

УДК 533.924

УДАЛЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ УГЛЕГРАФИТОВОГО КОМПОЗИТА И НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ДЕЙТЕРИЕВОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

*Л.Б. Беграмбеков, А.А. Айрапетов, С.В. Вергазов, А.А. Кузьмин, П.А. Шигин, Я.А. Садовский
(Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия)*

В работе представлены исследования процессов захвата и удержания кислорода в углеграфитовом композите (CFC), пиролитическом графите и нержавеющей стали при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода. Исследованы механизмы удаления кислорода из этих материалов путём чистки в дейтериевом тлеющем разряде. Показано, что для удаления кислорода, имплантированного в пиролитический графит перпендикулярно базовым плоскостям, достаточно удаления слоя толщиной чуть больше зоны внедрения (~2 нм). В CFC быстрые атомы дейтерия способствуют переносу кислорода вглубь материала. Таким образом, для удаления кислорода из CFC требуется распыление значительно более толстого (500—1000 нм) слоя. При облучении нержавеющей стали в плазме с примесью кислорода на её поверхности образуется барьерный слой толщиной, равной или немного больше зоны торможения ионов кислорода (2—4 нм). Такой слой накапливает основную часть имплантированного кислорода и предотвращает его проникновение вглубь материала. После распыления барьерного слоя кислород проходит в толщу образца. Представлены соображения об оптимальных условиях чистки материалов в тлеющем разряде.

Ключевые слова: дейтерий, кислород, плазма, тлеющий разряд, термодесорбция.

GLOW DISCHARGE CLEANING OF OXYGEN CONTAMINATED CFC AND STAINLESS STEEL. L.B. BEGRAMBEKOV, A.A. AYRAPETOV, S.V. VERGAZOV, A.A. KUZMIN, P.A. SHIGIN, Ya.A. SADOVSKIY. Investigations on oxygen trapping, retention and removing in stainless steel, pyrolytic graphite and carbon fiber composite after oxygen contaminated deuterium plasma irradiation are presented in the paper. Mechanisms of oxygen removal by exposure to deuterium glow discharge are studied. It is shown that a layer slightly thicker than oxygen stopping zone (~2 nm) is needed to be sputtered from pyrolytic graphite surface to remove practically all oxygen in case it was implanted perpendicular to the basal planes. In CFC fast deuterium atoms force oxygen transport into the bulk. Thus much thicker layer (500—1000 nm) must be sputtered from CFC surface for total oxygen removal. During oxygen contaminated plasma irradiation of stainless steel a barrier layer of oxygen stopping zone thickness (2—4 nm) is formed on the surface. This layer accumulates the main part of oxygen being implanted and prevents oxygen diffusion onto the bulk. After the barrier layer is sputtered residual oxygen penetrates into the bulk. Considerations on optimum glow discharge cleaning parameters are presented.

Keywords: deuterium, oxygen, plasma, glow discharge, thermodesorption.

ВВЕДЕНИЕ

Кислород является одной из основных и наиболее опасных примесей, особенно в термоядерных установках, использующих графиты или углеграфитовые композиты (CFC) в качестве контактирующих с плазмой материалов. Наличие кислорода в плазме приводит к большим потерям на излучение. Взаимодействие кислорода со стенкой приводит к её интенсивному разрушению и загрязнению плазмы. Для удаления кислорода из тайлов первой стенки они подвергаются облучению ионами дейтериевого тлеющего или высокочастотного разряда, специально зажигаемого в установке. Вместе с тем процессы, приводящие к удалению кислорода из материалов первой стенки при облучении ионами дейтерия, до сих пор изучены не достаточно, и поэтому процедуру удаления кислорода не удаётся оптимизировать. Работа посвящена исследованию закономерностей процессов, приводящих к удалению кислорода из углеграфитового композита типа CFC N11 (Франция), пиролитического графита и нержавеющей стали. Представлены механизмы и особенности захвата и удержания кислорода в углеродных материалах и нержавеющей стали при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода.

