

# ЗАХВАТ И ДЕСОРБЦИЯ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Э110 ИОНАМИ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ

© 2024 г. А. Е. Евсин<sup>а</sup>, \*, Л. Б. Беграмбеков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

\*E-mail: aeevsin@mephi.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 16.08.2023 г.

Принята к публикации 17.08.2023 г.

В статье исследуется захват и десорбция изотопов водорода при облучении образцов циркониевого сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы. Установлено, что под действием облучения происходит водородный обмен между этим сплавом и газовой средой: часть дейтерия из облучающего потока захватывается в сплав, а из сплава частично десорбируется водород, содержащийся в нем изначально. В целом, содержание изотопов водорода в образце в результате водородного обмена увеличивается. Добавление к плазмообразующему газу 30 ат. % кислорода, а также повышение температуры образца с  $T = 450$  К до  $T = 600$  К замедляют захват дейтерия и ускоряют десорбцию водорода, приводя к снижению содержания изотопов водорода в образце. Увеличение дозы облучения сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы интенсифицирует и захват дейтерия, и десорбцию водорода. На основании результатов экспериментов предложен механизм водородного обмена между циркониевым сплавом и газовой средой под действием ионного облучения. Процесс включает в себя три стадии: реакции на окисленной поверхности циркониевого сплава (гидратация поверхностного оксида и образование молекул воды); реакции на границе металл-оксид; транспорт изотопов водорода через поверхностный оксидный слой в обоих направлениях. Поверхностные реакции, инициированные облучением, запускают процесс водородного обмена.

**Ключевые слова:** циркониевый сплав, водород, захват, десорбция, плазма

**DOI:** 10.56304/S2079562923030144

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Оксидные слои на поверхности металлов являются барьерами для диффузии водорода и препятствуют проникновению водорода с поверхности в глубину металла и наоборот (например, [1–3]). Однако, как было отмечено во многочисленных исследованиях, облучение металлов и их сплавов компонентами водородной плазмы модифицирует свойства их поверхностных оксидных слоев и активирует либо захват водорода в металл [4–7], либо десорбцию водорода из металла [4, 5, 7, 8], в зависимости от условий облучения. Установлено, что присутствие кислорода в облучающем потоке влияет на интенсивность обоих процессов [4, 5, 7, 8]. Кроме того, в экспериментах по облучению оксидированных поверхностей металлов атомами и ионами водорода отмечалась гидратация [5, 9, 10] и восстановление [7, 9–11] оксида на поверхности.

Несмотря на то, что в литературе встречается описание некоторых особенностей водородного обмена между металлами и газовой средой при облучении водородной плазмой, до сих пор не со-

ставлено достаточно полной картины процессов, определяющих это явление. Между тем, понимание влияния ионного облучения на водородный обмен между металлами и газовой средой чрезвычайно важно. Дело в том, что водородный обмен влияет на работу большого количества экспериментальных и технологических приборов и установок, например, термоядерных установок, содержащих плазменные камеры из нержавеющей стали [12, 13], и обращенные к плазме бериллиевые и вольфрамовые компоненты [14, 15]; нейтронных генераторов, в которых титановые мишени облучаются потоками ионов дейтерия и трития [16, 17]; водо-водяных ядерных реакторов, в которых циркониевые оболочки твэлов поглощают водород в результате взаимодействия с водой и продуктами ее радиолиза (атомами и ионами водорода, ОН-радикалами и др.) в активной зоне [18].

В данной работе изучались закономерности захвата и десорбции изотопов водорода при облучении циркониевого сплава Э110 (Zr–1%Nb) ионами дейтериевой плазмы.

**Таблица 1.** Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110 до и после облучения ионами дейтериевой и дейтерий-кислородной плазмы с энергией 650 эВ/ат (доза  $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ,  $T = 600 \text{ К}$ )

|                                                                                  | Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110, облученном ионами плазмы с энергией 650 эВ/ат, $\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |     |       |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------|
|                                                                                  | H                                                                                                                                 | D   | H + D |
| До облучения                                                                     | 3.4                                                                                                                               | 0   | 3.4   |
| После облучения без добавления кислорода ( $\text{D}_2$ )                        | 1.9                                                                                                                               | 2.0 | 3.9   |
| После облучения с добавлением кислорода ( $\text{D}_2 + 30 \text{ ат. \% O}_2$ ) | 1.3                                                                                                                               | 0.5 | 1.8   |

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Экспериментальные образцы ( $7 \times 7 \times 1 \text{ мм}^3$ ) вырезались из трубок циркониевого сплава Э110 (1.0 мас. % Nb, 0.045 мас. % O, 0.03 мас. % Hf, 0.01 мас. % Fe, 0.01 мас. % C) и промывались спиртом в ультразвуковой ванне. Каждый образец имел на поверхности естественную оксидную пленку толщиной 3–4 нм.

