температуре 625 К.

Форма всех ТДС-спектров идентична и имеет один ярко выраженный пик. Максимум пика соответствует температуре 770 К. Интегральное накопление дейтерия в образцах, рассчитанное с учетом всех дейтерий содержащих масс, в зависимости от концентрации примеси тантала показано на рис. 2.

Из полученных данных были рассчитаны константы растворимости для исследованных монокристаллических сплавов. На рис. 3 проведено сравнение с классическими результатами Фраун-

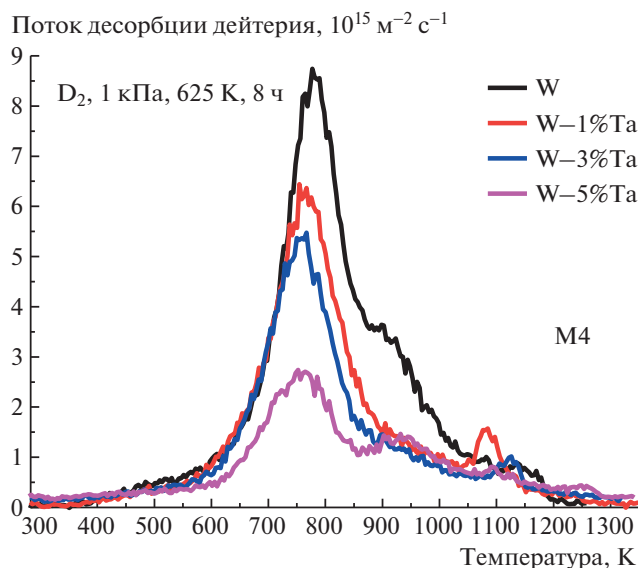


Рис. 1. ТДС-спектры D_2 из вольфрама и сплавов вольфрам–тантал насыщенных при температуре 625 К, давлении 10^3 Па.

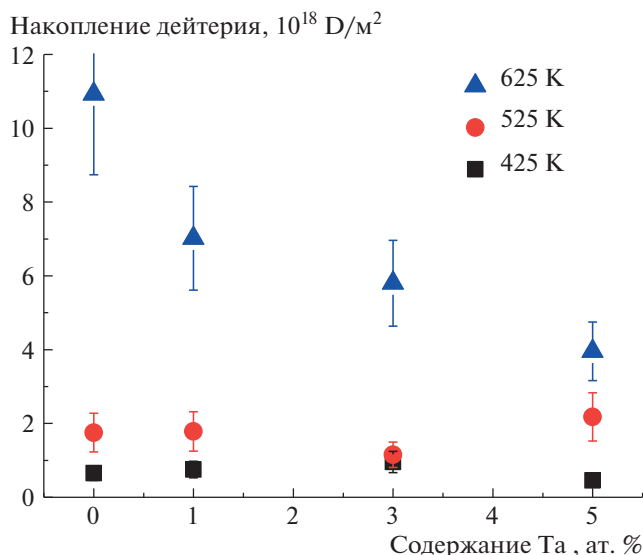


Рис. 2. Интегральное накопление дейтерия в образцах в зависимости от концентрации примеси тантала в вольфраме.

фельдера [8] и их аппроксимацией описываемой формулой:

$$S(T) = 9 \cdot 10^{-3} \exp(-1.04 \text{ эВ}/kT). \quad (1)$$

Отклонение от классической зависимости наблюдается так же и в экспериментах Бенемати [9], в которых образцы поликристаллического вольфрама и сплавов вольфрам–рений исследовались методом газовой проницаемости при давлении $0.7 \cdot 10^5$ Па и температуре 873 К.

Время насыщения в настоящем эксперименте рассчитывалось из теоретического значения коэффициента диффузии с некоторым запасом, и могло оказаться недостаточным для полного равномерного насыщения образцов при низких температурах. При расчетах растворимости в данной работе не учитывается влияние внутренних исходных дефектов структуры на захват дейтерия. Несмотря на то что отжиг при 1100 К не гарантирует удаление всех дефектов, их исходное количество в исследуемых материалах должно быть минимальное, в связи с тем что это структура материалов монокристаллическая, а количество производственных побочных примесей не превышает 100 а.п.м. Таким образом измерение захвата дейтерия в каждом экспериментальном образце происходит в 2–3х крупных монокристаллических зернах при практически полном отсутствии таких внутренних дефектов структуры как границы зерен. Тем не менее данный факт полностью не исключает присутствия других механизмов захвата дейтерия в исследуемых материалах кроме растворимости, поэтому полученные значения стоит рассматривать как эффективные константы растворимости.

