УДК 533.924

УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ И ОБОРОТ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВКАХ

А.А. Сковорода, А.В. Спицын, С.В. Янченков, Я.В. Зубавичус (РНЦ «Курчатовский институт»)

- В обзорной работе рассматривается влияние углеродных материалов на газооборот изотопов водорода в термоядерных установках. Делается обзор известных результатов исследований углеродных материалов с акцентом на их пористую структуру, в том числе приводятся данные, полученные на токамаках ТМГ и T-10. Анализируются результаты работ, выполненных авторами, по исследованию газовой проводимости графита МПГ-8 и сверхтонких углеродных пленок. Углеродные материалы обладают открытой пористостью, и молекулярный водород проходит сквозь эти материалы. Подробно рассматриваются захват атмосферных газов графитом и негативное влияние этих газов на исследования захвата водорода в случае, если исследования допускают нахождение образцов на воздухе. Исследуется влияние облучения графита МПГ-8 плазмой токамака T-10 на структурные характеристики графита методами рентгеновской дифракции, лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния, газовой проницаемости и термодесорбционной спектроскопии. В работе также исследуется синтетический графит, полученный в лабораторных условиях в CBЧразряде в метане при атмосферном давлении.
- CARBON STRUCTURES AND HYDROGEN FUEL RECYCLING IN FUSION DEVICES. A.A. SKOVORODA, A.V. SPITSYN, S.V. YANCHENKOV, Ya.V. ZUBAVICHUS. The influence of the carbon materials on the hydrogen isotope gas recycling in fusion devices is discussed in this review. The known research results of the carbon materials with the accent on their porosity are reviewed, including data obtained on the tokamaks TMG and T-10. The gas permeation experiments with graphite MPG-8 and super-thin carbon films, carried out by the authors, are analyzed. Carbon materials have open porosity so that molecular hydrogen penetrates through them. Capturing of atmospheric gases by the graphite and the negative influence of this effect (a samples exposition onto the air) on the hydrogen capture experiments are considered in details. The influence of tokamak T-10 plasma irradiation of MPG-8 graphite on graphite structural characteristic is investigated by means of *x*-ray diffraction, raman spectroscopy, gas permeation and thermal desorption spectroscopy. The synthetic graphite, produced in the laboratory conditions of the microwave discharge in the methane at atmospheric pressure, is also investigated.

введение

Первая стенка вакуумных камер современных термоядерных (ТЯ) установок содержит большое количество деталей из углеродных материалов: графита и углеродного волокна (CFC). При взаимодействии с водородной ТЯ-плазмой графит распыляется и образуется источник атомов и ионов углерода, который приводит к образованию различных углеродных структур (пленок, пыли, графитизированных глобул и пр.) на стенках и в пристеночной области термоядерных установок.

Один из ключевых вопросов, который возникает в связи с использованием графита в качестве защиты металлических стенок, таков: как влияют графит и углеродные структуры, из него образующиеся, на кругооборот водорода в процессе плазменного разряда, а также до и после разряда на стадии кондиционирования камеры? Для подтверждения важности получения ответа на этот вопрос приведём цитату из первопроходческой работы [1] «Распыление графитовых стенок токамака ТМ-Г»: «...без знания основных характеристик этого взаимодействия практически невозможно построить полную модель разряда в токамаке». В современном обзоре [2] констатируется важная роль образования углеродных пленок в процессе необратимого накопления трития в установке при её эксплуатации. Возврат трития в кругооборот ТЯ-топлива превратился в настоящее время в ключевую, практически до сих пор нерешённую проблему. Образование и накопление углеродной пыли тоже вносит свои «неприятные» моменты в безопасную эксплуатацию ТЯ-реактора.

Углеродные материалы являются хорошими сорбентами (достаточно вспомнить активированный уголь). Поэтому уже в первых экспериментах [1] было отмечено, что управлять газовым кругооборотом



дейтерия из плотного изотропного графита ISO-88, наводороженного при 60 кПа в течение 5 ч при разной температуре: 1 -200 °C; 2 — 400 °C; 3 — 500 °C; 4 — 700 °C; 5 — 900 °C; пики, соответствующие (предположительно) различным механизмам ляторов водорода для транспортных двигателей. десорбции: І — физическая десорбция с поверхностных областей; II — диссоциативно-ассоциативная десорбция из дефектных (поверхностных) и межзёренных областей; III — диссоциативная химическая десорбция (разрушение С-Н-комплексов); IV — диссоциативная химическая десорбция на дефектных областях графита (например, молотый на мельнице графит) [3]

(рециклингом) в ТЯ-установках с графитовыми стенками можно только при их нагреве до достаточно больших температур. При температуре 350 °C (623 К) в экспериментах на ТМ-Г удавалось получать разряды с воспроизводимой стационарной плотностью плазмы. Этот экспериментальный результат вполне объясним, поскольку при этой температуре начинается, как правило, интенсивная десорбция водорода из практически всех видов графитов и углеродных структур (рис. 1).

На рис. 1 видно, что значения десорбции существенно зависят от свойств графита, технологии его наводораживания и температурного режима десорбции. Все эти составляющие процесса меняются в плазменном эксперименте как на стадии предварительной подготовки стенки разрядной камеры, так и в момент самого разряда. Поэтому существуют сложности с предсказанием газового рециклинга в плазменном эксперименте с графитовыми элементами. Но оказывается, что ещё сложнее обстоит дело с эталонными измерениями сорбционной ёмкости различных углеродных Рис. 1. Кривые температурно-программируемой десорбции структур и графитов (рис. 2.) Этот вопрос в последнее время интенсивно исследуется во всём мире в связи с исследованиями, направленными на создание аккуму-

> На рис. 2 приведены опубликованные за несколько последних лет данные измерений сорбционной ёмкости графитовых нановолокон и других углеродных наноматериалов [3]. Различные способы измерений отмечены на рисунке разными символами. Вид

но, что никакого согласия в результатах нет. Сейчас в литературе идет жёсткая дискуссия о причинах такого явного несоответствия.

Целью настоящего обзора является анализ возможных причин «непредсказуемого» поведения углеродных структур и различных графитов в плазменном эксперименте. Даётся краткий обзор свойств графитов, углеродных пленок и других наноструктур (нанотрубки, нановолокна и пр.), дающий представление о сложности рассматриваемых материалов. Приводятся результаты наших экспериментов с графитами и пленками. Проводится обсуждение возникающих вопросов. Предлагается экспериментальная схема мониторинга графита на токамаке T-10.



Рис. 2. Сорбционная ёмкость графитовых нановолокон по молекулярному водороду. В скобках указано давление молекулярного водорода при наводораживании и температура наводораживания (RT — комнатная температура). Методы измерения: ▲ — гравиметрический; ▼ — электрохимический; ● — волюметрический

СВОЙСТВА ГРАФИТА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Мы будем обсуждать только те физические свойства, которые, на наш взгляд, наиболее важны при рассмотрении газового рециклинга в плазменных экспериментах.

Графит. Идеальные углеродные кристаллы имеют три формы, известные под названием алмаз, гексагональный и ромбоэдрический графит (рис. 3). Идеальные кристаллы характерны только для алмаза. При температуре 1700 К в вакууме или инертной атмосфере начинается поверхностная графитизация алмаза, а при температуре 2100 К происходит полное превращение алмаза в графит.