Облучение сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы проводилось при давлении дейтерия  $6.6 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ . Образцы облучались ионами  $\text{D}_2^+$  с энергиями 500 и 650 эВ/ат, потоком  $3 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}$  и различными дозами в диапазоне  $(1.0 - 5.6) \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ . В некоторых экспериментах в качестве плазмообразующего газа использовалась смесь  $\text{D}_2 + 30 \text{ ат. \% O}_2$  (при том же парциальном давлении дейтерия). Температура образцов в процессе облучения составляла 450 и 600 К в различных экспериментах.

После облучения образцы сплава Э110 подвергались анализу методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС). В процессе анализа образца он нагревался с постоянной скоростью 5 К/с, и с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMG 220 (Pfeiffer Vacuum) измерялись сигналы десорбирующихся из образца молекул  $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$ . Сигналы других молекул, содержащих водород и дейтерий, были пренебрежимо малы. Зависимости потоков десорбции молекул газов от температуры образца (ТДС-спектры) рассчитывались на основании показаний масс-спектрометра, откалиброванного по емкостному вакуумметру (Baratron), и предварительно измеренных скоростей откачки этих газов. Более подробная информация о процедуре ТДС-анализа и обработке данных приведена в работе [5]. Используя подход, описанный в работе [19], вычислялись и впоследствии анализировались “суммарные” ТДС-спектры водорода и дейтерия, рассчитанные по уравнениям (1) и (2):

$$S(\Sigma\text{H}) = 2S(\text{H}_2) + S(\text{HD}), \quad (1)$$

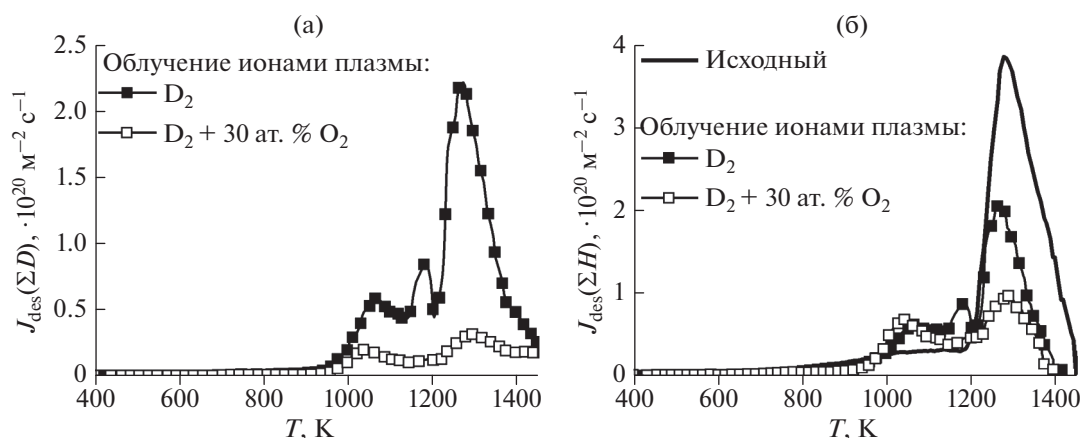
$$S(\Sigma\text{D}) = 2S(\text{D}_2) + S(\text{HD}). \quad (2)$$

В этих уравнениях,  $S(\Sigma\text{H})$  – “суммарный” ТДС-спектр водорода;  $S(\Sigma\text{D})$  – “суммарный” ТДС-спектр дейтерия;  $S(\text{H}_2)$ ,  $S(\text{HD})$ ,  $S(\text{D}_2)$  – ТДС-спектры молекул  $\text{H}_2$ , HD и  $\text{D}_2$ , соответственно. Количество атомов водорода и дейтерия в образцах определялось путем интегрирования соответствующих ТДС-спектров.

Каждый эксперимент проводился на новом образце, изначально содержащем определенное количество водорода ( $\sim 3.4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ ). Отклонения от этого значения для различных образцов не превышали 8%, что находится в пределах точности ТДС-анализа ( $\sim 11\%$ ). Количество водорода, десорбированного при облучении образца ионами плазмы, определялось как разница между количеством водорода в образце после эксперимента и исходным количеством водорода, содержащегося в образце. Поскольку дейтерий в сплаве Э110 изначально отсутствовал, то его захват под действием облучения определялся просто как содержание дейтерия в образце после эксперимента.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов показали, что при облучении образца сплава Э110, содержащего водород, ионами дейтериевой плазмы происходит водородный обмен между облучаемым сплавом и газовой средой. В ходе этого обмена в образце накапливается дейтерий, а из образца частично десорбируется водород. Количество захваченного дейтерия и вышедшего водорода значительно превышают соответствующие значения, измеренные при выдержке сплава Э110 в газовой среде  $\text{D}_2$  без облучения и при облучении атомами дейтерия с тепловыми энергиями [5]. В частности, под воздействием потока ионов дейтериевой плазмы с энергией 650 эВ/ат при температуре 600 К и дозе облучения  $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$  в образец сплава Э110 захватилось  $2.0 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  дейтерия. При этом десорбировалось  $1.5 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  изначально содержащегося в образце водорода (табл. 1). В результате, общее количество изотопов водорода в сплаве Э110 увеличилось.