Эксперименты проводились с использованием самостоятельного газового разряда с накальным катодом. Величины ионных потоков и энергий в таком разряде близки к таковым при тлеющем разряде. Поэтому в работе используется термин «чистка в тлеющем разряде» по отношению к процессу облучения в настоящих экспериментах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследования с образцами из углеграфитового композита проводились на стенде для термодесорбционной спектроскопии (ТДС-анализа, описанного в работе [1]). Основной особенностью стенда является возможность проводить облучение образцов в плазме иницированного газового разряда и осуществлять их последующий термодесорбционный анализ в той же камере.

Эксперименты с образцами из нержавеющей стали проводились на универсальной установке ионно-плазменного облучения и ТДС-анализа ТДС-2 (рис. 1). Основными частями установки являются шлюзовая камера 1, камера ионного источника 2, плазменная камера 3, камера ТДС-анализа 4 и подвижный ввод образца 5. Все камеры откачиваются турбомолекулярными насосами через патрубки откачки 6. Плазменная камера и камера ТДС-анализа прогреваются до и охлаждаются во время экспериментов 7. Схема установки ионно-плазменного облучения и ТДС-анализа ТДС-2 (рис. 1). Основными частями установки являются шлюзовая камера 1, камера ионного источника 2, плазменная камера 3, камера ТДС-анализа 4 и подвижный ввод образца 5. Все камеры откачиваются турбомолекулярными насосами через патрубки откачки 6. Плазменная камера и камера ТДС-анализа прогреваются до и охлаждаются во время экспериментов 7.

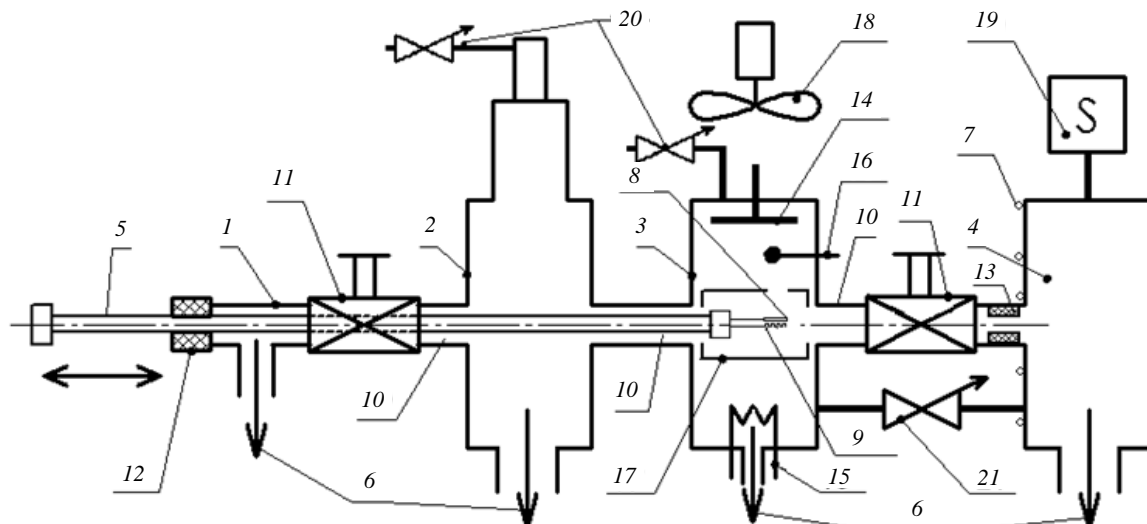


Рис. 1. Схема установки ионно-плазменного облучения и ТДС-анализа: 1 — шлюзовая камера; 2 — камера ионного источника; 3 — плазменная камера; 4 — камера ТДС-анализа; 5 — подвижный ввод образца; 6 — патрубки откачки; 7 — водяное охлаждение; 8 — образец; 9 — нагреватель образца; 10 — патрубки; 11 — проходные клапаны; 12 — ввод движения; 13 — уплотнение; 14 — анод; 15 — катод; 16 — зонд Ленгмюра; 17 — экран; 18 — вентилятор; 19 — квадрупольный масс-спектрометр; 20 — напуск газа; 21 — линия анализа газов в плазменной камере