Рис. 3. Кристаллическая структура углеродных материалов: алмаз (а), гексагональный (б) и ромбоэдрический (в) графиты

Представляющие для нас интерес природные и искусственные графиты далеки от идеальных кристаллов. В природных графитах встречается значительное, доходящее до 30% содержание ромбоэдрического графита. В искусственных графитах ромбоэдрический графит не встречается. При термической обработке при 2500—3300 К ромбоэдрический графит полностью переходит в гексагональный. Поэтому гексагональная форма графита наиболее характерна для ТЯ-приложений.

Характерной особенностью природных и искусственных графитов является их пористость. Интегральную величину пористости определяют, измеряя отличие плотности графитов от идеального (теоретического) значения для монокристалла. В табл. 1 приведены плотности и пористости (отношение разности плотностей к плотности монокристалла графита) идеального, природного и искусственного графитов и алмаза. В табл. 1 мы включили и другие углеродные материалы, чтобы показать, что плотность не всегда определяется пористостью.

Таблица 1. Плотно	сть углеродных	материалов	[4—6]
-------------------	----------------	------------	-------

Материал	Плотность, г/см ³	Пористость, %
Алмаз	3,15—3,53	-
Идеальный графит (монокристалл)	2,265	0
Цейлонский природный графит	2,253	0,6
Графиты РГ-Т (с примесью титана), РГ-Б (бора)	2,15—2,23	<5
Пиролитический графит	2,07—2,20	<9
Печная сажа (аморфная форма)	2,18	3,7
Антрацит	2,09	7,7
Гладкие алмазоподобные пленки толщиной 10—100 нм	~1,8	0
Сверхчистый графит МПГ-8 (токамак Т-10)	1,75—1,85	<23
Гладкие пленки из Т-10 толщиной менее 5 мкм	1,4—1,8	~0 (?)
Глобулярные пленки из Т-10 толщиной 5—50 мкм	1,4—1,7	~20 (?)
Уголь из древесины	1,6—1,87	<30
Активированный уголь	1,46	35,5
КУП-ВМ (С—С-композит)	1,35—1,45	<41
Гладкая аморфная углеродная пленка толщиной 1 мкм	0,96	0
Пленка полиэтилена низкого давления	0,95	0

Гранулы (глобулы)



Рис. 4. Схематическая структура пор в искусственных графитах



Рис. 5. Схемы теоретических моделей хемосорбции атомов водорода в графите: a - c процесс IV (см. рис. 1); e - III; m - I; s - II

Из данных табл. 1 видно, что поры занимают значительную часть объёма графита, используемого в ТЯ-установках (рис. 4). Однако в пленках падение плотности не всегда связано с порами, а вызвано изменением структуры материала (сравните полиэтилен и углеродные пленки).

На рис. 4 показана упрощённая схема структуры искусственного графита [7]. Он состоит из отдельных гранул (глобул), разделённых порами микронного размера. Гранулы состоят из отдельных графитовых гексагональных кристаллитов (см. рис. 3), разделённых нанометровыми порами.

С учетом размера молекулы водорода 0,23 нм замечаем, что молекула H_2 помещается не только в микро- и нанопорах, но, вообще говоря, и внутри кристаллической решётки графита (см. характерные размеры на рис. 3). Поэтому в атмосфере водорода поры графита заполняются молекулами водорода с характерным временем, зависящим от размера пор, степени их открытости и температуры. То же касается и обратного процесса выхода молекул водорода из пор графита, который естественно называть физической десорбцией.

Атом водорода тем более хорошо сорбируется в графите из-за меньшего размера и большой химической активности при образовании различных комплексов, например, С—Н. На рис. 5 показаны различные теоретические модели химической сорбции атомов водорода в графите [3] и видно всё разнообразие возникающих химических связей, в образовании которых играют важную роль процессы диссоциации молекул водорода на дефектах графита. Обратный процесс десорбции связан с разрывами химических связей в комплексах С—С и С—Н, который на практике проявляется в десорбционном потоке того же H₂, что и при физической десорбции из пор. Это усложняет идентификацию.

Поскольку физические и сорбционные свойства графитов существенно зависят от большого числа разнообразных дефектов, то классифицируем их. Условно разделим дефекты на «мелкие» и «крупные». К мелким отнесём дефекты самих кристаллитов, краевые дефекты на гранях кристаллитов, дефекты изомерных связей (нарушение ароматичности), химические дефекты (внедрение в решётку инородных ионов), дефекты, вызванные излучением, случайная ориентация соседних графеновых слоёв при сохранении их параллельности (турбо-стратный графит). К крупным отнесём такие дефекты, как поры, разделяющие кристаллиты и глобулы, степень упорядочивания и размер кристаллитов, краевые эффекты глобул, микро- и макротрещины, поверхность графита.

Естественно, что надёжное предсказание кругооборота водорода в ТЯ-установке возможно только при знании этих особенностей использованного в эксперименте графита. Однако проблема состоит в том, что эти особенности постоянно изменяются в процессе эксперимента и, следовательно, необходим их непрерывный контроль. Основная наша задача состоит именно в разрешении этой проблемы.

Уделим особое внимание имеющимся сведениям о характере изменения свойств графита и способам воздействия на эти свойства. В первую очередь нас будут, естественно, интересовать поры.

Как видно из табл. 1, общая пористость графита (отношение разности плотностей к плотности монокристалла графита) определяется типом (способом получения) материала. Поры имеют широкое распределение по размерам и делятся на открытые и закрытые. Степень открытости пор измеряют по газовой проводимости перегородок, изготовленных из графита. Другой способ оценки доступности пор использует сорбцию/десорбцию различных веществ графитом. Сравнение сорбции гелия, аргона и керосина позволяет говорить о том, что имеется значительный объём закрытых пор радиусом менее 3 нм (рис. 6) [4, 6].

При облучении графита потоками нейтронов наблюдается уменьшение количества нанопор при малых флюенсах и увеличение при больших флюенсах, когда появляется эффект распухания (увеличение макроразмеров образца графита) (см. рис. 6). При этом при малых нейтронных флюенсах газовая проницаемость графита падает, а при превышении порогового значения флюенса (~10¹⁹ нейтр./см²) сильно возрастает [6].

Различные излучения являются не единственным



Рис. 6. Зависимость распределения удельного объёма пор (отношение объёма пор к массе образца) от размера при различном облучении нейтронами в графите РГ-Б и температуре 350 К (цифры указывают значение флюенса, 10¹⁹ нейтр./см²) [6]

фактором, сильно влияющим на распределение пор. Большое значение имеют термообработка и та атмосфера, в которой производится прогрев. На примере графита ГМЗ (плотность 2,05 г/см³) видно, что прогрев в вакууме или атмосфере инертных газов приводит к увеличению плотности из-за уменьшения общей пористости. Это до-стигается, в основном, за счет более быстрого уменьшения недоступной пористости при более незначительном увеличении открытой пористости (табл. 2) [5]. Приведённые в табл. 2 температуры графита велики и в эксперименте могут достигаться только в момент разряда в термоядерных установках.

