

## **ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ АТОМАМИ ДЕЙТЕРИЯ НА ТРАНСПОРТ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА СКВОЗЬ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОКСИДНЫЙ СЛОЙ ЦИРКОНИЯ**

### **1. Введение**

Циркониевые сплавы являются материалом важнейших компонентов активной зоны водо-водяных реакторов. В процессе работы реактора в результате взаимодействия молекул воды и продуктов ее радиолиза с циркониевыми компонентами происходит захват водорода в цирконий. Накопление водорода в цирконии ограничивает ресурс реактора и глубину выгорания топлива. В связи с этим активно изучаются процессы взаимодействия атомов водорода и водородсодержащих молекул с окисленной поверхностью циркония. Известно, что облучение атомными частицами влияет на интенсивность и механизм протекания поверхностных реакций за счет энергии взаимодействия этих частиц с поверхностью. Однако, механизмы, регулирующие водородный обмен между цирконием и внешней средой, и особенно те из них, которые включают в себя облучение атомными частицами, по-прежнему мало изучены. В настоящей работе методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) исследовались закономерности транспорта изотопов водорода сквозь поверхностный оксидный слой циркония при облучении атомами дейтерия с тепловыми энергиями.

### **2. Методика проведения экспериментов**

В качестве исследуемых образцов использовались сегменты трубки из циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb) размером  $\sim 7 \times 7 \times 1$  мм, предварительно промытые в ультразвуковой спиртовой ванне. Все эксперименты в работе проводились на установке «МИКМА», представляющей собой автоматизированную установку, предназначенную для облучения образцов атомами, ионами и электронами, а также для проведения ТДС-анализа.

Эксперименты по выдержке образцов в газовой среде проводились в ТДС-камере установки «МИКМА». Давление кислорода в различных экспериментах составляло  $(1.2 \div 3.6) \times 10^{-2}$  Па, ряд экспериментов проводился в смеси кислорода и дейтерия, давление дейтерия составляло  $1.2 \times 10^{-1}$  Па.

Облучение образцов атомами дейтерия с тепловыми энергиями проводилось в камере атомарного облучения установки «МИКМА». Облучение проводилось при следующих параметрах. Рабочий газ – смесь газов  $D_2 + (0 \div 30)\% O_2$ , давление дейтерия  $1.2 \times 10^{-1}$  Па, расчетная плотность пото-

ка атомов дейтерия  $\sim 1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ , расчетная доза облучения  $\sim 1.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}$ .

Длительность всех упомянутых экспериментов составляла 3 ч, температура образца поддерживалась на уровне 600 К.

ТДС-анализ исследуемых образцов проводился в ТДС-камере установки «МИКМА» при следующих параметрах. Давление остаточного газа было не хуже  $7 \times 10^{-6}$  Па, скорость линейного нагрева образца составляла 5 К/с. При анализе измерялись сигналы молекул:  $\text{H}_2$ , HD,  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO,  $\text{D}_2\text{O}$ . Десорбция других молекул, содержащих водород или дейтерий, была незначительной.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

На основе анализа проведенных ранее ТДС-исследований изотопов водорода, растворенного в цирконии и оксиде циркония, была дана следующая интерпретация формы ТДС-спектров изотопов водорода. Основным максимум спектра, расположенный при температуре 1300 К, отвечает десорбции изотопов водорода, удерживаемых в глубине циркония, максимумы при температурах 1050 К и 1170 К – десорбции изотопов водорода из дефектов, расположенных в толще поверхностного оксидного слоя, а пики при температурах 450-500 К – десорбции изотопов водорода из соединений, возникающих на окисленной поверхности циркония (рис. 1).

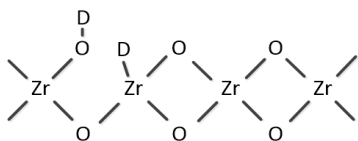


Рис. 1. Соединения на поверхности оксида циркония с участием дейтерия

Поскольку связь Zr-H(D) слабее, чем связь O-H(D), то можно предположить, что максимум ТДС-спектра при температуре  $T=450-500$  К отвечает десорбции изотопов водорода из поверхностных состояний типа Zr-H(D), в то время как атомы изотопов водорода из поверхностных гидроксильных групп десорбируются при больших температурах.

Анализ ТДС-спектров водорода после выдержки циркония в газообразном кислороде при температуре  $T=600$  К показал, что в процессе выдержки происходит переход атомов водорода из глубины циркония в дефекты поверхностного оксидного слоя, причем с ростом давления кислорода данный переход интенсифицируется.

Поведение водорода при выдержке циркония в дейтериево-кислородной газовой смеси при температуре  $T=600$  К слабо меняется по сравнению с выдержкой в кислороде. Десорбция захваченных атомов дейтерия составляет  $2 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$  и не зависит от давления кислорода в процессе выдержки (рис. 2).