**Рис. 1.** (а) ТДС-спектры дейтерия после облучения образца сплава Э110 ионами с энергией 650 эВ/ат (доза —  $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ,  $T = 600 \text{ К}$ ) в дейтериевой и дейтерий-кислородной плазме; (б) ТДС-спектры водорода после облучения образца Э110 ионами с энергией 650 эВ/ат (доза —  $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ,  $T = 600 \text{ К}$ ) в дейтериевой и дейтерий-кислородной плазме.

При появлении кислородсодержащих частиц в облучающем потоке ионов дейтерия было отмечено изменение интенсивности водородного обмена и соотношения количеств захваченных и десорбированных атомов изотопов водорода (табл. 1). В частности, добавление в плазмообразующий газ 30 ат. % кислорода снизило захват дейтерия в 4 раза и увеличило десорбцию водорода на 40%. В результате, общее количество изотопов водорода в образце сплава Э110 стало меньше, чем до облучения.

ТДС-спектры дейтерия и водорода, измеренные после облучения сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы (рис. 1), содержат максимум при температуре 1300 К и пики в диапазоне 900–1200 К. При этом в ТДС-спектре водорода, полученном при анализе исходного (необлученного) образца, максимум при 1300 К является единственным (рис. 1б). Поскольку известно, что наличие поверхностного оксидного слоя (в том числе, естественного оксида) является лимитирующим фактором для десорбции водорода из сплавов циркония [19, 20], логично предположить, что высокотемпературный пик ТДС-спектра при 1300 К соответствует десорбции водорода из металла с неповрежденным поверхностным оксидом. Тогда максимумы при более низких температурах свидетельствуют о десорбции водорода с тех участков поверхности, где оксидный слой по каким-либо причинам (механическое повреждение, растворение, ионное распыление, гидратация и т. д.) утратил свои барьерные свойства. Таким образом, по соотношению площадей под пиком при 1300 К и под низкотемпературной частью спектра ( $\leq 1200 \text{ К}$ ) можно судить о степени деградации барьерных свойств оксидного слоя.

Появление низкотемпературных максимумов в ТДС-спектрах дейтерия (рис. 1а) и водорода (рис. 1б) после облучения образца сплава Э110 ионами дейтериевой и дейтерий-кислородной

плазмы указывает на то, что под действием облучения поверхностный оксидный слой частично утрачивает свои защитные функции. Учитывая малый коэффициент распыления оксида циркония ионами дейтерия в условиях эксперимента (менее  $10^{-2}$  [21]), а также присутствие в газовой среде  $D_2 + 30$  ат. %  $O_2$  кислорода, поддерживающего наличие оксида на распыляемой поверхности, облегчение условий для выхода водорода из сплава Э110 нельзя объяснить удалением поверхностного оксидного слоя за счет распыления. По-видимому, утрата оксидным слоем своих защитных функций происходит за счет его гидратации (насыщения гидроксильными группами), как это наблюдалось ранее при облучении сплава Э110 атомами дейтерия с тепловыми энергиями [5].

Примесь кислорода в плазмообразующем газе приводит к уменьшению соотношения площадей под пиком 1300 К и под низкотемпературными максимумами в ТДС-спектрах дейтерия и водорода из образцов, облученных ионами плазмы. Следовательно, добавление кислородсодержащих частиц в поток ионов, облучающих образец в плазме, приводит к более существенному ухудшению барьерных свойств поверхностного оксидного слоя.

Эксперименты по облучению сплава Э110 ионами плазмы, инициируемой в газовой смеси  $D_2 + 30$  ат. %  $O_2$ , показали, что повышение температуры облучаемого образца с 450 до 600 К приводит к уменьшению количества захваченного дейтерия и увеличению количества десорбированного водорода (табл. 2). В результате, общее снижение содержания изотопов водорода в образце после облучения при температуре 600 К оказывается в два раза больше, чем после облучения при температуре 450 К.