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Пористость, см ³ /г		
		общая	открытая	недоступная
1000	2,05	0,155	0,124	0,031
1300	2,067	0,157	0,128	0,029
1500	2,084		—	—
1800	2,117	0,153	0,132	0,021
2100	2,167	0,147	0,135	0,012
2700	2,197	0,143	0,133	0,01

Таблица 2. Изменение пористости при нагреве графита ГМЗ

Более характерен для ТЯ-установок диапазон температур менее 1000 °С, где большое значение имеют прогревы в химически активных газах (водород, пары воды, кислород). При этом могут происходить существенные изменения в распределении пор (рис. 7).

При прогреве в химически активных газах углерод уносится из пор графита в виде летучих окислов (CO, CO₂) и углеводородов (метан CH₄, этилен C₂H₄ и другие C_xH_y). На рис. 8 показана зависимость состава газа, выделяющегося при прогреве графита в вакууме после его длительного хранения на воздухе. Видно, что он пропитан водой и при прогреве идут интенсивные реакции разложения воды на водород и кислород, которые в свою очередь образуют метан и углекислый газ, уносящие углерод из материала (химическое распыление). Важно помнить, что любой прогрев после выдержки графитов на воздухе приводит к существенному изменению распределения пор, т.е. к изменению сорбционных и десорбционных свойств материала.

Газоотделение графитов в зависимости от пористости носит пороговый характер. На рис. 9 показан типичный результат эксперимента по измерению зависимости газоотделения от величины пористости. До величин пористости порядка 10% газоотделение не зависит от пористости, выше этого порога начинается сильный линейный рост.



веса; • — 6,0%





Рис. 7. Изменение распределения пор (общий объем пор ΔV в диапазоне размеров от *R* до *R* + ΔR) по размеру пор *R* в графите CSF при окислении (прогрев в кислороде): • — до потери 2,4% общего

Рис. 9. Зависимость газоотделения графитов от пористости [5]

В термоядерных установках графит подвергается облучению энергичными заряженными частицами, приводящему к химическому распылению. Продемонстрируем процессы, идущие на графите, на приме-



Рис. 10. Поведение суммарного давления, давления водорода и метана после импульсного напуска водорода в камеру токамака ТМ-Г, все стенки которого покрыты графитом МПГ-8: a, δ — эксперимент, в котором производилась откачка; b, c не производилась, температура 350 °C; b, k ривая 1 — полное давление; b, k ривая 2 — давление водорода

ре токамака ТМ-Г [1].

На рис. 10 показано поведение суммарного давления газа P_{Σ} , давления водорода $P_{\rm H_2}$ и давления метана $P_{\rm CH_4}$ после напуска водорода в камеру токамака без разряда.

На рисунке ясно видно, что напускаемый молекулярный водород диссоциирует на графите при комнатной температуре. Образованные атомы водорода вступают в химическую реакцию с углеродом с образованием летучих соединений (метана). На рис. 11 показано поведение тех же давлений, но после плазменного разряда длительностью ~15 мс и током ~50 кА.

На рис. 11 видно, что в момент разряда существенная доля водорода очень быстро сорбируется графитом, а затем десорбируется медленно и не полностью. Быстрая откачка объясняется потоком



Рис. 11. Поведение давления после разряда в ТМ-Г: *а* — без откачки: *I* — *P*_Σ; *2* — *P*_H; *3* — *P*_{CH}; *4* — *P*_H без разряда; *б* — с откачкой: $I - P_{\Sigma}$; $2 - P_{H_2}$; $3 - P_{CH_4}$

плазмы на стенки в момент разряда. Десорбция водорода после разряда характеризуется двумя временами: быстрым в начале и значительно более медленным в конце.

Авторы работы [1] отмечают, что количественно величины потоков десорбции различных газовых компонентов существенно изменялись в течение эксплуатации ТМ-Г. В начале работы ТМ-Г в заметном количестве выделялся ацетилен C2H2, который постепенно был замещён этиленом C2H4. После 20 000 разрядов поток метана увеличился до 6% от водородного потока. Всё это чётко указывает на изменение со временем свойств графита.

Углеродные пленки и пыль. Углеродные пленки образуются на относительно холодных стенках (метал-

лических и графитовых) ТЯ-установок в результате облучения атомами углерода, образованными в результате распыления графитовых материалов (например, лимитера) или попадания паров масла из вакуумных систем откачки в плазму. Пленки весьма разнообразны. Существуют различные пленки: гладкие (smooth) и глобулярные (globular), аморфные и алмазоподобные, прозрачные и цветные (чёрные, рыжие). В токамаке Т-10 обнаружи- рис. 12. Поверхность глобулярных (а) и гладких пленок (б) в ваются гладкие и глобулярные пленки (рис. 12) [8]. токамаке Т-10:



Прозрачные пленки имеют малую толщину (несколько десятков нанометров). При наблюдении в отражённых лучах дневного света цвет прозрачных пленок меняется при изменении угла наблюдения из-за спектрального разложения света. Пленки не обладают пористостью, свойственной графитам. При толщине более 1 мкм пленки приобретают «настоящий» цвет, который определяется количеством водорода. В гладких рыжих пленках водорода больше ([D]/[C] > 1), чем в чёрных гладких и глобулярных пленках ($[D]/[C] \sim 0.002$ — 0,6). Рыжие пленки более мягкие (терпят изгиб), чёрные пленки более твердые (хрупкие).

Гладкие пленки образуются при малых дозах облучения потоком углерода ~10²³ ат./м² (при толщине получаемой пленки ~1 мкм) и имеют меньшую плотность и пористость. Глобулярные пленки получаются при больших дозах углеродных потоков ~10²⁴ ат./м² и имеют большую толщину ~10 мкм, плотность и пористость [9]. На рис. 13 показано распределение по размерам глобул на толстой пленке. Кинетика роста таких глобулярных пленок исследована в работе [10].

По мере глобулизации пленок меняется не только полное количество водорода в них, но и пространственное распределение водорода по глубине (рис. 14) [11]. В гладких пленках количество водорода макси-



Рис. 14. Распределение водорода по глубине углеродной пленки при переходе от гладкой к глобулярной форме, образующейся на вольфраме при разных дозах облучения: 1 — 10²³ ат./м⁻²; 2 — 4·10²³ ат./м⁻²; 4 — 10²⁴ ат./м⁻²; 3 — на графите МПГ-8 при 2·10²³ ат./м⁻²

мально на границе, а в глобулярных — в глубине. Это указывает на преимущественную десорбцию водорода из приповерхностных слоёв глобулярных структур и на накопление газа в объёме пористых тел.

При прогреве пленок T-10 в воздухе и парах воды они достаточно быстро исчезают (рис. 15, 16) [9]. При аналогичном прогреве в вакууме пленки сворачиваются, чернеют и превращаются в пыль (чёрный порошок типа сажи). На рис. 15, 16 видно, что углерод из пленок значительно легче уносится в виде летучих окислов CO_x в кислородной атмосфере, чем в виде летучих углеводородов C_xH_y в вакууме.