Известно, что захват изотопов водорода из газовой фазы в цирконий с окисленной поверхностью начинается с диссоциативной адсорбции гетеролитического типа с последующим образованием химических связей (рис. 3). Поскольку при температуре  $T=600$  К время жизни атома дейтерия в поверхностном состоянии Zr-D много меньше, чем в O-D, то поверхность обогащается оборванными связями Zr-.

Оценки показали, что участие оборванной связи Zr- в процессе поверхностной диссоциации  $D_2$  с последующим захватом атомов дейтерия не приводит к повышению энергетического выхода этого процесса. Десорбция дейтерия, захваченного при облучении образца атомами с тепловыми энергиями в атмосфере  $D_2$ , увеличивается по сравнению с аналогичной величиной, полученной после выдержки образца в газе при тех же параметрах, и составляет  $5 \times 10^{16}$   $\text{см}^{-2}$ . Данное обстоятельство, по-видимому, вызвано ростом числа OD-групп и оборванных связей Zr- на поверхности из-за увеличения энергетического выхода при их создании под воздействием атомарного облучения, что обусловлено отсутствием энергетических затрат на диссоциацию  $D_2$ .

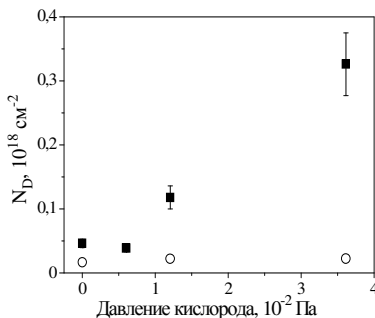


Рис. 2. Десорбция дейтерия из образца после облучения атомами дейтерия (■) и после выдержки в газе (○) в зависимости от парциального давления кислорода

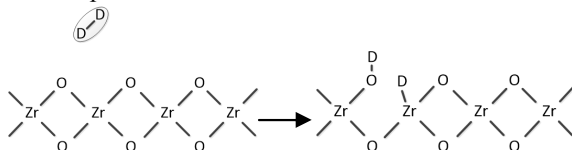


Рис. 3. Схема диссоциации молекулы  $D_2$  на поверхности оксида циркония с образованием химических связей

На рис. 2 видно, что захват дейтерия при атомарном облучении резко увеличивается с ростом парциального давления кислорода в смеси рабочих газов. Этот эффект может объясняться изменениями в термодинамике описанных выше поверхностных процессов, вызванными участием в этих процессах молекул кислорода. Взаимодействие молекул кислорода с поверхностью, обогащенной оборванными связями Zr-, приводит к ее экзотермическому окислению и к росту числа оборванных связей O-. Рост захвата дейтерия при этом может быть обусловлен двумя факторами. С одной стороны, увеличение числа оборванных связей O- приводит к росту поверхностных OD-групп с участием атомов дейтерия облучающего потока. С другой стороны, согласно оценкам, процесс поверхностной диссоциации молекул D<sub>2</sub> с захватом D-атомов, происходящий при участии оборванной связи O-, энергетически выгоднее аналогичного процесса, происходящего при участии оборванной связи Zr-.

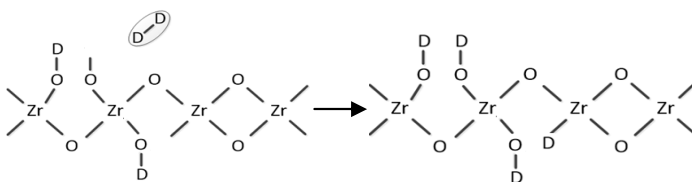


Рис. 4. Схема диссоциации молекулы D<sub>2</sub> на поверхности оксида циркония с образованием химических связей при участии оборванной связи O-, образованной в результате атомарного облучения в дейтериево-кислородной газовой смеси

После облучения образцов атомами дейтерия в дейтериево-кислородной смеси при температуре T=600 К в ТДС-спектрах HD и D<sub>2</sub> появляется низкотемпературный (450-500 К) максимум, что однозначно указывает на то, что атомы дейтерия занимают поверхностные состояния Zr-D уже после окончания эксперимента. Было установлено, что 75% изотопов водорода занимают состояния Zr-D из газовой фазы, по-видимому, в результате процесса, схематично указанного на рис. 4. Оставшаяся часть изотопов водорода, находящихся в описанных состояниях, вероятно, занимает их из нижележащих слоев. Превышение числа атомов дейтерия над числом атомов водорода в поверхностных состояниях Zr-D(H) вызвано подавляющим преобладанием атомов дейтерия, как в газовой фазе, так и в приповерхностной области.