Хорошее совпадение полученных результатов наблюдается с недавней работой Ванга [10], в которой так же наблюдается двукратное снижение захвата дейтерия в вольфраме при введении 5 ат. % тантала. Образцы так же как и в нашем эксперименте насыщались из газовой фазы при давлении 10^5 Па и температуре 673 К. Авторы объясняют эффект энергией связи межузельного атома вольфрама с примесным атомом тантала, основываясь на теоретических расчетах Судзо [11]. В сплавах вольфрама с рением и хромом такая энергия

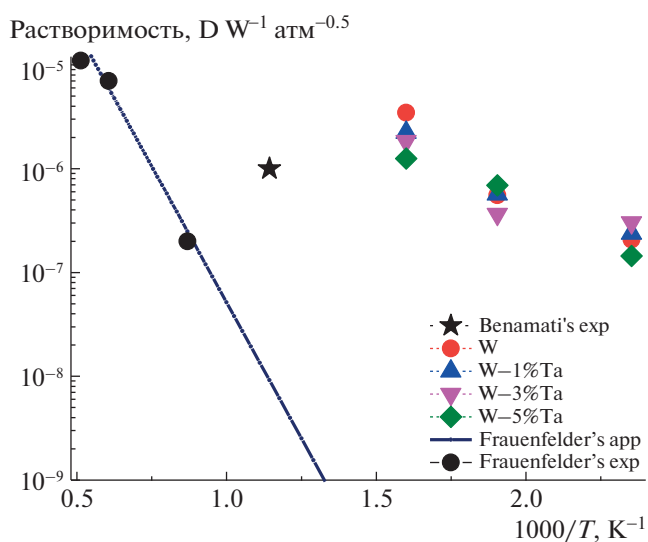


Рис. 3. Растворимость дейтерия в образцах вольфрама и сплавах вольфрам–тантал.

связи очень большая, таким образом, уменьшается вероятность захвата атомов изотопов водорода в кристаллической решетке. Особенно выражен данный эффект в образцах содержащих ионно-индуцированные дефекты структуры. Для тантала этот эффект менее выражен, но авторы работы предполагают что он может быть причиной снижения захвата дейтерия в сплавах вольфрам—тантал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследовано накопление дейтерия из газовой фазы в монокристаллических сплавах W, W—xTa ($x = 1, 3, 5$ ат. %). Количество дейтерия увеличивается с ростом температуры экспозиции в диапазоне температур 425–625 K.

2. Показано влияние примеси Ta на удержание дейтерия в монокристаллах W после газового насыщения. Примесь тантала заметно снижает растворимость дейтерия из газовой фазы в вольфраме при температуре насыщения 625 K с ростом концентрации примеси.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность С.В. Суслину за полезное обсуждение результатов работы.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (No. 18-72-10162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Bolt H. et al. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 43–52.
2. Hatano Y. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 93–97.
3. Zayachuk Y. et al. // Phys. Scr. 2011. V. T. 145. P. 014041.
4. Zayachuk Y. et al. // Nucl. Fus. 2013. V. 53. P. 013013.
5. Schmid K., Rieger V., Manhard A. // J. Nucl. Mater. 2012. V. 426. P. 247–253.
6. Zibrov M. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 1045–1048.
7. Rusinov, A., Gasparyan Yu. et al. // Instrum. Exp. Tech. 2009. V. 52. P. 871–876.
8. Frauenfelder R. // J. Vac. Sci. Technol. 1969. V. 6 (3). P. 388.
9. Benamati J.G. et al. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283–287. P. 1033–1037.
10. Wang J., Hatano Y. et al. // J. Nucl. Mater. 2021. V. 545. P. 152749.
11. Suzudo T., Tsuru T., Hasegawa A. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 505. P. 15–21.

The First Investigation of Tantalum Impurity Influence on Deuterium Retention in W—Ta Alloy after Gas Exposure

N. P. Bobyr¹, *, V. S. Efimov², D. A. Kozlov¹, D. S. Dugin¹, and S. S. Ananyev¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute, Moscow, 115409 Russia

*e-mail: Bobyr_NP@nrcki.ru

Abstract—This article presents the results of the first investigation of deuterium retention in W and W—xTa monocrystalline alloys ($x = 1, 3, 5$, at %). Exposure in gaseous deuterium was performed in the temperature range of 425–625 K at the pressure of 103 Pa. The results of thermal desorption spectroscopy (TDS) of deuterium retention in samples are presented.

Keywords: tungsten alloys, tantalum, hydrogen isotopes, thermal desorption spectroscopy