разной температуре на воздухе (то же в парах): \diamond — пленка № 1; \triangle — № 2; изменение толщины пленок, полученных в ВЧ-разряде в метане при часовом прогреве при тех же температурах (К. Maruyama и др. [12]): •, • — на воздухе; • — в вакууме



Рис. 16. То же, что на рис. 15, для атомного отношения количества водорода при 32-часовом прогреве на воздухе (то же в парах): \blacklozenge — пленка \mathbb{N}_2 1; \bigtriangleup — \mathbb{N}_2 2; изменение толщины пленок, полученных в ВЧ-разряде в метане при часовом прогреве (К. Maruyama и др.): •, \Box — на воздухе; \Box — в вакууме

На рис. 17 приведен ТДС-спектр выделяющихся из пленки Т-10 газов в вакууме при 10-минутном скане температуры. Хорошо виден порог десорбции при ~620 К, который наблюдается и у других графитов.



Рис. 17. ТДС-спектр «рыжей» пленки *a*-CD T-10 (вакуум, 1 К/с) (*a*) и пленки *a*-CD при *T* = 700 К (б)



Рис. 18. 1 азы, выделяемые при высокотемпературной откачке из газовой сажи [4]

Для сравнения на рис. 18 приведен состав газов, десорбируемых из газовой сажи. Виден тот же температурный порог химической десорбции с участием кислорода, однако выход водорода наблюдается при существенно более высокой температуре ~600 °C. При такой температуре разрушаются «нелетучие» химические связи CH, CH₂, CH₃ (см. рис. 1). Сохранение «нелетучих» углеводородов в пленках при прогреве в вакууме до температуры ~800 К видно и на рис. 16. Это подтверждают и инфракрасные спектроскопические исследования пленок T-10, проведенные в работе [13]. Образование пленок и их деградация при прогреве являются причинами появления пыли в ТЯ-установках. На рис. 19 приведены изображение частицы пыли из Т-10, полученное просвечивающим электронным микроскопом [8], и модель частицы сажи [4]. Видно, что частицы имеют глобулярную структуру нанометрового размера, состоящую из нанокристаллитов графита, ориентированных случайным образом, свободные (дефектные) связи которых гидратированы.



Рис. 19. Частица пыли Т-10 (а) и модель частицы сажи (б)

Графен, фуллерен, нанотрубка и нановолокно. Образование пленок в ТЯ-установке является не единственной причиной образования пыли. Об этом говорят факты обнаружения в масле откачивающих насосов углеродных наночастиц с трубчатой и более сложной структурой [9]. На рис. 20 показаны «элементарные» углеродные структуры, которые получены изолированно в различных экспериментах (изолированные графены получены только в 2004 г. [14]). Из этих «элементарных» блоков формируются более сложные, многослойные структуры, показанные на рис. 21. Эти структуры образуются на поверхности графитовых стенок



Рис. 20. Углеродные структуры: *а* — графен; *б* — графит; *в* — нанотрубка; *г* — фуллерен

термоядерных установок под действием потоков ионов плазмы и перераспыления атомов графита.

На рис. 22 показана «трава», которая образовалась на графите МПГ-8, используемом в Т-10, при ионном облучении. Такие структуры на графите выглядят как сажа и легко «сдуваются» с него под любым динамическим воздействием, образуя пыль.

Экспериментально показано, что именно пористость поверхности графита способствует росту отделенных друг от друга жгутов нановолокон или нанотрубок.

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по сорбции водорода структурами, потенциально пригодными для целей мобильного хранения водо-



Рис. 21. Схема и изображение в просвечивающем электронном микроскопе нановолокна (a), многослойной нанотрубки (δ) и жгута одностенных нанотрубок (e)



Рис. 22. Графитовые структуры, образованные на поверхности графита МПГ-8



Рис. 23. Возможности физической сорбции водорода в жгуте нанотрубок: *1* — внутри нанотрубки; *2* — в каналах между трубками; *3* — в поверхностных канавках; *4* — на внешней поверхности жгута



Рис. 24. ТДС нановолокна

рода-топлива (см. рис. 2). Сложность изучения сорбции водорода продемонстрируем на примере жгута одностенных нанотрубок (рис. 23). Водород может удерживаться (физическая сорбция) внутри нанотрубок (теоретическое значение энергии связи — 0,062 эВ), внутри каналов между трубками (-0,119 эВ), в поверхностных канавках (-0,089 эВ) и на внешней поверхности (-0,042 эВ). Химическая сорбция происходит на дефектах, в то же время предсказывать дефектность материала очень сложно.

На рис. 24 приведены измерения десорбции водорода из нановолокна, наводороженного при комнатной температуре в течение 24 ч при давлении 11 (*I*) и 0,1 МПа (*2*). На рисунке видно, что имеется характерный для всех углеродных материалов температурный порог ~350 °C (пик β) и второй высокотемпературный пик γ , связанный с разрывом химических связей углеводородов С—Н.

Подводя итог обзору свойств графитов и углеродных наноструктур, можно сделать следующий вывод. Водород десорбируется из графита, углеродных пленок, пыли (сажи) и наноструктур (нановолокна), сохраняя общие черты, указывающие на наличие нескольких различных механизмов «удержания» водорода в материале: физическая сорбция в порах и на поверхности, физикохимическая (химико-физическая) сорбция в мелких порах и дефектах, химическая сорбция.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В этом разделе мы приведем обзор измерений, проведенных в нашем коллективе и в той или иной степени связанных с обсуждаемой темой. Рассмотрим следующие эксперименты и измерения: получение ТДС-спектров углеродных материалов, исследование газопроницаемости графитовых диафрагм и углеродных пленок, рентгеновские дифракционные измерения структуры материалов на стенде «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения (НТК КЦСИиНТ), измерения дефектной структуры материалов с использованием лазерной спектроскопии комбинационного рассеивания, синтез углеродных наноматериалов в СВЧ-атмосферном разряде в метане.

Термодесорбционные измерения. На специально созданном высоковакуумном ТДС-спектрометре были получены данные по десорбции графита МПГ-8 до и после плазменного облучения и по десорбции пленок Т-10 (см. рис. 17).

При измерениях мы столкнулись с методической проблемой, которая существенно влияет на результаты по десорбции, получаемые ТДС-диагностикой графитов и углеродных наноструктур. На рис. 25 приведены ТДС графита МПГ-8, выдержанного в течение различного времени на воздухе при комнатной температуре после высокотемпературного прогрева в вакууме.

Видно, что с увеличением времени выдержки на воздухе все больше водорода накапливается в образце и все сложнее выглядит сам ТДС. Известно, что графиты и углеродные наноструктуры гидроскопичны (поглощают пары воды), и поэтому результат рис. 25 не удивителен. Удивительно то, что все измерения с пленками T-10 делаются до сих пор после продолжительной выдержки на воздухе (рис. 17 не исключение). Понятно, что в условиях TЯ-установок преобладает длительное разряжение атмосферы и поведение водорода в пленках в камере совершенно другое, нежели после экспозиции на воздухе (в частности, можно ожидать существенного уменьшения количества кислорода и интенсивности процессов окисления).