Анализ ТДС-спектров показал, что после облучения сплава Э110 при температуре образца

**Таблица 2.** Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110 до и после облучения ионами дейтериевой и дейтерий-кислородной плазмы с энергией 650 эВ/ат, при различных температурах (450, 600 К)

|                                         | Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110, $\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |     |     |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
|                                         | H                                                                                  | D   | H+D |
| До облучения                            | 3.4                                                                                | 0   | 3.4 |
| После облучения при $T = 450 \text{ К}$ | 1.8                                                                                | 0.8 | 2.6 |
| После облучения при $T = 600 \text{ К}$ | 1.3                                                                                | 0.5 | 1.8 |

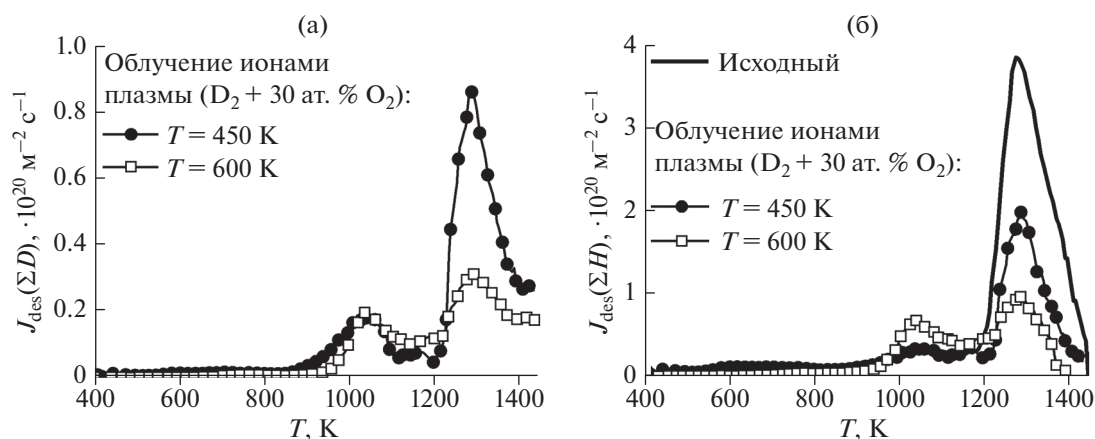
**Таблица 3.** Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110 до и после облучения ионами дейтериевой плазмы с энергией 500 эВ/ат, различной дозой ( $T = 600 \text{ К}$ )

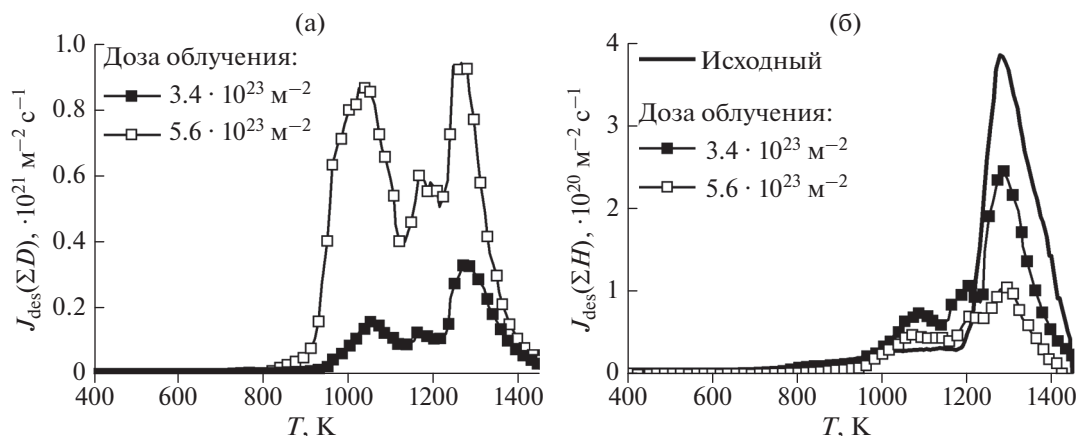
| Доза облучения, $\cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ | Содержание изотопов водорода в образце сплава Э110, $\cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ |      |       |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|
|                                                | H                                                                                  | D    | H + D |
| 0                                              | 3.4                                                                                | 0    | 3.4   |
| 3.4                                            | 2.6                                                                                | 3.8  | 6.4   |
| 5.6                                            | 1.3                                                                                | 15.3 | 16.6  |

$T = 600 \text{ К}$  максимум ТДС-спектра дейтерия при 1300 К становится значительно ниже, чем после облучения при температуре  $T = 450 \text{ К}$  (рис. 2а). При этом высоты низкотемпературных пиков термодесорбции (1050, 1170 К) практически не меняются. В результате, соотношение площадей под пиком при 1300 К и под низкотемпературной частью спектра уменьшается. В ТДС-спектре водорода это соотношение меняется аналогичным образом (рис. 2б). Описанная модификация формы ТДС-спектров означает, что повышение температуры образца не только интенсифицирует десорбцию водорода с поверхности, но и приводит к более значительному ухудшению барьерных свойств поверхностного оксидного слоя.

