

На правах рукописи

АЙРАПЕТОВ Алексей Александрович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ
ЗАХВАТА ВОДОРОДА В УГЛЕГРАФИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ В ПЛАЗМЕ**

01.04.08 – «Физика плазмы»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва - 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Беграмбеков Леон Богданович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Бужинский Олег Игоревич

кандидат физико-математических наук
Голубева Анна Владимировна

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет

Защита состоится 21 декабря 2011 г. в 14 часов 30 минут на заседании
диссертационного совета Д212.130.05 при НИЯУ МИФИ

по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д.31, ауд. К-608. тел.
323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан 18 ноября 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь

диссертационного совета



И.В.Евсеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Захват и накопление изотопов водорода в графитовых материалах является важной проблемой для современных термоядерных установок, в которых графитовые материалы используются в качестве материала элементов первой стенки, контактирующих с плазмой, и дивертора. Накопление в них и затем неуправляемая десорбция изотопов водорода порождает серьезные проблемы в работе существующих установок. Выявление закономерностей и механизмов захвата водорода в графитовых материалах принципиально важно и для создаваемого Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ITER) из-за опасности накопления трития в диверторных пластинах, выполненных из углеграфитового композита (CFC), и в перенапыленных углеродных слоях.

Захват и удержание изотопов водорода в графитах и CFC изучались в большом количестве работ, выполненных на токамаках и в лабораторных ионно-пучковых и плазменных установках. Накоплен большой массив данных о величинах захвата в различных условиях облучения. Вместе с тем, основные закономерности и механизмы захвата водорода в углеграфитовые материалы, облучаемые в плазме, в частности, в условиях, подобных условиям облучения периферийной плазмой токамаков, до сих пор изучены не достаточно. В результате затрудняется выбор правильных конструктивных решений и оптимальных режимов эксплуатации углеграфитовых элементов плазменных камер термоядерных установок.

Объект исследования

В качестве объекта исследования служили углеграфитовый композит CFC N11 (Франция) и пиролитический графит (PG 99).

Предмет исследования

Захват изотопов водорода в углеграфитовые материалы при облучении атомарным потоком и при облучении в плазме

Цель и задачи исследования

Основной целью проведенной работы являлось выявление роли компонентов водородной плазмы (ионов, электронов, нейтральных атомов) в захвате атомов водорода в углеграфитовые материалы; исследование процессов, определяющих захват водорода в

углеграфитовые материалы при плазменном облучении; изучение закономерностей захвата водорода в этих условиях, в частности, измерение и объяснение зависимости захвата водорода от энергии ионов водородной плазмы, от плотности ионного тока и от температуры облучаемой поверхности.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи исследований:

1. Определение связи между положением пиков термодесорбции и условиями захвата водорода и областями его локализации в углеграфитовом материале с целью расширения возможностей метода термодесорбции для исследования закономерностей захвата водорода в материалы.

2. Определение относительной роли облучения ионами, электронами и атомами водородной плазмы в захвате водорода в углеграфитовые материалы.

3. Изучение общих закономерностей и особенностей захвата водорода в пиролитический графит и углеграфитовый композит при облучении в плазме. В частности, измерение и объяснение особенностей зависимостей захвата водорода от энергии ионов плазмы, от плотности ионного тока и от температуры облучаемой поверхности.

4. Выявление типа и характера процессов, обеспечивающих наблюдаемые закономерности.

Методы исследования

Для выполнения поставленных в данной работе задач в качестве основного метода экспериментальных исследований был выбран метод термодесорбционной спектроскопии, позволяющий измерять спектры термодесорбции (температурную зависимость десорбции газов), количество водорода, удерживаемого в исследуемых образцах, и, анализируя полученные результаты, делать выводы о закономерностях захвата, удержания и десорбции водорода.

Научная новизна

1. Установлены взаимосвязи между условиями облучения углеграфитовых материалов атомами и ионами водорода, их захватом и положением максимумов термодесорбционных спектров.

2. Экспериментально определен вклад ионов и атомов водорода, а также электронов плазмы тлеющего разряда в обеспечении захвата водорода в углеграфитовый композит.

3. Измерен захват водорода и получены спектры термодесорбции водорода из углеграфитового композита и пирографита при облучении ионами дейтериевой плазмы с энергиями от ~ 12 до 1000 эВ/атом и электронами со средней энергией ~ 10 эВ.

