

УДК 661.665:621.039.623

## ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ БОРОУГЛЕРОДНОЙ ПЛЁНКИ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ СТЕЛЛАРАТОРА Л-2М

*А.И. Мецерьков<sup>1</sup>, В.М. Шарпов<sup>2</sup>, В.П. Логвиненко<sup>1</sup>, А.А. Летунов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

Бороуглеродные плёнки, наносимые в ходе боронизации на поверхность вакуумных камер термоядерных установок с магнитным удержанием плазмы, в процессе работы постепенно деградируют и утрачивают свои защитные свойства. Они не исчезают полностью и становятся одним из источников для образования пыли. Выяснение возможного механизма деградации плёнок стало целью данной работы. Было выполнено исследование состава и структуры остатков разрушенных бороуглеродных покрытий, которые накапливались на дне и на стенках вакуумной камеры стелларатора Л-2М в течение нескольких циклов боронизации и работы стелларатора в омическом режиме. На основе проведённого исследования был рассмотрен механизм разрушения исходных плёнок. Было показано, что время жизни плёнок определяется химическими процессами, происходящими в плёнках в условиях взаимодействия с плазмой.

**Ключевые слова:** стелларатор, боронизация, карборан, бороуглеродные плёнки, структура плёнок, деградация плёнок.

## CHANGES OF BORON-CARBON FILMS COMPOSITION AND STRUCTURE DURING STELLARATOR L-2M OPERATION

*A.I. Meshcheryakov<sup>1</sup>, V.M. Sharapov<sup>2</sup>, V.P. Logvinenko<sup>1</sup>, A.A. Letunov<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> *A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia*

<sup>2</sup> *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia*

Boron-carbon films deposited on the vacuum chamber surface of toroidal magnetic traps in the course of boronization lose their protective properties during device operation. They don't disappear completely from the chamber and become one of the sources for the dust formation. This study is aimed to clear up the possible mechanism for the film degradation. This paper presents the results of the composition and structure study of destroyed boron-carbon coatings fragments which were collected from the bottom and walls of the vacuum chamber after several cycles of stellarator boronization and operation in the ohmic mode. Basing on the carried out study, the degradation mechanism of the initial films was considered. It was shown that films lifetime is determined by the chemical processes occurring in the films under plasma conditions.

**Key words:** stellarator; boronization; carborane; boron-carbon films; degradation of films; structure of films.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в термоядерных установках с магнитным удержанием плазмы для уменьшения потока примесей со стенки разрядной камеры в плазму широко используется процедура боронизации, т.е. нанесение бороуглеродных плёнок на поверхность стенки. Обычно для этой цели используют газовый разряд, зажигаемый в парах исходного вещества — прекурсора. В России при плазмохимическом осаждении плёнок в термоядерных установках в качестве прекурсора используется карборан  $C_2B_{10}H_{12}$ . Результаты использования этого метода боронизации на российских токамаках Т-3М, Т-11М, Т-10 и ТУМАН-3 с анализом образующихся бороуглеродных плёнок и их влиянием на плазменные характеристики в различных режимах нагрева плазмы были обобщены в работе [1].

Подобная процедура боронизации в тлеющем разряде на смеси карборана и гелия применяется и в стеллараторе Л-2М [2]. Использование боронизации позволило значительно уменьшить поступление примесей в плазму как в режиме омического разряда, так и в режиме электронного циклотронного нагрева плазмы. В боронизованной камере во время рабочих импульсов мощность радиационных потерь и напряжение на обходе уменьшаются в 2 раза по сравнению с этими же величинами для неборонизованной камеры. В несколько раз падает содержание кислорода и углерода.

Однако защитные свойства таких плёнок начинают деградировать после 100—150 рабочих импульсов установки. Проведение боронизации во время рабочих импульсов в омическом разряде позволило увеличить защитные свойства плёнок до 200 рабочих импульсов [3].

Опыт работы с боронизованной разрядной камерой на стеллараторе Л-2М показал, что бороуглеродные плёнки, даже перестав оказывать защитные свойства, не исчезают совсем. Их фрагменты оста-