На подвижном вводе образца находятся образец 8, нагреватель образца 9 и термopара (не показана на рис. 1). Ввод образца может перемещаться сквозь патрубки 10, проходные клапаны 11, ввод движения 12, уплотнение 13 и позволяет перемещать образец из камеры в камеру. Камера 2 предназначена для облучения образца ионным пучком и не использовалась в представленных экспериментах. Камера 3 предназначена для облучения образца в плазме газового разряда. Она содержит систему электродов 14, 15, необходимую для поддержания разряда, зонд Ленгмюра 16 и экран 17. Термодесорбционный анализ выполняется в камере 4 при помощи квадрупольного масс-спектрометра 19. Канал 21 с натекателем позволяет проводить анализ состава газов в плазменной камере во время разряда.

Скорость линейного нагрева образца при проведении ТДС-измерений в обеих установках составляла 5 К/с. Для абсолютной калибровки масс-спектрометра выход газа из образца моделировался потоком газа в плазменную камеру из калиброванного натекателя.

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для экспериментов использовались образцы из углеграфитового композита CFC N11, пиролитического графита и нержавеющей стали марки 12X18H10T (0,12% С, 18% Cr, 10% Ni, менее 1% Ti). После изготовления образцы подвергались обработке спиртом в ультразвуковой ванне. Перед каждым экспериментом образцы из углеродных материалов отжигались при 1800 К, а образцы из нержавеющей стали при 1450 К в течение 5 мин. Такая подготовка нержавеющей стали не давала их полного обезгаживания, но обеспечивала воспроизводимость экспериментальных результатов в пределах погрешности и предотвращала модификацию структуры нержавеющей стали.

Каждый цикл экспериментов включал в себя отжиг образца, облучение в $D_2 + 2\% O_2$ -плазме (в данном случае 2% кислорода является объемной долей в рабочем газе и долей ионов в облучаемом потоке) и последующее облучение в D_2 -плазме («чистка»). Облучение в $D_2 + 2\% O_2$ -плазме проводилось со следующими параметрами: энергия ионов $E_i = 100$ и 400 эВ/ат. (для CFC-образцов), поток ионов $j = 1 \cdot 10^{20}$ ат./ $(m^2 \cdot c)$, доза $5 \cdot 10^{23}$ ат./ m^2 , температура образца $T = 450$ К. Для «чистки» в тлеющем разряде параметры были следующие: энергия ионов $E_i = 100$ и 400 эВ/ат., поток ионов

$j = 1 \cdot 10^{19}$ ат./($m^2 \cdot c$), температура $T = 450$ К. Соответствующие комбинации энергий внедрения и «чистки» для экспериментов с образцами из CFC обозначены как 100/100, 100/400, 400/100 и 400/400. Во всех случаях облучение велось молекулярными ионами. Наличием атомарных ионов в данном разряде можно пренебречь.

Для оценки эффективности «чистки» в дейтериевой плазме была проведена серия экспериментов с разными длительностями «чистки», при этом после каждого эксперимента путём ТДС-анализа выяснялось количество оставшегося в образце кислорода.

При проведении ТДС-анализа кислород выходил из углеродных образцов в основном в виде молекул CO (99%) и малой доли молекул CO₂ (1%). В дальнейшем для углеродных образцов под десорбцией кислорода рассматривается десорбция CO. Суммарная десорбция кислорода из нержавеющей стали вычислялась как сумма атомов кислорода из молекул O₂, D₂O, HDO и H₂O. Для расчёта толщины слоя, расплывённого во время «чистки», проведены экспериментальные измерения коэффициентов распыления нержавеющей стали и CFC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Захват и удаление кислорода из CFC и пиролитического графита. В образцах из пиролитического графита было получено практически полное удаление кислорода при распылении слоя, чуть более толстого, чем зона торможения ионов кислорода (рис. 2). В отличие от этого распыление 50 нм поверхности CFC-образца приводило лишь к слабому уменьшению количества кислорода в нём. Дальнейшее распыление вело к практически линейному падению количества кислорода. Для удаления всего кислорода необходимо было распылить слой толщиной порядка 500 нм при «чистке» с энергией облучения 100 эВ и порядка 1000 нм при «чистке» с энергией 400 эВ. Однако время «чистки» с энергией 400 эВ оказывалось существенно меньше, чем ионами с энергией 100 эВ. Следует подчеркнуть, что эти соотношения оставались неизменными независимо от энергии ионов при облучении CFC в плазме с примесью кислорода. Десорбция кислорода не изменялась при изменении температуры образца от 200 до 120 °С.