По мере увеличения дозы облучения образца сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы возрастает интенсивность водородного обмена между сплавом и газовой средой, а также меняется соотношение количеств захваченного дейтерия и десорбированного водорода. Как можно видеть из табл. 3, облучение ионами дейтериевой плазмы с энергией 500 эВ/ат дозой  $3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$  привело к захвату  $3.8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  дейтерия и десорбции  $0.8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  изначально содержащегося в сплаве водорода. При последующем увеличении дозы облучения с  $3.4 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$  до  $5.6 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$  в образец захватилось в три раза больше дейтерия, а десорбция водорода увеличилась на 60%.

Увеличение дозы ионного облучения сплава Э110 приводит также к изменению формы ТДС-

**Рис. 2.** (а) ТДС-спектры дейтерия после облучения образца сплава Э110 ионами плазмы, инициированной в  $\text{D}_2 + 30 \text{ ат. \% O}_2$  ( $E = 650 \text{ эВ/ат}$ , доза  $- 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ); (б) ТДС-спектры водорода после облучения образца сплава Э110 ионами плазмы, инициированной в  $\text{D}_2 + 30 \text{ ат. \% O}_2$  ( $E = 650 \text{ эВ/ат}$ , доза  $- 1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-2}$ ).



**Рис. 3.** (а) ТДС-спектры дейтерия после облучения образца сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы ( $E = 500$  эВ/ат,  $T = 600$  К) различной дозой; (б) ТДС-спектры водорода после облучения образца сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы ( $E = 500$  эВ/ат,  $T = 600$  К) различной дозой.

спектров дейтерия и водорода из этого сплава (рис. 3). При малых дозах облучения ионами дейтериевой плазмы с энергией 500 эВ/ат высокотемпературный максимум при 1300 К является доминирующим в ТДС-спектре дейтерия, в то время как высоты низкотемпературных пиков оказываются значительно меньше (рис. 3а). С увеличением дозы облучения низкотемпературная часть спектра сравнивается по высоте с высокотемпературной, а количество дейтерия, выходящего в процессе ТДС-анализа из образца при низких температурах, начинает превышать количество дейтерия, выходящего в диапазоне 1200–1400 К. Изменения формы ТДС-спектра водорода при увеличении дозы ионного облучения сплава Э110 носят схожий характер (рис. 3б), за исключением того, что высокотемпературный максимум при 1300 К в этом случае остается доминирующим в ТДС-спектре вплоть до дозы  $5.6 \cdot 10^{23} \text{ M}^{-2}$ .

Опираясь на описанную выше интерпретацию формы ТДС-спектров изотопов водорода из циркониевого сплава, можно сделать вывод о том, что с увеличением дозы ионного облучения все больше дейтерия выходит из образца при ТДС-анализе с участков поверхностного оксидного слоя, характеризующихся пониженными барьерными свойствами.

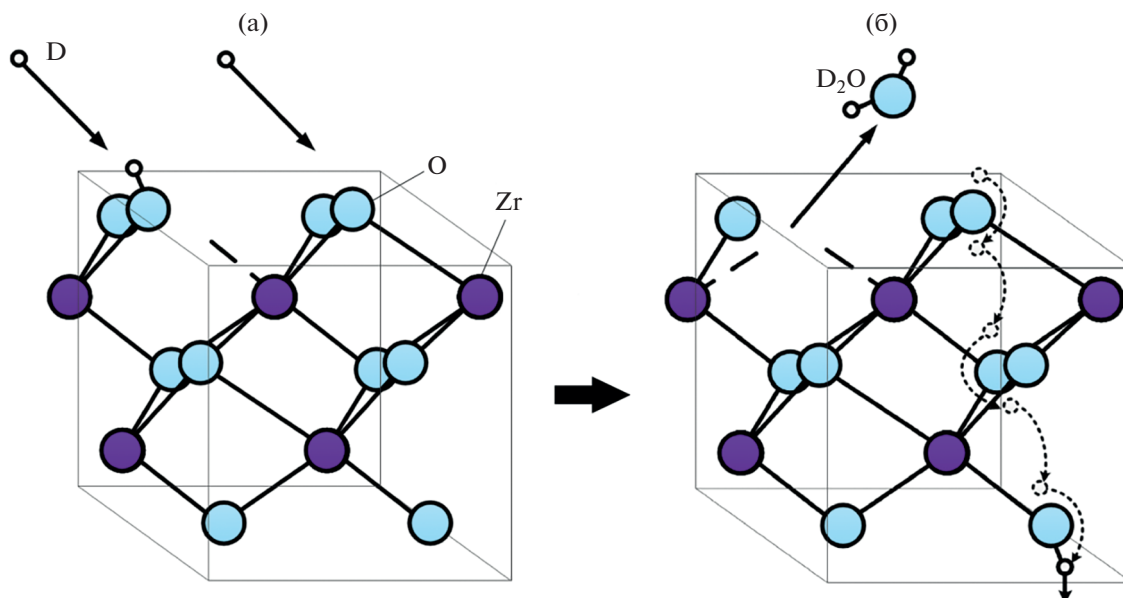
#### 4. МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ СПЛАВА Э110 ИОНАМИ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМЫ

Экспериментальные результаты, полученные в данной работе, а также результаты, представленные в наших предыдущих работах [5, 7, 19] и ряде работ других авторов [4, 9], позволяют предложить механизм водородного обмена между циркониевым сплавом и газовой средой при облучении

ионами дейтериевой плазмы. В рамках этого механизма водородный обмен включает в себя 3 стадии: реакции с участием изотопов водорода на оксидированной поверхности; реакции на границе металл-оксид; транспорт изотопов водорода через поверхностный оксидный слой в обоих направлениях.