4. Выявлен «потенциальный» механизм захвата водорода в углеграфитовые материалы, при котором захват атомов водорода происходит а) при неупругих взаимодействиях атомов и ионов водорода с поверхностью, б) при неупругих взаимодействиях молекул водорода или водородосодержащих молекул с поверхностью, активированной потоками ионов и атомов водорода или электронов. По «потенциальному» механизму могут захватываться атомы водорода, входящие в состав молекул водорода или водородосодержащих молекул, облучающих поверхность, или сорбированных на поверхности

Выявлены следующие закономерности «потенциального» захвата:

- вероятность «потенциального» захвата практически не зависит от энергии облучающих ионов водорода в диапазоне от ~ 12 эВ/атом до 1000 эВ/атом

- при облучении медленными ионами (ионы дейтерия с энергией $E_i < 200$ эВ/атом), атомы, захваченные по «потенциальному» механизму, сосредотачиваются в ловушках, максимум выделения водорода из которых наблюдается при температуре 700-850 К и обеспечивают большую часть захвата водорода

- при облучении быстрыми ионами (ионы дейтерия с энергией $E_i \geq 200$ эВ/атом), атомы, захваченные по «потенциальному» механизму, могут концентрироваться как в ловушках, максимум выделения водорода из которых наблюдается при температуре 700-850 К, так и в ловушках, созданных в зоне торможения, максимум выделения водорода из которых происходит при температуре 1000-1100 К

- при облучении с одинаковой дозой ($5 \cdot 10^{23}$ ат/м²) захват по «потенциальному» механизму больше при большем времени эксперимента (увеличение времени облучения с 80 до 400 минут) и меньшей плотности облучающего потока.

5. Предложена модель, показывающая, что при увеличении времени эксперимента при постоянной дозе происходит увеличение захвата за счет «потенциального механизма» захвата.

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь между условиями облучения углеродистых материалов атомами и ионами водорода, их захватом и положением максимумов термодесорбционных спектров

2. Закономерности изменения спектров термодесорбции водорода из углеродистого композита и пирографита в зависимости от энергии ионов дейтериевой плазмы в диапазоне энергий от 12 до 1000 эВ/атом и спектры термодесорбции при облучении электронами плазмы со средней энергией ~10 эВ

3. Зависимость между термодесорбцией метана и водорода из углеродистых материалов, облученных ионами водорода, выражающаяся в однонаправленном смещении максимумов термодесорбции по шкале температур при изменении энергии облучающих ионов и объясняющаяся тем, что десорбция метана происходит после выделения значительной части водорода.

4. «Потенциальный» механизм захвата водорода в углеродистые материалы, при котором захват атомов водорода происходит а) при неупругих взаимодействиях атомов и ионов водорода с поверхностью, б) при неупругих взаимодействиях молекул водорода или водородосодержащих молекул с поверхностью, активированной потоками ионов и атомов водорода или электронов. По «потенциальному» механизму могут захватываться атомы водорода, входящие в состав молекул водорода или водородосодержащих молекул, облучающих поверхность, или сорбированных на поверхности

5. Закономерности «потенциального механизма» захвата:

- вероятность «потенциального» захвата практически не зависит от энергии облучающих ионов водорода в диапазоне от ~12 эВ/атом до 1000 эВ/атом

- при облучении медленными ионами (ионы дейтерия с энергией $E_i < 200$ эВ/атом), не способными обеспечить захват водорода в зоне торможения за счёт своей кинетической энергии, атомы, захваченные по «потенциальному» механизму, сосредотачиваются в ловушках, максимум выделения водорода из которых наблюдается при температуре 700-850 К и обеспечивают большую часть захвата водорода

- при облучении быстрыми ионами, способными обеспечить захват водорода в зоне торможения за счёт своей кинетической энергии (ионы дейтерия с энергией $E_i \geq 200$ эВ/атом), атомы, захваченные по «потенциальному» механизму, могут концентрироваться как в ловушках, максимум выделения водорода из которых наблюдается при температуре 700-850 К, так и в ловушках, созданных в зоне торможения, максимум выделения водорода из которых происходит при температуре 1000-1100 К

- при облучении с одинаковой дозой ($5 \cdot 10^{23}$ ат/м²) захват по «потенциальному» механизму больше при большем времени эксперимента (увеличение времени облучения с 80 до 400 минут) и меньшей плотности облучающего потока.

- уменьшение захвата в высокотемпературные ловушки (900-1200 К) происходит уже при температурах распада низкотемпературных («потенциальных» ловушек) (600-800 К).