По нашему мнению, экспозиция образцов на воздухе является причиной принципиальных ошибок при трактовке ТДС образцов графита, облучённых плазмой. Мы столкнулись с ситуацией, когда десорбция водорода из облучённых образцов вообще не зависела от количества внедренного ио-



Рис. 25. Скорость выделения водорода в отожжённом графите МПГ-8 после экспозиций на воздухе длительностью 1 сут (1), 3 сут (2), 4 мес (3). Скорость нагрева образца 1 К/с

нами плазмы водорода после недельной задержки с проведением ТДС-измерений после облучения. Ситуацию улучшило быстрое (1—3 мин) помещение образцов в эксикатор (на 1—2 недели). Однако более длительная (10—30 мин) экспозиция на воздухе сохранилась на стадии переноса образцов с установки плазменного облучения на стенд ТДС. На рис. 26 показан разностный (разница ТДС облучённого (8·10²⁴ ат.Н/м⁻², 100 эВ/ат.Н) и необлучённого водородной плазмой идентичных образцов) ТДС водорода для двух случаев: графит без пленки и с углеродной пленкой. Пленка на образце образовывалась в результате дополнительного (3 ч после облучения водородной плазмой) СВЧ-разряда в метане.

На рис. 26 видно, что пленка сдвигает порог десорбции в область низких температур и снижает скорость десорбции. Это вызвано возможной «закупоркой» пор графита углеродной пленкой. ТДС образцов, показанные на рис. 26, содержали большое количество летучих окислов углерода и углеводородов, что говорит о влиянии экспозиции на воздухе (по этой причине мы их не приводим).





Вывод: кардинальное решение проблемы состоит в создании специального стенда, сочетающего в себе плазменное облучение и ТДС. При этом плазменное облучение и последующее исследование должны проводиться в двух различных камерах, а образцы перемещаться из одной камеры в другую через вакуумный шлюз, минуя атмосферу.

Измерения газовой проницаемости графита МПГ-8 и углеродных пленок. В этих экспериментах измеряется поток газа, проходящий через перегородку из исследуемого материала, разделяющую два вакуумных объёма, при создании перепада давления газа. Измерения проводились на стенде, схема которого приведена на рис. 27. С двух сторон перегородки мог зажигаться СВЧразряд, который использовался для очистки поверхности, облучения водородной плазмой, создания углеродных пленок и пр.



Рис. 27. Стенд измерения проницаемости

На рис. 28 показана зависимость скорости потока водорода и аргона через перегородку, изготовленную из заводского графита МПГ-8 (который не экспонировался в токамаке), от перепада давления при комнатной температуре [15]. Видно, что скорость потока падает с ростом массы молекулы газа (как корень квадратный) и толщины (обратно пропорционально) и линейно растет с ростом перепада давления. Это указывает на молекулярный режим газовой проводимости графита по открытым порам большого размера.



Рис. 28. Зависимость скорости потока газа через перегородку из МПГ-8 толщиной 1,26 мм и диаметром 30,5 мм от давления (a): \blacksquare — H_2 ; \circ — Ar; — — sqrt(P); и толщины (δ): \blacksquare — задняя поверхность перегородки полирована, \circ — обе поверхности перегородки не полированы

На рис. 29 показана удельная газовая проводимость σ по водороду в зависимости от состояния поверхности перегородки (удельная газовая проводимость σ вводится по аналогии с электричеством, когда вместо напряжения используется перепад давления, поток газа $J = \sigma \Delta PSd^{-1}$). Полировка поверхности приводит к незначительному снижению проводимости. При этом объяснение, связанное с «закупоркой» пор пылью в процессе полировки, не получило подтверждения. После ультразвуковой очистки перегородок данные на рис. 29 повторились.

Свойства исходного МПГ-8 сравнивались с облучённым МПГ-8. Источником образцов облучённого МПГ-8 служил брусок, снятый с лимитера Т-10 после экспериментальной кампании. На рис. 30 приведена фотография этого бруска. Видны крупные трещины, сколы и прочие дефекты. На том же рисунке показана область бруска, из которой изготавливалась перегородка (верхняя поверхность перегородки находилась на 5 мм вглубь от поверхности бруска с трещинами).



Рис. 29. Удельная газовая проводимость МПГ-8 по водороду в зависимости от обратной толщины для разных состояний поверхностей образца: □ — лицевая поверхность отполирована; • — обе поверхности отполированы; ▲ — поверхности не полированы



Рис. 30. Брусок графитового лимитера Т-10 после экспериментов и область изготовления перегородки

Перегородка, изготовленная из МПГ-8, стоявшего в T-10 в качестве лимитера, имела удельную газовую проводимость 9·10¹⁵ мол./(с·м·Па), что в два раза выше проводимости исходного материала. Плотность образца упала до величины 1,6 г/см³. Всё это говорит о существенном изменении (увеличении) размеров и количества пор, микротрещин и других дефектов. Изображения сколов образца, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, подтверждают эти предположения (рис. 31).

Углеродные пленки наблюдаются в Т-10 повсеместно, в том числе и на «затемненных» участках графитовой поверхности лимитера. Для оценки влияния гладких пленок на газовую проницаемость поверхностей, покрываемых такими пленками, была измерена проницаемость изолированных пленок. Алмазоподобные пленки толщиной 10—35 нм, получаемые в плазменном разряде, перекрывали отверстие диаметром 1—5 мм в металлической перегородке. Малые диаметры перекрывались свободной пленкой, большие — пленкой на опорной сетке [16].

Удельная газовая проводимость пленок лежала в диапазоне (2—5) 10^{11} мол./(с·м·Па) и оказалась на четыре порядка ниже, чем для графита МПГ-8. Зависимости величин проходящих потоков от толщины, массы газа и перепада давления оказались такими же, что и для графита. При давлении более $5 \cdot 10^3$ Па начинают развиваться макротрещины, рост которых ограничивается опорной сеткой (рис. 32). На рисунке видны опорная сетка (ячейка 50 мкм) и трещины пленок. Образование дефектов зависит от прочности пленок и перепада давления.



Рис. 31. Графит МПГ-8 исходный (а) и из лимитера Т-10 (б)



Рис. 32. Алмазоподобная пленка на опорной сетке

Прочность пленок измерялась следующим способом. В один из двух объёмов, разделённых пленкой, кратковременно напускался аргон при определенном давлении, и затем проводилось измерение газовой проводимости водорода при малом постоянном перепаде давления. Результат таких измерений приведён на рис. 33. Видно, что до перепадов давления $6 \cdot 10^3$ Па пленка не разрушается. Катастрофическое разрушение наблюдается при перепадах давления более 10^4 Па. Предельные величины разрушения слабо зависели от толщины исследованных свободных пленок и были более высокими при использовании опорной сетки, при этом ограничиваясь прочностью сетки.

Вывод: пленки могут существенно изменить сорбционные свойства покрываемых поверхностей, если оказываются бездефектными (не рвутся).



Рис. 33. Зависимость проводимости алмазоподобной пленки толщиной 15 нм на опорной сетке с ячейкой 50 мкм от приложенного к пленке давления аргона

Рентгеноструктурные дифракционные измерения графитов и пленок. Целью исследований было изучение:

— влияния облучения графита типа МПГ-8, помещённого в дивертор токамака T-10, на кристаллическую структуру материала;

- строения гладких чёрных и рыжих пленок, образовавшихся в токамаке T-10;

— строения синтетического углеродного материала, полученного в условиях атмосферного СВЧ-разряда.

Исследования проводились методом рентгеноструктурного анализа (X-ray diffraction analysis) на стенде «Белок» Курчатовского центра синхротронного излучения.