Согласно имеющимся свидетельствам, наиболее энергетически выгодным состоянием водорода (или дейтерия) на поверхности [22] и в объеме [23] оксида циркония является нахождение его в составе гидроксила ОН (или ОD). Поэтому, вполне обоснованно полагать, что ионы дейтерия из потока, облучающего оксидированную поверхность циркониевого сплава, попав в оксид циркония, образуют связи с ионами кислорода (рис. 4а). Помимо термодинамических соображений, подтверждением этого предположения может служить экспериментально наблюдаемое насыщение оксида циркония гидроксильными группами при облучении его поверхности атомами и ионами изотопов водорода [5, 9].

Дейтерий, связанный в ОD-группу вблизи поверхности, может либо десорбироваться с поверхности, образовав молекулу с налетающим ионом дейтерия, либо диффундировать в глубь оксидного слоя (рис. 4б). Эксперименты по облучению циркониевых сплавов и других металлов атомами и ионами изотопов водорода, описанные в наших предыдущих работах [5, 7, 8, 19] и работах других авторов [4, 9], указывают на то, что изотопы водорода покидают окисленную поверхность в основном в составе молекул воды. Об образовании молекул воды на различных оксидированных поверхностях, облученных атомами и ионами водорода, прямо свидетельствовали масс-спектрометрические измерения [7, 9], а косвенно — восстановление оксидных поверхностей после облучения



**Рис. 4.** Схема процессов на оксидированной поверхности циркониевого сплава, приводящих к диффузии дейтерия сквозь оксидный слой к металлу или его десорбции с поверхности под действием облучения: (а) образование гидроксильной группы на оксидированной поверхности; (б) десорбция дейтерия с оксидированной поверхности в составе молекулы воды или его диффузия в глубь оксидного слоя.

атомами и ионами водорода в бескислородной атмосфере [9, 11].

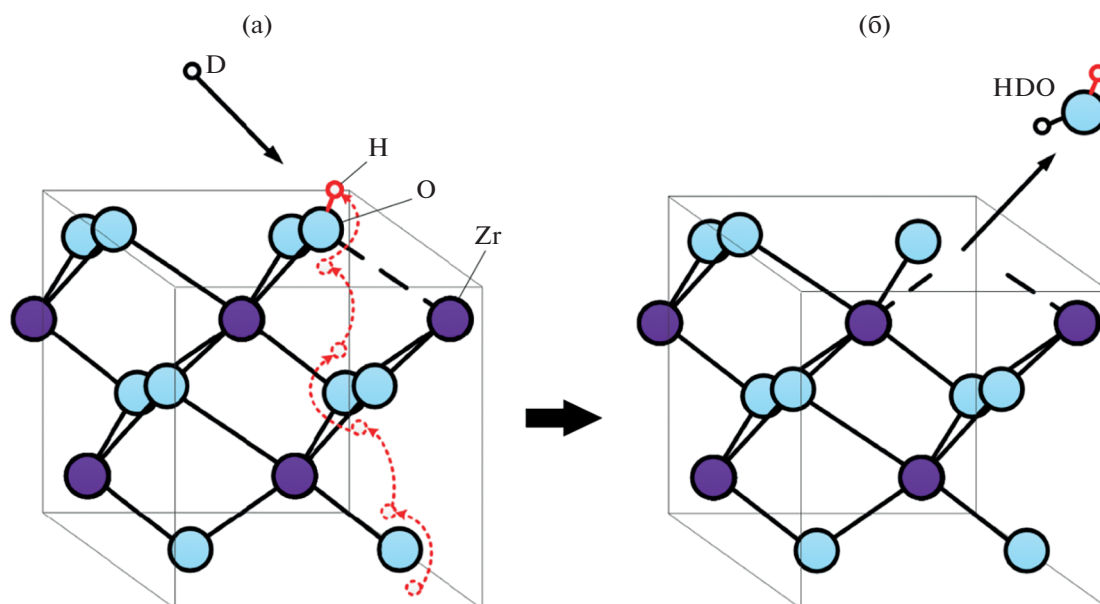
Учитывая, что предпочтительным состоянием изотопа водорода в оксиде циркония является его нахождение в составе  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ )-группы [23], наиболее убедительной представляется модель диффузии изотопов водорода в оксиде циркония, предложенная авторами работы [24]. Согласно этой модели, водород (или дейтерий) диффундирует, перескакивая между соседними ионами кислорода по мере их сближения и образуя водородную связь перед каждым перескоком. По описанному механизму оказавшийся вблизи поверхности дейтерий переносится с внешней границы оксидного слоя на внутреннюю. Достигнув внутренней границы, дейтерий переходит в металл.