Можно было бы предположить, что проникновение атомов кислорода в толщу образца происходило благодаря диффузии или наполнению пор в процессе облучения в D₂ + 2% O₂-плазме. Но в таком случае скорость удаления кислорода не должна зависеть от энергии бомбардирующих ионов, не должна быть постоянной и должна зависеть от температуры образца, чего не наблюдается в настоящих экспериментах.

Атомы кислорода могут проникать в толщу образца, участвуя в каскадах столкновений, инициированных быстрыми ионами дейтерия во время «чистки». В исследованном диапазоне энергий средняя энергия выбитых атомов будет равна $T = \frac{1}{2} E_D [4M_D M_C / (M_D + M_C)^2]$, где E_D и M_D — энергия и масса атомов дейтерия, M — масса атомов мишени. Величина $T = 20$ — 25 эВ для энергии ионов $E_i = 100$ эВ и $T \approx 100$ эВ для $E_i = 400$ эВ. Каждый атом дейтерия, бомбардирующий поверхность CFC с энергией 100 эВ, может выбить со своих мест около 4—5 атомов мишени, и как минимум 11—16 атомов могут быть выбиты со своих мест ионами с энергией 400 эВ. Это означает, что скорость перемещения атомов кислорода в глубину материала гораздо больше скорости их удаления из графита за счёт распыления поверхности ионами. Поэтому распыляемые поверхностные слои будут обеднены кислородом, а на определённом расстоянии от распыляемой поверхности будет достигаться максимальная для данных условий

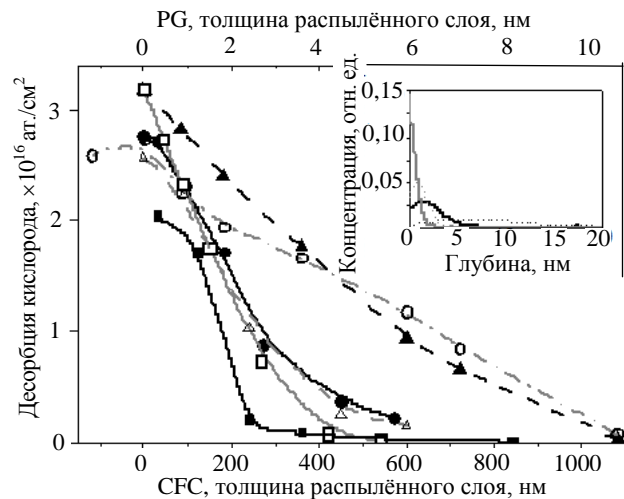


Рис. 2. Зависимость количества захваченного кислорода от толщины расплывлённого слоя и энергии внедрения/«чистки»: ■ — PG 400 эВ/400 эВ при 200 °С, CFC; ● — 100 эВ/100 эВ при 120 °С; ▲ — 400 эВ /400 эВ при 200 °С; ○ — 100 эВ/400 эВ при 200 °С; □ — 400 эВ/100 эВ при 200 °С; △ — 100 эВ/100 эВ при 200 °С. На врезке показаны профили внедрения ионов дейтерия и кислорода с энергией 100 и 400 эВ. Расчёт выполнен при помощи программы SCATTER [2]: — — D⁺, 100 эВ; ... — D⁺, 400 эВ; — — O⁺, 100 эВ; — O⁺, 400 эВ

концентрация кислорода. Толщина слоя максимальной концентрации будет постепенно уменьшаться по мере удаления кислорода в процессе распыления поверхности. Однако во всё время его существования будет сохраняться постоянный профиль концентрации кислорода в приповерхностной области, а следовательно, и постоянная скорость удаления кислорода.

Постоянная скорость удаления кислорода говорит о его равномерном распределении в приповерхностном слое во время проведения «чистки». Такое может быть возможно, если концентрация кислорода в постоянно перемещающемся «аккумулирующем» слое не изменялась во время «чистки». Более вероятно, что концентрация кислорода в этом слое находилась на уровне насыщения, а толщина этого слоя постепенно уменьшалась по мере распыления. После удаления этого слоя «чистка» была завершена.