Дифракционные лучи

Рис. 34. Схема рентгенодифракционных измерений. Расстояние от образца до ПЗС-матрицы 50 мм или 110 мм

Структурная схема измерений показана на рис. 34. Монохроматический луч дифрагирует на структурной решётке исследуемого образца, и его дифракционные лучи попадают на ПЗС-матрицу. В процессе измерения образец вращается и совершает полный оборот вокруг своей оси, образуя дифракционную картину в виде концентрических окружностей или точек. При этом дифракционная картина представляет собой распределение интенсивности рассеянного синхротронного излучения (СИ) в полярных координатах (r, ϕ), расстояние от центра до окружности (или точки) r определяется углом рассеяния СИ 2 Θ , а угол ϕ — углом поворота образца.

На рис. 35, *а* показана дифракционная картина, которая получается для исходного графита

МПГ-8, не облучённого в Т-10. Наблюдается чередование колец, характерное для графита, образованного идеальными кристаллитами. Кольца (а не точки) регистрируются из-за хаотической ориентации кристаллитов при вращении образца. На рис. 35, *б* показана дифракционная картина облучённого МПГ-8 из дивертора Т-10. Спектры, полученные при обработке дифракционных картин необлучённого и облучённого графита МПГ-8, представлены на рис. 35, *в*.

Кристаллическая структура графита МПГ-8 состоит в основной массе из кристаллитов — пачек (упаковок) слоёв атомов углерода, которые являются в значительной степени упорядоченными в трехмерном измерении (о чем говорит наличие линии, соответствующей направлению 101-й решетки графита). Симметричный профиль линий у МПГ-8 также говорит о высокой степени упорядоченности. Количество слоёв в пачке может быть до 10—15. На спектрах необлучённого и облучённого



Рис. 35. Дифракционные картины 2[©] графита МПГ-8 до облучения (*a*), графита МПГ-8, облучённого в T-10 (б), и дифракционные спектры графита МПГ-8 (*в*): *1* — до облучения; *2* — после облучения в T-10

графита МПГ-8 (см. рис. 35, *в*) хорошо видно, что основным итогом облучения является уширение линий спектра, местами довольно значительное (в 1,5 раза), что говорит о нарушении упорядоченности структуры графита и появлении большего количества дефектов в ней, что согласуется с измерениями по газопроводимости.

Дифракционная картина жёлтых пленок, образовавшихся в токамаке Т-10, приведена на рис. 36, а.



Рис. 36. Дифракционная картина жёлтых пленок Т-10 (а), дифракционный спектр в разном масштабе (б, в)

Видно диффузное рассеяние (чёрное пятно в центре), что характерно для аморфных либо поликристаллических структур вследствие присутствия водородных связей (например, таких, как сажа, полиэтилен). В спектре пленок было выявлено 4 пика (см. рис. 36, *б*, *в*) с межплоскостными расстояниями d = 2,07, 1,785, 1,267, 1,083 Å, анализ которых показал, что в материале пленок присутствуют следы углеродистого железа и сплава железо—никель. Это говорит о том, что при образовании пленок в T-10 одновременно происходит распыление конструкционных элементов токамака, изготовленных из нержавеющей стали. Заметим, что рис. 35, 36 приведены в одном масштабе.

Черные пленки, которые в большом количестве получались в T-10 при исследовании режима с улучшенным удержанием плазмы (Н-режима), демонстрируют интересное отличие от желтых пленок. Мы специально увеличили рис. 37, чтобы лучше были видны мелкие черные точки.

Эти точки являются признаками металлов, которые конденсировались в порах пленок в виде микрочастиц (они получаются при отражении от граней кристаллов). Концентрация металла не



Рис. 37. Дифракционная картина чёрных пленок T-10



Рис. 38. Гладкая углеродная пленка на кремниевой пластине

превышает нескольких процентов. Для иллюстрации факта появления точек из-за наличия металлов на рис. 38 приведены дифрактограммы углеродной пленки, нанесенной на подложку из кремния. Точки характеризуют кремний, темное пятно в малых углах рассеяния свидетельствует о наличии аморфной пленки.

Синтез углеродных наноматериалов в атмосферном СВЧ-разряде в метане. Углеродные наноструктуры (нанотрубки, фуллерены) образуются при достаточно больших давлениях газа (более 100 мм рт. ст.) и высоких температурах (более 2500 °C), достаточных для полной атомизации углеводородов [17]. Эти условия выполняются в атмосферных СВЧ-разрядах. Мы использовали маломощный (100 Вт) СВЧ-разряд (7 ГГц) в смеси метана и аргона для получения углеродных структур (рис. 39). Разряд представлял собой плазменный «стержень» длиной 10 мм и диаметром 2 мм. Через не-

сколько секунд после начала разряда наблюдается «отрыв» плазмы от центрального электрода горелки (рис. 40). После нескольких минут разряда и выключения СВЧ-мощности на конструкционных элементах горелки

После обнаруживались протяженные нитеобразные углеродные структуры, синтезированные в нашем разряде (рис. 41).



Рис. 39. СВЧ-разряд в горелке Рис. 40. Отрыв СВЧ-разряда от (диаметр горелки 2 см) электрода

Рис. 41. Нитевидная углеродная структура

Макроструктура полученных объектов весьма экзотична (рис. 42). Нить напоминает трос, сплетенный из отдельных тонких волокон. При наблюдении в оптическом микроскопе видна глобулярная структура отдельных нитей с характерным металлическим блеском (рис. 43).

Глобулярную структуру нити подтверждают и снимки, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (рис. 44).



Рис. 42. Волокнистая структура нити



Рис. 43. Окончание синтезированной в СВЧ-разряде углеродной нити (волокна) при 56-кратном увеличении (оптический микроскоп)



Рис. 44. Поверхность углеродной нити в электронном микроскопе

На рис. 45, *а* показаны дифракционная картина и пересчитанный в 2Θ спектр линий рассеяния образца, взятого из окончания углеродной нити. Показано, что синтезированное в СВЧ-разряде вещество по виду спектра наиболее близко к графиту — стеклоуглероду. Стеклоуглерод получается при высокотемпературном отжиге графита, когда частички графита слипаются (свариваются). На рис. 45, *б* представлены спектры стеклоуглерода с разной температурой отжига, а также нашего синтетического графита. Как видно на рисунке, при повышении температуры отжига стеклоуглерода растёт степень упорядоченности его структуры — это следует из уменьшения ширины пиков. При нарушении упорядоченности пики уширяются и «съезжают» влево. У синтетического графита пики наиболее узкие, так как температура воздействия плазменного СВЧразряда самая высокая.

По сравнению с природным высокоупорядоченным графитом и промышленным мелкозернистым графитом МПГ-8 синтетический графит и стеклоуглерод мало упорядочены в трехмерном измерении, но первый упорядочен всё-таки в большей степени (уже линии, симметричнее их профиль). Следует отметить, что при малых углах рассеяния спектры синтетического графита и стеклоуглерода схожи со спектром пленок в токамаке в том смысле, что они обладают выраженной степенью наличия аморфной составляющей структуры (сравните рис. 36, 37 с рис. 45).