Аналогичным образом происходит перенос водорода, изначально содержащегося в циркониевом сплаве, на поверхность (рис. 5). Сначала водород переходит из металла в оксидный слой и образует связь с ионом кислорода в структуре оксида циркония. Диффузия водорода к поверхности происходит за счет перескоков между соседними ионами кислорода в оксиде (рис. 5а). На поверхности водород в составе  $\text{OH}$ -гидроксила реагирует с ионом дейтерия облучающего потока или с соседним  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ )-гидроксидом и десорбируется в результате образования молекулы воды  $\text{HDO}$  или  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 5б).

Ключевым фактором, инициирующим водородный обмен между циркониевым сплавом и газовой средой, следует считать реакции на оксидирован-

ной поверхности сплава (гидратация поверхностного оксида и образование молекул воды), происходящие под действием ионного облучения. Эта гипотеза подтверждается тем, что, в отличие от облучения, воздействие молекулярного газа на сплав Э110 в среде  $\text{D}_2$  или  $\text{D}_2 + \text{O}_2$  не вызывает ни захват, ни десорбцию изотопов водорода [5]. На интенсивность протекания водородного обмена между сплавом Э110 и газовой средой под действием облучения ионами дейтериевой плазмы оказывают влияние условия облучения: температура образца, доза облучения, а также содержание кислорода в облучающем потоке.

Добавление кислорода в поток ионов дейтерия, облучающих циркониевый сплав, а также повышение температуры образца, по-видимому, вызывают ускорение реакций образования молекул воды на облучаемой поверхности. В результате, скорость десорбции изотопов водорода из сплава Э110 возрастает, и общее их содержание в сплаве уменьшается (табл. 1–2). При увеличении дозы облучения сплава ионами дейтериевой плазмы ускоряется не только десорбция водорода, но и захват дейтерия (табл. 3). Вероятной причиной интенсификации водородного обмена в этом случае является постепенное накопление гидроксильных групп в поверхностном оксидном слое. Согласно работе [5], при определенной степени насыщения оксидного слоя  $\text{OH}$  ( $\text{OD}$ )-группами создаются условия для ускоренного транспорта изотопов водорода сквозь этот слой.



**Рис. 5.** Схема процессов на оксидированной поверхности циркониевого сплава, приводящих к десорбции водорода, содержащегося в сплаве: (а) диффузия водорода сквозь оксидный слой к поверхности; (б) десорбция водорода с оксидированной поверхности в составе молекулы воды.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучались закономерности захвата и десорбции изотопов водорода при облучении циркониевого сплава Э110 (Zr–1%Nb) ионами дейтериевой плазмы. Исследована зависимость этих процессов от условий облучения (температура образца, доза облучения, содержание кислорода в газовой среде).

Обнаружено, что под действием облучения сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы происходит водородный обмен между ним и газовой средой: в сплав захватывается дейтерий, а из него частично выходит водород. В целом, количество изотопов водорода в сплаве при этом увеличивается. Добавление 30 ат. % кислорода в плазмообразующий газ, а также повышение температуры образца с 450 до 600 К способствуют уменьшению захвата и увеличению десорбции изотопов водорода, так что их общее содержание в сплаве снижается. Увеличение дозы облучения сплава Э110 ионами дейтериевой плазмы интенсифицирует и захват дейтерия, и десорбцию водорода.

Предложен механизм, описывающий водородный обмен между циркониевым сплавом и газовой средой при облучении ионами дейтериевой плазмы. В рамках этого механизма процесс водородного обмена включает в себя три стадии: реакции на оксидированной поверхности облучаемого сплава (гидратация поверхностного кислорода и образование молекул воды); реакции на границе металл-оксид; транспорт изотопов водорода сквозь поверхностный оксидный слой в обоих направле-

ниях за счет перескоков между соседними ионами кислорода. Поверхностные реакции, происходящие под действием облучения ионами плазмы, рассматриваются как ключевой фактор, инициирующий захват и десорбцию изотопов водорода.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00026.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Kato S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96 (5). P. 051912.  
<https://doi.org/10.1063/1.3269598>
2. Guo Y. et al. // Fusion Eng. Des. 2019. V. 149. P. 111340.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.111340>
3. Huang H. et al. // Fusion Eng. Des. 2020. V. 152. P. 111469.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111469>
4. Shi L.Q. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20 (6). P. 1840.  
<https://doi.org/10.1116/1.1506174>
5. Evsin A.E. et al. // Vacuum. 2016. V. 129. P. 183.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.01.022>
6. Schur D.V., Lavrenko V.A. // Vacuum. 1993. V. 44 (9). P. 897.  
[https://doi.org/10.1016/0042-207X\(93\)90247-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(93)90247-8)
7. Begrambekov L.B et al. // J. Surf. Invest. 2015. V. 9 (1). P. 190.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451015010255>