Более низкая скорость удаления кислорода на первой стадии «чистки» говорит о пониженной концентрации кислорода в приповерхностном слое. Причиной этого может быть перераспределение атомов кислорода и дейтерия в зоне торможения сразу после завершения облучения в $D_2 + 2\% O_2$ -плазме.

Отношение коэффициентов распыления графита ионами дейтерия с энергиями 400 и 100 эВ равно $Y_{400 \text{ эВ}}/Y_{100 \text{ эВ}} \approx 1,5—1,6$. Это отношение меньше отношения количества атомов, смещённых в каскадах столкновений, образованных ионами с такими энергиями: $N_{400}/N_{100} \approx 4$. В результате концентрация кислорода в распыляемых приповерхностных слоях оказывается более высокой при «чистке» с энергией 100 эВ и, соответственно, большее количество кислорода удаляется с распылением каждого углеродного слоя. Поэтому для полного удаления кислорода ионами дейтерия с энергией 100 эВ требуется распылить меньший слой, чем при удалении кислорода ионами дейтерия с энергией 400 эВ.

В дополнение к этому в случае «чистки» 400 эВ ионами дейтерия концентрация кислорода в распылённых слоях оказывается ниже благодаря радиационно-индуцированным напряжениям. При облучении 400 эВ ионами дейтерия напряжение сжатия в зоне торможения и напряжение растяжения в более глубоких слоях оказываются больше. Это может способствовать прохождению атомов кислорода (и дейтерия) в толщу образца из зоны торможения и, соответственно, уменьшению концентрации кислорода в приповерхностном слое, что уменьшает скорость его удаления.

Для выбора оптимальных параметров «чистки» в условиях токамака можно предложить облуче-

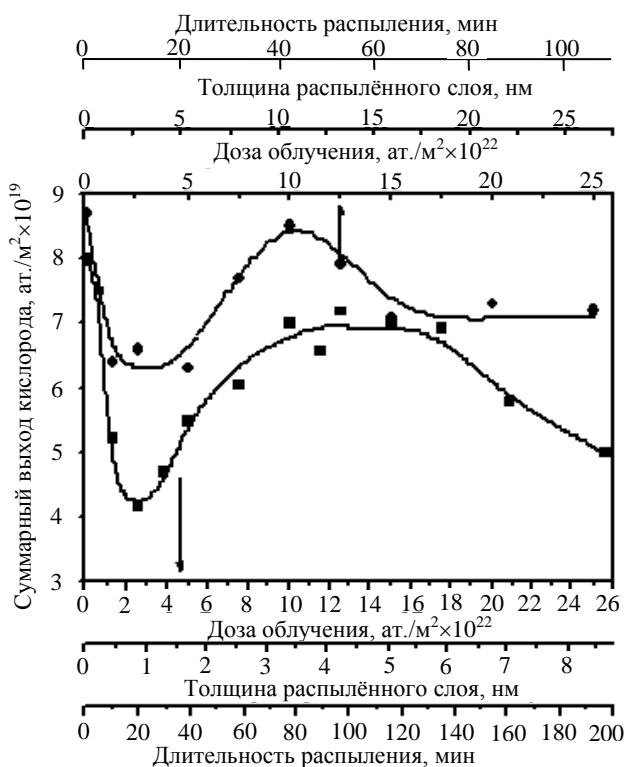


Рис. 3. Зависимость количества захваченного кислорода от времени 100 и 400 эВ/ат. D_2 чистки: ● — 400 эВ, внедрение и «чистка»; ■ — 100 эВ, внедрение и «чистка»

ние ионами дейтерия с энергией ~200 эВ. При этом интенсивность перемещения внедрённых атомов кислорода в глубину CFC будет меньше, чем при облучении ионами дейтерия с энергией 400 эВ. В то же время коэффициент распыления графита ионами дейтерия с энергией 200 и 400 эВ практически одинаков. Можно предполагать, что полное удаление кислорода при «чистке» с энергией 100 эВ будет проведено за время 50—60 мин.