Рис. 45. Дифрактограмма (*a*) и спектр (*б*) дифракционного рассеяния синтезированной углеродной нити и стеклоуглерода для различных температур отжига (спектр пересчитан для длины волны $\lambda = 0,924$ Å): стеклоуглерод, отожжённый при 1020 К; — стеклоуглерод, отожжённый при 2400 К; — стеклоуглерод, отожжённый при 2700 К; — синтетический графит

Лазерная спектроскопия комбинационного рассеивания. Мы провели исследование синтезированной нитевидной структуры методом лазерной спектроскопии комбинационного рассеивания (КР). По характеру спектральных пиков была определена принадлежность синтезированной структуры к графитам типа стеклоуглерод, «шунгит» (рис. 46). Дефектность графита определяется по отношению пика D к пику G (в идеальном графите нет пика D).

Специально были исследованы сфероидные образования, «прилепленные» к нитям (рис. 47), которые, как оказалось, могут быть отделены от нити и исследованы отдельно. На рис. 48 показан КР-спектр одного изолированного сфероида. Видно, что дефектность одиночного сфероида значительно меньше, чем тела нити.



Рис. 46. Спектр комбинационного рассеяния синтетического графита: G — пик идеального графита; D — пик, характеризующий дефектность графита



Рис. 47. Сфероидные образования на нити длиной 1 мкм



Рис. 48. КР-спектр изолированного графитового сфероида

ОБСУЖДЕНИЕ

Приведённые данные указывают на очень сложную физическую систему, которая образуется при использовании в термоядерной установке углеродных материалов. Отличительной чертой этой системы является её динамичность. Изменение структуры углеродных образований и их сорбционных свойств происходит постоянно на всех этапах эксплуатации экспериментальной установки: открытая на «атмосферу» камера, очистка камеры, разряд в камере, тренировка систем нагрева, литиизация (боронизация) стенок и т.д. Поддержание стационарных, повторяющихся разрядов в таких условиях требует большого искусства экспериментаторов и много времени. Можно надеяться, что непрерывный мониторинг состояния графитовых элементов в термоядерной установке, который мы хотим предложить, позволит существенно упростить и ускорить эту процедуру.

Несмотря на имеющуюся обширную информацию об обороте водорода в термоядерной установках, где используются обращенные к плазме материалы из графита, остается еще много невыясненных во-

просов. Остановимся на некоторых, которые, на наш взгляд, являются в настоящее время наиболее актуальными. Формулируя вопрос, мы постараемся дать свою версию ответа на него.

Почему так сильно различаются экспериментальные данные по сорбции водорода в углеродных структурах? Причина не только в динамичности свойств графитов, которая вызвана пористостью материалов и изменчивостью распределения размеров пор. Продержав графит некоторое время на воздухе и затем прогрев его в вакууме, мы получаем уже другой графит. Нам представляется, что есть общая методическая погрешность, на которую не обращают внимания. Как правило, измеряют по отдельности количество водорода, сорбированного в материале, или количество водорода, десорбированного из материала. Но это неполная информация. Надо знать ещё количество водорода, проходящего через материал.

Что отличает пленки Т-10 от полиэтиленовой пленки и сажи? Если посмотреть плотности, дифрактограммы, количество водорода, проницаемость этих материалов, то наряду с отличиями обнаружим много общего. Что же делает пленку плоской и упругой, как полиэтиленовая пленка? Ответ на первую часть вопроса понятен — плоскость, на которой образуется пленка. Сажа образуется в объёме, и поэтому кристаллиты графита более дезориентированы, чем в процессе высаживания пленки на поверхности. Но что служит связующим звеном кристаллитов, обеспечивающих упругость пленки T-10? Ответ тоже ясен — водород. При прогреве в вакууме пленки T-10 выделяют водород и летучие углеводороды, чернеют, сворачиваются и превращаются в сажу. Но тут же возникает вопрос, как это делает водород? Убедительный ответ на этот фундаментальный вопрос в настоящее время отсутствует.

Выскажем свои соображения по этому поводу. Попытаемся дать ответ в терминах химической связи. Начнем сначала с полиэтилена. Его температура плавления ~120 °C, и при нагреве в вакууме выше этой



Рис. 49. Цепь пленки полиэтилена (а) и газа этилена (б)

температуры он превращается в газ этилен, не образуя сажи. Это можно объяснить следующим образом. Рис. 49 поясняет структуру полимерных цепей пленки полиэтилена и молекулы газа этилена. Понятно, что полиэтилен возгоняется в газ этилен (объединение двух одиночных валентных связей углерода в одну двойную происходит при существенно меньших температурах, чем разрушение связи С—Н) и откачивается, не образуя сажи. Если бы мы стали сжигать полиэтилен на воздухе, то сажа образовалась бы из-за окисления и реализации более высоких температур.

Нам этот пример нужен, чтобы показать, что летучие сложные молекулы образуются при низких температурах и разрушают пленку. Если именно такие полимерные цепи связывают кристаллиты графита в пленках T-10, то их разрушение вполне может происходить при температуре ~350 °C с образованием сажи (сажа — это, в основном, нанокристаллиты графита с заполненными водородом дефектами) и выделением летучих тяжелых углеводородов. Связь же водорода с дефектами кристаллитов графита разрывается при температурах существенно выше 1000 °C. Поскольку аналогичные температурные пики наблюдаются в ТДС всех углеродных структур, то можно предположить, что полимерные цепи играют важную роль во всех углеродных материалах, в графите в том числе.

Таким образом, низкая плотность и однородность гладких тонких пленок T-10 делают их похожими на полиэтилен. Большая плотность и пористость толстых глобулярных пленок T-10 делают их похожими на полиэтилен с большим количеством «слепленных» кристаллитов графита. Все это указывает на то, что пленки занимают промежуточное положение между полимерами и графитами.

Почему пахнет туалетом вакуумная камера термоядерной установки после вскрытия на «атмосферу»? Этот эффект хорошо известен экспериментаторам. В контексте рассматриваемых вопросов ему может быть дано следующее объяснение. Мы видели, что в углеродных пленках в термоядерных установках обнаруживаются наночастицы металла. Использование нержавеющей стали в качестве материала первой стенки указывает на то, что эти металлы представлены, в основном, железом и никелем. Как известно, именно эти металлы используются в качестве мощных катализаторов в современных мембранных химических системах для эффективного получения тяжёлых углеводородов из лёгких (из метана получают этилен, пропан, бутан и т.д.). Поэтому стенка камеры токамака, покрытая глобулярными углеродными пленками с наночастицами катализатора, является мощным химическим реактором, в котором в химическую реакцию вступают не только водород и углерод, но и азот, и кислород воздуха при открытии камеры на «атмосферу». Понятно, что после такой «химии» стенка термоядерной установки модифицируется и требует очистки (восстановления). Заметим, что железо и никель используются так же, как катализаторы роста нанотрубок и других наноструктур углерода. Поэтому распыление нержавеющей стенки ТЯ-установок способствует увеличению количества структурированной пыли в токамаках. Использование лития для покрытия стенок может существенно повлиять на этот канал образования пыли.

Как диссоциирует молекула водорода при комнатной температуре на поверхности графита? Факт диссоциации хорошо известен экспериментаторам. На графите происходит реакция C+ H₂ = CH +H с образованием атомарного водорода и нелетучего комплекса CH. Атомарный водород заполняет дефекты кристаллита графита и растворяется в нём. Описанная реакция идёт на поверхности графита, активированного потоком плазмы (на дефектах) после разряда. Но диссоциация должна идти и в объеме графита в нанопорах, накапливая водород в химической (комплекс С—Н) и физической (атомарный H) формах. Однако кинематика этих процессов практически не изучена.