ются внутри камеры, накапливаясь от одной кампании к другой. По-видимому, такая же картина имеет место и в других термоядерных установках, в которых используется процедура боронизации. Эти фрагменты бороуглеродных плёнок могут стать дополнительным источником для образования пыли в токамаках вместе с углеродными плёнками, как, например, в токамаке Т-10 [4]. Однако плёнки эти практически не изучались. В данной работе было проведено исследование состава и структуры фрагментов бороуглеродных плёнок, длительное время находившихся в вакуумной камере стелларатора Л-2М, и рассмотрен механизм их деградации.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фрагменты деградированной бороуглеродной плёнки собраны со стенок и дна разрядной камеры стелларатора в виде порошка чёрного цвета. История этих фрагментов следующая. После первой боронизации и экспериментальной сессии камера неоднократно открывалась на атмосферу для монтажа новых элементов диагностики и нагрева. После каждого вскрытия проводились откачка и вакуумный прогрев до 150—200 °С. Перед очередной боронизацией стенки камеры дополнительно очищались индукционным разрядом в водороде и тлеющим разрядом в гелии. Базовый вакуум в камере перед боронизацией устанавливался на уровне  $\sim 2,5 \cdot 10^{-7}$  торр. Помимо боронизации в тлеющем разряде, проводилась также боронизация во время рабочих импульсов в омическом разряде.

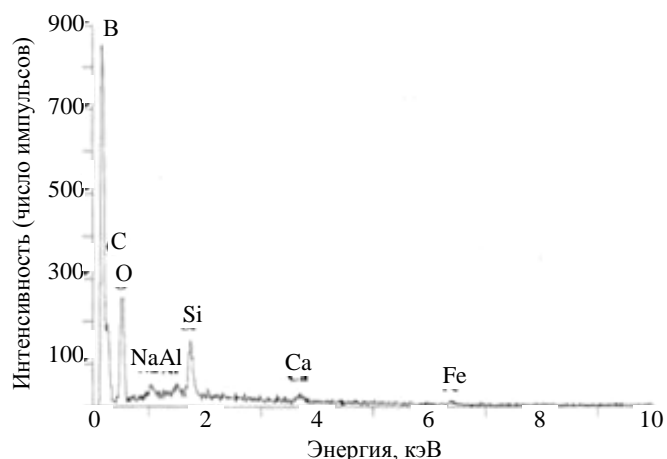


Рис. 1. Химический состав порошка по данным рентгеноспектрального микроанализа

Используя метод рентгеноспектрального микроанализа, на установке электронно-зондового микроанализатора «Камебакс» исследован химический состав порошка, собранного со стенок разрядной камеры. Данный метод не позволяет регистрировать изотопы водорода. Однако изучение бороуглеродных покрытий, полученных в результате боронизации ряда токамаков с использованием карборана в качестве исходного вещества, показали, что водород в этих покрытиях присутствует в заметных количествах (до 30% ат.) [5]. Результаты элементного анализа порошка показаны на рис. 1.

Доли этих элементов в составе порошка (без учёта водорода) представлены в табл. 1 в атомных и весовых процентах. Присутствие в порошке небольшого количества кремния, натрия, алюминия, кальция и железа (суммарно менее 1,5% ат.) может быть связано с загрязнениями либо карборана, либо стенок разрядной камеры.

Долги этих элементов в составе порошка (без учёта водорода) представлены в табл. 1 в атомных и весовых процентах. Присутствие в порошке небольшого количества кремния, натрия, алюминия, кальция и железа (суммарно менее 1,5% ат.) может быть связано с загрязнениями либо карборана, либо стенок разрядной камеры.

Долги этих элементов в составе порошка (без учёта водорода) представлены в табл. 1 в атомных и весовых процентах.

Присутствие в порошке небольшого количества кремния, натрия, алюминия, кальция и железа (суммарно менее 1,5% ат.) может быть связано с загрязнениями либо карборана, либо стенок разрядной камеры.

Таблица 1. Элементный состав порошка, собранного со стенок камеры

Элементы	Атомные проценты	Весовые проценты
B	60,48	54,41
C	27,11	27,10
O	11,03	14,69
Si	0,75	1,76
Na	0,16	0,32
Al	0,11	0,25
Ca	0,09	0,30
Fe	0,25	1,18

Из данных рисунка и таблицы видно, что состав исследованного порошка отличается от состава карборана  $C_2V_{10}H_{12}$ , используемого для боронизации. Основными элементами порошка являются бор и углерод, причём если в карборане соотношение между углеродом и бором 1:5, то в порошке, собранном со стенок разрядной камеры, углерода существенно больше и содержание бора только в 2 раза превышает содержание углерода, т.е. это отношение равно примерно 1:2.

В порошке присутствует также кислород (~11% ат.), который не входит в состав карборана, хотя какая-то часть кислорода может накапливаться в нём при хранении на воздухе и попадать в разрядную камеру во время боронизации вместе с парами карборана.

Большое содержание углерода и кислорода в порошке может быть объяснено захватом углерода и кислорода осаждаемой бороуглеродной плёнкой из остаточного вакуума в камере во время боронизации, а также во время рабочих импульсов стелларатора. В итоге существенно уменьшается поступление углерода и кислорода в плазму.