Захват кислорода в нержавеющей сталь. Резкое падение количества кислорода в нержавеющей образце при распылении всего 1—3 нм поверхности (рис. 3) говорит о том, что захват кислорода при совместном облучении с дейтерием происходит в приповерхностный слой. Толщина этого слоя увеличилась при увеличении энергии ионов и совпала с глубиной пробега ионов дейтерия. Концентрация кислорода в таком слое оказалась значительной ($9 \cdot 10^{19}$ ат./м², O/Me = 40—60% при $E_i = 100$ эВ/ат. и $8,7 \cdot 10^{19}$ ат./м², O/Me = 15—30% при $E_i = 400$ эВ/ат.). Подобный слой образовывался и при облучении образцов в $D_2 + 2\% O_2$ -плазме сразу после длительной чистки без предварительного отжига.

При удалении поверхностного слоя происходило увеличение захвата кислорода в толщу образца. Таким образом, можно сделать вывод, что поверхностный слой обладал барьерными свойствами и препятствовал проникновению кислорода вглубь. Количество кислорода в образце становилось максимальным через несколько десятков минут дейтериевой «чистки». Известно, что существуют два типа захвата – «потенциальный» и «кинетический» [3]. В случае «кинетического» механизма захват идёт в дефекты, созданные бомбардирующими частицами за счёт кинетической энергии, а в случае «потенциального» механизма захват происходит за счёт энергии неупругого взаимодействия ионов и/или электронов с поверхностью. Вероятнее всего, захват кислорода происходил из сорбированных молекул воды остаточного газа по «потенциальному» механизму.

Известно, что окисление нержавеющей стали и прохождение кислорода вглубь происходят благодаря образованию оксида Cr_2O_3 на поверхности [4, 5]. Сообщается, что при образовании оксидного слоя происходит обогащение поверхностного слоя хромом с 17 до 25% [5]. При этом наблюдается ассоциация молекул воды с атомами железа и хрома [4]. При облучении образца в дейтериево-кислородной плазме и образовании насыщенного кислородом приповерхностного слоя концентрация хрома в нем также оказывается увеличенной, что подтверждает анализ облучённых образцов на ВИМСе. Область, находящаяся за насыщенным кислородом слоем, оказывается обеднённой хромом. Когда по мере распыления она оказывается открытой для взаимодействия с плазмой, происходит более интенсивное её окисление, что объясняет появление максимума на рис. 3. При дальнейшем распылении количество хрома в приповерхностном слое повышается и захват кислорода падает.

Для уточнения механизмов захвата кислорода во время «чистки» были проведены эксперименты при разных давлениях остаточного газа и различных температурах образца. Уменьшение давления остаточного газа во время проведения «чистки» с $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ Па привело к падению минимального уровня содержания кислорода с $9,9 \cdot 10^{19}$ до $7 \cdot 10^{19}$ ат./м². Этот результат показывает, что минимальный уровень захваченного кислорода определяется как кислородом, содержащимся в барьерном слое, так и кислородом, проходящим через исчезающий барьерный слой в толщу образца.

Поднятие температуры образца до 600 К во время «чистки» привело к увеличению толщины кислородосодержащего слоя, более резкому выходу кислорода на начальной стадии чистки и ускорению прохождения кислорода вглубь образца после удаления барьерного слоя (рис. 4). Для объяснения этих явлений можно предположить, что во время «чистки» с ростом температуры ускоряются процессы переноса атомов хрома и кислорода, соответственно большее их количество проникает в образец после снятия барьерного слоя.