Достоверность представленных результатов обеспечивается тем, что при проведении экспериментов использовалось современное исследовательское оборудование (спектрометры, датчики давления и др. оборудование), предварительно откалиброванное. Результаты проведенных экспериментов, в основном, согласуются с экспериментальными результатами ряда других авторов при их наличии.

Научная и практическая ценность.

Результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о захвате водорода в углеграфитовые материалы. Проведенный анализ связи положений пиков термодесорбции водорода с условиями облучения и удержания захваченного водорода создает методологическую основу для более широкого использования метода термодесорбции при исследовании закономерностей захвата и удержания водорода в графитовых материалах. Обнаруженные закономерности захвата водорода в углеграфитовые материалы расширяют представления о процессе захвата водорода в углеграфитовые материалы.

Практическая значимость работы определяется тем, что результаты работы позволяют выявить роль каждой из компонент периферийной плазмы токамака в захвате водорода в углеграфитовые тайлы первой стенки и определить закономерности такого захвата. Тем самым, создаются условия для правильного выбора конструктивных решений и оптимальных режимов эксплуатации углеграфитовых элементов плазменных камер термоядерных установок.

Апробация работы и публикации:

Основные экспериментальные результаты, приведенные в настоящей работе, были представлены на следующих конференциях: Европейская ядерная конференция – 2010 (European Nuclear Conference - 2010); Взаимодействие плазмы с поверхностью - 2008, 2010 (Plasma-Surface Interaction - 2008, 2010); Взаимодействие Ионов с поверхностью – 2009, 2011; Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами – 2007, 2010. Результаты также докладывались на Научной Сессии МИФИ 2007-2011; Курчатовской молодежной научной школе - 2008, 2009; Международной школе молодых ученых и специалистов "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами. INISM-Junior" - 2005, 2008, 2009; Международной школе-семинаре по физике плазмы – 2010 (Болгария); Всероссийской школе-семинаре «Функциональные наноматериалы для энергетики» - 2010, 2011.

Результаты опубликованы в виде статей в журналах «Вопросы атомной науки и техники», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», «Известия РАН», «Journal of Nuclear Materials», а также в трудах упомянутых конференциях.

Личный вклад соискателя.

Автор лично проектировал, разрабатывал и изготовлял отдельные узлы экспериментальной установки, провел ее модернизацию, принимал участие в разработке методики проведения экспериментов и обработке результатов. Лично проводил эксперименты, обработку результатов экспериментов. Ему принадлежит основная роль в проведении анализа полученных результатов и составлению моделей. Постановка задач исследования и их интерпретация проведена совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы из 71 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 109 страниц и включает в себя 55 рисунков и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, указана научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор работ, посвященных вопросу захвата и удержания изотопов водорода в различных графитовых материалах при облучении в ионно-пучковых установках, при плазменном облучении в лабораторных газоразрядных установках и в токамаках, при облучении атомарным пучком и при насыщении из газовой фазы. Проведён анализ литературных данных и сделаны выводы о необходимости проведения исследований, посвященных этому вопросу для получения более полной картины процессов, происходящих при захвате водорода в графитовые материалы.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок, используемых в работе и методик работы на них.

Для проведения экспериментов было использовано две установки. Первая установка - Установка Плазменного Облучения и Термодесорбционного Анализа. В этой установке проводилось облучение исследуемых образцов в плазме газового разряда, зажигаемом в установке с накальным катодом (плотность плазмы $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}$, температура электронов $\sim 5 \text{ эВ}$, степень ионизации $\sim 1 \cdot 10^{-4}$), и анализ десорбции газов из них методом термодесорбционной спектрометрии. Образцы из углеграфитового композита и пиролитического графита облучались в дейтериевой плазме потоком ионов ($\sim 85\%$ общего потока составляли ионы D_2^+ , $\sim 15\%$ - D^+ и D_3^+) с энергией от ~ 12 до 1000 эВ/ат , дозой $5 \cdot 10^{23} \text{ ат/м}^2$, с плотностью потока $10^{20} \text{ ат/м}^2\text{с}$ и $2 \cdot 10^{19} \text{ ат/м}^2\text{с}$ (для углеграфитового композита), при температурах от 400 до 1200 К (для углеграфитового композита), электронами со средней энергией 10 эВ , дозой $5 \cdot 10^{24} \text{ е}^-/\text{м}^2$ и плотностью $1 \cdot 10^{21} \text{ е}^-/\text{м}^2\text{с}$. При облучении на образцы приходил также поток атомов $4 \cdot 10^{18} \text{ D/м}^2\text{с}$. Особенностью этой установки является возможность изменять в широких пределах энергию ионов без изменения параметров плазмы.