Именно этим объясняется значительное уменьшение интенсивности свечения линий углерода и кислорода в спектре излучения плазмы в рабочих импульсах стелларатора после боронизации, о чём сообщалось ранее [2, 3].

Изучена также структура порошка, собранного со дна вакуумной камеры. Исследование было выполнено на дифрактометре ДРОН-4 с медной трубкой ( $\lambda_{Cu} = 0,154$  нм). Дифрагирующие пучки регистрировались в интервале углов  $2\theta$  от 10 до  $110^\circ$ . Дифрактограмма с осаждённого порошка приведена на рис. 2.

При расшифровке дифрактограммы использовались данные по химическому составу порошка и рассматривались соединения, в состав которых входят бор, углерод, кислород и водород.

На дифрактограмме можно выделить довольно большое число пиков, основные из которых помечены стрелками. На фоне диффузных (широких) дифракционных линий (1, 3, 5), указывающих на аморфную структуру, видны хорошо сформированные узкие пики (2, 4, 6), что свидетельствует о включении кристаллической фазы в аморфную матрицу.

В табл. 2 приведены параметры этих дифракционных линий (углы рассеяния и интенсивности) и рассчитанные межплоскостные расстояния. Оказалось, что этот набор больше всего соответствует ортоборной кислоте, параметры которой согласно справочным данным [6] приведены в этой же таблице.

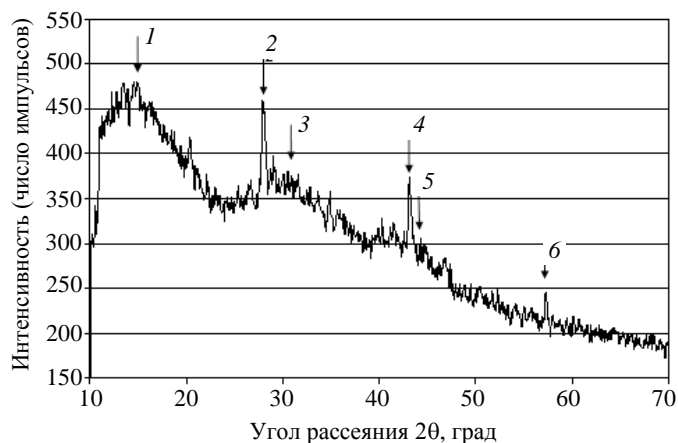


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, собранного с внутренней поверхности разрядной камеры стелларатора

Т а б л и ц а 2. Параметры дифракционных пиков

Дифрактограмма			Ортоборная кислота $H_3BO_3$ [3]		
№	$2\theta$ , град	Интенсивность (число импульсов)	$d$ , нм	$d$ , нм	Интенсивность (число импульсов)
1	15,04	477	0,59	0,59	28
2	27,9	461	0,319	0,316	100
3	30,56	378	0,296	0,29	3
4	43,16	372	0,208	0,208	6
5	44,33	306	0,203	0,202	3
6	57,34	237	0,16	0,158	3

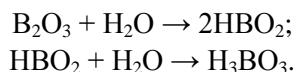
Исходя из этих данных, можно заключить, что исследованный порошок имеет аморфную структуру с включениями кристаллической фазы ортоборной кислоты. Факт, что получаемые в процессе боронизации (в том числе и при использовании в качестве прекурсора карборана) плёнки имеют аморфную структуру, известен давно и подтверждён исследованиями разных авторов [7, 8]. Интересным здесь является появление в аморфной матрице кристаллических включений ортоборной кислоты.

Согласно литературным данным [9] ортоборная кислота — «бесцветное кристаллическое вещество в виде чешуек, имеет слоистую триклинную решётку, в которой молекулы кислоты соединены водородными связями в плоские слои ( $d = 0,318$  нм). В природе встречается в виде минерала сассолина».

Появление в бороуглеродной плёнке включений ортоборной кислоты можно объяснить, используя данные работы [10]. В этой работе показано, что при плазменном воздействии в бороуглеродной плёнке образуется оксид бора за счёт кислорода из остаточного вакуума, причём этот процесс происходит не

только во время боронизации в парах карборана и гелия, но и во время рабочих импульсов в водородной среде, чем и объясняются высокие гетерирующие свойства плёнок к кислороду.

Известно [11], что оксид бора  $B_2O_3$  гигроскопичен и хорошо реагирует с молекулами воды, образуя летучую метаборную кислоту  $HBO_2$ , которая также при взаимодействии с водой превращается в ортоборную кислоту  $H_3BO_3$ :



Такая эволюция происходит с бороуглеродной плёнкой после длительной работы, включающей в себя неоднократные боронизации, рабочие импульсы и открывание вакуумной камеры на воздух для выполнения различных процедур.