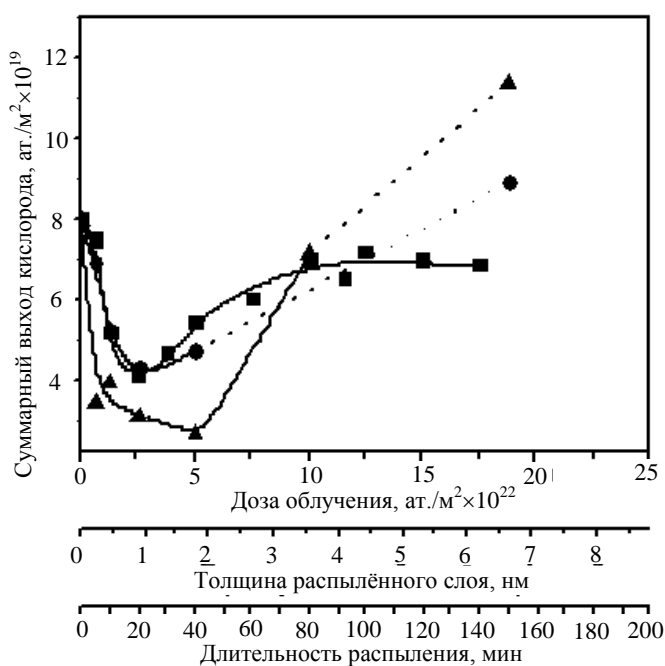


Рис. 4. Зависимость количества захваченного кислорода от времени 100 эВ «чистки» и температуры образца во время проведения «чистки»: ■ — 400 К; ● — 500 К; ▲ — 600 К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование закономерностей удаления кислорода из CFC и нержавеющей стали путём облучения ионами дейтерия.

Практически весь кислород, имплантированный перпендикулярно базовым плоскостям, удалялся из пиролитического графита при распылении слоя чуть больше, чем зона торможения ионов дейтерия (~2 нм). Для удаления кислорода из CFC требуется удаление значительно более толстого слоя поверхности. При энергии ионов дейтерия 400 эВ эта толщина составляет 1000 нм и время «чистки»

достигает 90 мин. При использовании ионов с энергией 100 эВ необходимо распыление 500 нм, а длительность «чистки» составляет 200 мин. Наблюдаемые результаты объясняются переносом внедрённых атомов кислорода в толщу путём их участия в каскадах столкновений, инициированных быстрыми ионами дейтерия. Поднятие температуры образца с 393 до 473 К во время облучения дейтерием не привело к ускорению удаления кислорода. Показано, что время проведения «чистки» может быть уменьшено до 50 мин при использовании ионов с энергией 200 эВ.

При облучении нержавеющей стали в дейтериевой плазме с примесью кислорода обнаружено образование барьерного слоя, препятствующего захвату кислорода в толщу образца. Толщина слоя совпадает с глубиной торможения ионов дейтерия. Сразу после удаления этого слоя количество кислорода в образце оказывается минимальным. Область за барьерным слоем оказывается обеднённой хромом и после удаления барьерного слоя захватывает значительное количество кислорода из сорбированной воды остаточного газа.

Для «чистки» нержавеющей стали желательным является использование ионов дейтерия с энергией 100 эВ, что может дать минимальный захват кислорода при достаточной температуре образца и малом содержании кислорода в остаточном газе.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

REFERENCES

1. **Begrambekov L., Buzhinsky O., Gordeev A., Miljaeva E., Leikin P., Shigin P.** — *Physica Scripta*, 2004, № 108, pp. 72—75.
2. **Koborov N.N., Kuzovlev A.I., Kurnaev V.A., Remizovich V.S., Trifonov N.N.** — *Nucl. Instr. and Meth.*, 1977, vol. B.129, p. 5.
3. **Airapetov A., Begrambekov L., Brosset C., Gunn J.P., Grisolia C., Kuzmin A., Loarer T., Lipa M., Monier-Garbet P., Shigin P., Tsitrone E., Zakharov A.** Deuterium trapping in carbon fiber composites exposed to D plasma. — *J. of Nucl. Mater.*, 2009, vol. 390—391, pp. 589—592.
4. **Shubert R. J.** — *J. Vac. Sci. Technol.*, 1974, vol. 11, p. 903.
5. **Adams R.O.** — *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1983, vol. 1(1), pp. 12—18.

AUTHORS

Begrambekov L.B. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia

Ayrapetov A.A. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia

Vergazov S.V. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia

Kuzmin A.A. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; arskus@mail.ru

Shigin P.A. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia

Sadovskiy Ya.A. National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoye shosse 31, 115409 Moscow, Russia; yaroslav@plasma.mephi.ru

Received 31 May 2010

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2010, issue 3, pp. 29—34.