Образуются ли углеродные пленки и другие наноструктуры внутри больших пор графита? Казалось бы, запрета на такие процессы нет, но экспериментальные исследования этого вопроса отсутствуют. Можно только сказать, что покрытие глобул графита пленками или другими инородными средами (литием, например) может существенно повлиять на оборот водорода в ТЯ-установке.

Какой графит предпочтительно использовать для лимитера токамака T-10? Казалось бы, ответ ясен — наиболее плотный. Нет пор, меньше проблем. Например, для T-10 идеален был бы графит РГ-Т(Б) (была одна неудачная, но, по всей видимости, не по причине графита, попытка использовать этот графит в T-10). Однако на T-10 многие годы успешно используют МПГ-8 с значительной пористостью и не собираются от него отказываться. По этому поводу в некоторых публикациях можно встретить высказывания, что именно графиты с большими порами и надо использовать, поскольку водород как быстро входит, так быстро и выходит из материала, не образуя нелетучих химических соединений. Однако если в таких графитах образуются пленки внутри пор, то в предположение об отсутствии нелетучих соединений верится с трудом. Поскольку со временем графит любой плотности становится пористым и менее плотным, то встаёт вопрос о его замене. Это требует мониторинга свойств графита и получения чётких сведений о степени влияния этих свойств на характеристики плазменных разрядов.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ ПО МОНИТОРИНГУ ГРАФИТА НА Т-10

На первых шагах отработки технологии мониторинга мы предлагаем использовать простейший графитовый зонд, который представляет собой откачиваемую трубу, перекрытую перегородкой толщиной ~1 мм из графита МПГ-8 (рис. 50). Для этого изготавливается паянный медью металлографитовый узел, который затем вваривается в нержавеющую трубу. Температура узла контролируется термопарой. Внутри трубы турбомолекулярным насосом поддерживается высокое разряжение (лучше 10^{-6} мм рт. ст.) и измеряются стандартными средствами поток (давление) и состав газов, проходящих через мембрану (масс-анализатор). Одновременно измеряются давление и состав газа в камере. Эти измерения проводятся непрерывно на протяжении всего периода наличия разряжения в камере токамака, при этом не оказывая влияния на прочие экспериментальные программы T-10.

Из полученных данных определяется долговременная динамика проводимости мембраны из МПГ-8 по дейтерию в зависимости от режимов работы токамака (чистка, разряд, открытие на «атмосферу», литиевый эксперимент и т.д.). Измерение состава газа дает информацию не только



Возможны специальные эксперименты и с небольшим погружением зонда в плазму для исследования распыления графита и его поведения при больших температурах и плазменных потоках (имитация поведения графита в лимитере). Заметим, что такие эксперименты безопасны с вакуумной точки зрения,





33

так как при разрушении (трещина) мембраны вакуум в установке не нарушается, а добавиться в камеру может только графит в количестве, соизмеримом с его поступлением с графитового лимитера. Графит из мембраны, стоявшей в T-10, представляет хороший материал для образцов, которые будут исследованы на НТК КЦСИиНТ и микроскопах.

Благодарим сотрудников ИЯС А.М. Стефановского, Б.Н. Колбасова, Л.Н. Химченко, В.М. Гуреева, В.Х. Лихтенштейна, сотрудников НТК КЦСИиНТ РНЦ «Курчатовский институт» Н.Ю. Свешникова, В.Г. Станкевича, сотрудника МИФИ А.А. Писарева за большую помощь в получении информации и проведении измерений. Работа поддержана грантоми РФФИ № 05-08-50023 и 08-08-13717, грантом для инициативных проектов в области фундаментальных исследований РНЦ «Курчатовский институт» № 30 и грантами РНЦ «Курчатовский институт» № 101 и 103 для молодых научных сотрудников и инженеров-исследователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Дремин М.М., Павлов Ю.Д., Петров Д.Н., Солнцев А.М., Стефановский А.М., Теребков А.Л. Физика плазмы, 1987, вып. 13, с. 268.
- 2. Counsell G., Coad P., Grisola C. et al. «Tritium retention in next step devices and the requirements for mitigation and removal techniques». Plasma Phys. Control. Fusion, 2006, vol. 48, p. B189.
- 3. Нечаев Ю.С. УФН, 2006, вып. 176, с. 581.
- 4. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965.
- 5. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975.
- 6. Виргильев Ю.С., Куроленков Е.И. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 1992, вып. 2, с. 42.
- 7. Warrier M., Shneider R., Salonen E., Nordlund K. J. of Nucl. Materials, 2005, vol. 337–339, p. 580.
- 8. Romanov P.V., Kolbasov B.N., Alimov V.Kh. et al. J. of Nucl. Materials, 2002, vol. 307—311, p. 1294.
- 9. Kolbasov B.N., Romanov P.N., Guseva M.I. et al. Plasma Devices and Operations, 2006, vol. 14, p. 303.
- 10. Budaev V.P., Khimchenko L.N. Fractal Grown of Deposited Films in Tokamak: Preprint IAE-6404/7. M., 2006.
- 11. Гусева М.И., Гуреев В.М., Данелян Л.С. и др. ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2001, вып. 3, с. 41.
- 12. Maruyama K., Jacob W., Roth J. J. Nucl. Materials, 1999, vol. 264, p. 56.
- 13. Svechnikov N.Yu., Stankevich V.G., Lebedev A.M. et al. Plasma Devices and Operations, 2006, vol. 14, p. 137.
- 14. Novoselov K.S. et al. Science, 2004, vol. 306, p. 666.
- 15. Spitsyn A., Pisarev A., Skovoroda A. et al. J. Nucl. Materials, 2007 (in press).
- Liechtenstein V.Kh., Ivkova T.M., Spitsyn A.V. et al. In: Abstracts of the 23rd World Conf. of the Intern. Nuclear Target Development Society (INTDS). Tsukuba, October 16—20, 2006.
- 17. Little R.B. J. of Cluster Science, 2003, vol. 14, p. 135.

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2007 г. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 3, с. 15—34.

УДК 621.039.6

ФРАКТАЛЬНАЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРА ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК В ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВКАХ

В.П. Будаев, Л.Н. Химченко (Институт ядерного синтеза, РНЦ «Курчатовский институт»)

Статья посвящена проблеме фрактального роста аморфных пленок, наблюдаемых в термоядерных установках с магнитным удержанием плазмы. Рассматриваются экспериментальные данные, свидетельствующие о иерархической структуре пленок. Рельеф аморфных пленок на масштабах от 10 нанометров до 100 микрометров имеет стохастическую топографию и иерархию гранулярности. Процесс роста пленок на поверхности, обращенной к плазме, рассматривается в рамках общей проблемы неоднородного роста поверхности. Для описания такой структуры используются методы фрактальной геометрии и статистической физики, рассматривающие масштабную инвариантность. Стохастическая топография поверхности пленок характеризуется показателем Хёрста 0,68—0,85, указывая на нетривиальное самоподобие структуры. Фрактальность (пористость) осажденных пленок следует рассматривать как важный вопрос накопления трития в термоядерном реакторе, в том числе ИТЭР. Фрактальный