По-видимому, такие же химические превращения происходят и в стеллараторе при открывании разрядной камеры на воздух. Образовавшийся в бороуглеродной плёнке как при боронизации, так и во время рабочих импульсов оксид бора  $B_2O_3$  на воздухе взаимодействует с парами воды, образуя летучую борную кислоту, что со временем приводит либо к разрушению бороуглеродной плёнки, либо к её исчезновению. Таким образом, кислород, захватываемый бороуглеродной плёнкой во время работы стелларатора, в итоге её и разрушает.

Выполненные в данной работе исследования по составу и структуре остатков деградированной бороуглеродной плёнки дают экспериментальное подтверждение этой гипотезе.

Ортоборная кислота хорошо растворима в спирте и других органических растворителях [9]. Поэтому остатки деградировавшей бороуглеродной плёнки при необходимости легко могут быть удалены.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный механизм деградации бороуглеродных плёнок позволяет предположить, что именно химические превращения в плёнке, происходящие в условиях взаимодействия с плазмой (образование оксида бора и последующее образование ортоборной кислоты), определяют время жизни плёнки. Ионное распыление вносит свой вклад в процесс разрушения плёнок, но, как было показано в [10], только ионным распылением невозможно объяснить, почему защитные свойства плёнок пропадают через несколько сотен рабочих импульсов.

В связи с этим представляет интерес исследование структуры плёнок, образующихся при боронизации во время рабочих импульсов в омическом разряде. Упомянутый во введении факт, что время жизни таких плёнок больше, чем время жизни плёнок, полученных в тлеющем разряде, может быть объяснён различием в их структуре.

Отметим, что эти данные по влиянию кислорода на стабильность бороуглеродных плёнок получены с использованием карборана. Эти плёнки и по структуре, и по свойствам аналогичны плёнкам, полученным с использованием других прекурсоров (диборан, бортриэтил, бортриметил). Поэтому можно предположить, что и разрушаться они будут по аналогичному механизму.

Авторы выражают благодарность Р.Х. Залавутдинову за помощь в проведении рентгеноспектрального микроанализа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 11-02-01341.

## REFERENCES

1. **Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al.** — J. Nucl. Mater., 1995, vol. 220—222, pp. 730—735.
2. **Meshcheryakov A.I., Akulina D.K., Batanov G.M. et al.** — Fizika plazmy (Plasma Physics), 2005, vol. 31, № 6, pp. 496—505 (in Russian).
3. **Meshcheryakov A.I., Berezhetskiy M.S., Logvinenko V.P. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2011, issue 2, p. 9 (in Russian).

4. **Stankevich V.G., Svechnikov N.Yu., Zubavichus Ya,V. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2011, issue 1, p. 3 (in Russian).
5. **Sharapov V.M., Kanaev A.I., Zakharov A.P. et al.** — J. Nucl. Mater., 1992, vol. 191—194, pp. 508—511.
6. **Mirkin L.I.** Reference book for X-ray diffraction analysis of polycrystals. — M.: GIF-ML (State publishing house of phys.-math. literature), 1961 (in Russian).
7. **Von Seggern J., Wienhold P., Esser H.G. et al.** — J. Nucl. Mater., 1990, vol. 176—177, pp. 357—362.
8. **Alimov V.Kh., Bogomolov D.B., Churaeva M.N. et al.** — J. Nucl. Mater., 1992, vol. 196—198, pp. 670—675.
9. **Karapet'yants M.Kh., Drakin S.I.** General and inorganic chemistry. — M.: Khimiya (Chemistry), 1994 (in Russian).
10. **Sharapov V.M., Rybakov S.Yu., Gavrilov L.E., Kanaev A.I.** — Zhurnal fizicheskoy khimii (J. of Physical Chemistry), 1997, vol. 71, № 12, pp. 2153—2156 (in Russian).
11. **Litz L.M., Mercuri R.A.** — J. Electrochem. Soc., 1963, vol. 110, p. 921.

#### AUTHORS

**Meshcheryakov A.I.** A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russia; meshch@fpl.gpi.ru

**Sharapov V.M.** A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky prospect 31, 119071 Moscow, Russia; sharapov\_v\_sh@mail.ru.

**Logvinenko V.P.** A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russia.

**Letunov A.A.** A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, ul. Vavilova 38, 119991 Moscow, Russia.

Received 24 January 2012  
Problems of Atomic Science and Technology  
Ser. Thermonuclear Fusion, 2012, issue 2, pp. 109—113.