8. Беграмбеков Л.Б. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9 (3.) С. 265.  
<https://doi.org/10.1134/S2079562918030028>  
[Begrambekov L.B. et al. // Phys. At. Nucl. 2018. V. 81 (11). P. 1601].  
<https://doi.org/10.1134/S1063778818120025>
9. Axelsson K.-O., Keck K.-E., Kasemo B. // Appl. Surf. Sci. 1986. V. 25 (1-2). P. 217.  
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(86\)90040-1](https://doi.org/10.1016/0169-4332(86)90040-1)
10. Tepper B. et al. // Surf. Sci. 2002. V. 496 (1-2). P. 64.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01607-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01607-7)
11. Vesel A., Moztetic M., Balat-Pichelin M. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 387. P. 1140.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.098>
12. Yamauchi Y., Hirohata, Y., Hino T. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363-365. P. 984.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.136>
13. Shinoda N., Yamauchi Y., Hino T. // Fusion Eng. Des. 2014. V. 89 (7-8). P. 921.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.05.019>
14. Reinelt M., Linsmeier Ch. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390-391. P. 568.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.103>
15. Baron-Wiechec A. et al. // Fusion Eng. Des. 2018. V. 133. P. 135.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.05.075>
16. Barit I. Ya. et al. // Sov. At. Energy. 1982. V. 52. P. 424.  
<https://doi.org/10.1007/BF01123889>
17. Захаров А.М., Двойченкова О.А., Евсин А.Е. // Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5 (11-12). С. 964.  
<https://doi.org/10.1134/S2079562914090188>  
[Zakharov A.M., Dvoichenkova O.A., Evsin A.E. // Phys. At. Nucl. 2015. V. 78 (14). P. 1643].  
<https://doi.org/10.1134/S106377881514015X>
18. Zielinski A., Sobieszczyk S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36 (14). P. 8619.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002>
19. Begrambekov L.B. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44 (31). P. 17154.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.198>
20. Juillet C. et al. // Corros. Sci. 2020. V. 173. P. 108762.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108762>
21. Ziegler J., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM-The Stopping and Ranges of Ions in Solids. SRIM Co., Chester. 2008. [www.srim.org](http://www.srim.org).
22. Nakatsuji H. et al. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98 (46). P. 11840.  
<https://doi.org/10.1021/j100097a008>
23. Xiong K., Robertson J., Clark S.J. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102 (8). P. 083710.  
<https://doi.org/10.1063/1.2798910>
24. Rabone J., Van Uffelen P. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 459. P. 30.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.01.002>

## Trapping and Desorption of Hydrogen Isotopes under Irradiation of Zirconium Alloy E110 with Ions of Deuterium Plasma

A. E. Evsin<sup>1</sup>, \* and L. B. Begrambekov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

\*e-mail: [aeevsin@mephi.ru](mailto:aeevsin@mephi.ru)

Revised March 28, 2023; revised August 16, 2023; accepted August 17, 2023

**Abstract**—The paper investigates the trapping and desorption of hydrogen isotopes under irradiation of zirconium alloy E110 with ions of deuterium plasma. It is established that under the irradiation, hydrogen exchange between the alloy and the gaseous ambient occurs: part of deuterium from the irradiation flux is trapped by the alloy, and at the same time hydrogen initially contained in the alloy is partially desorbed. In general, hydrogen exchange results in an increase in the content of hydrogen isotopes in the sample. Addition of 30 at. % oxygen to the plasma-forming gas, as well as increasing the sample temperature from  $T = 450$  K to  $T = 600$  K, slows down deuterium trapping and accelerates hydrogen desorption, leading to a decrease in the content of hydrogen isotopes in the sample. Increasing the dose of irradiation of E110 alloy with deuterium plasma ions intensifies both deuterium trapping and hydrogen desorption. Based on the experimental results, the mechanism of hydrogen exchange between zirconium alloy and gaseous ambient under the ion irradiation is proposed. The process includes three stages: reactions on the oxidized surface of zirconium alloy (hydroxylation of surface oxide and formation of water molecules); reactions on the metal-oxide boundary; and transport of hydrogen isotopes through the surface oxide layer in both directions. Surface reactions initiated by irradiation trigger the hydrogen exchange process.

**Keywords:** zirconium alloy, hydrogen, trapping, desorption, plasma