Вторая установка, на которой проводились эксперименты Многофункциональный Исследовательский Комплекс Масс-спектрометрического анализа («МИКМА»). На этой установке проводилось облучение образцов атомарным потоком, выдержка в газе и последующий ТДС-анализ. Для облучения атомарным потоком было изготовлено специальное устройство, которое состояло из источника атомов (накаленная вольфрамовая проволока) и системы диафрагм, препятствующей попаданию на образец атомов после отражения от конструктивных частей, уменьшающий тем самым вклад в атомарный поток, приходящий на образец, многократно отраженных атомов. Поток атомов на образец составлял $1 \cdot 10^{19} \text{ D/м}^2\text{с}$ (поток рассчитывался исходя из

геометрии расположения атомизатора и образца, потока молекул на атомизатор и вероятности диссоциации молекул водорода на раскаленном вольфраме).

В третьей главе представлены результаты анализа различных спектров термодесорбции водорода из графитовых материалов при различных условиях облучения. В литературе описано большое количество термодесорбционных спектров после насыщения графитов водородом различными методами, однако в этих работах скорость нагрева при проведении ТДС-анализа сильно различается (от 0.5 до 70 К/с). Известно, что форма ТДС-спектров и положение пиков зависит от скорости нагрева, поэтому проведение анализа опубликованных спектров затруднено.

В связи с этим, нами было измерено положение пиков десорбции водорода из графитов в зависимости от скорости нагрева (при линейном росте температуры) (Рис.1). Основываясь на этих измерениях, а также данных работы [1], спектры, представленные в различных работах, были приведены к одной скорости нагрева. Это дало возможность сравнивать результаты, представленные в различных работах.

В спектрах десорбции выделены основные области расположения пиков, связанные с различным типом облучения и с различным захватом водорода.

Большинство работ, в которых описывается выдержка графитов в газе, посвящено насыщению при больших температурах (выше 1000 К) и больших давлениях (больше 1 МПа), что не представляет интерес для данной работы. В работе [2] указывается, что при температурах, ниже 900 К, и давлении меньше 5 Торр захвата водорода в графит не выявлено.

Выход водорода при ТДС-анализе графита, облученного атомами водорода с тепловыми скоростями, происходит в диапазоне температур 400-660, 1000-1100 и выше 1100 К. Выход водорода при температурах, больших 1000 К авторы работы [2] связывают с захватом водорода на краевых дислокациях и на границах зерен в объеме графита.

В случае облучения графитовой поверхности ионными пучками с энергией большей 500 эВ/атом, когда дозы облучения превосходят дозы, соответствующие насыщению зоны торможения ионов, также наблюдается выход водорода в диапазоне температур более 1100 К, можно полагать, что десорбция в этом диапазоне, как и при облучении тепловыми атомами водорода, есть следствие выхода водорода из ловушек в неповрежденной ионной бомбардировкой области графита. Очевидно, что такой областью при ионной бомбардировке является область за зоной торможения ионов.

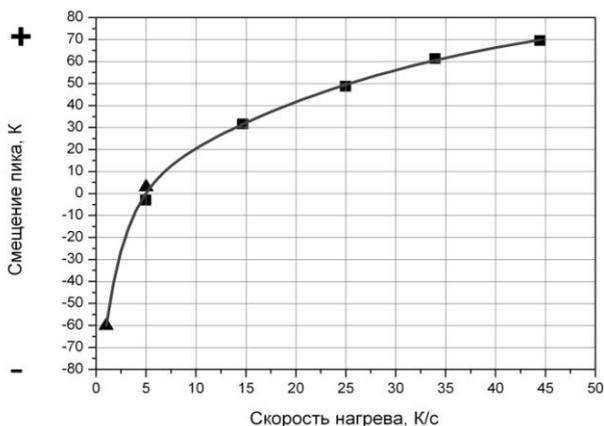


Рис.1. Смещение максимумов термодесорбционного спектра относительно их положения при нагреве во время ТДС измерений со скоростью 5 К/с («+» - смещение в сторону больших температур, «-» - смещение в сторону меньших температур, ▲ – [1], ■- наши измерения)

В то же время, главный максимум спектра при таких энергиях ионов оказывается в области 900-1000 К. Его можно соотнести с высвобождением водорода из ловушек, формирующихся в разрушенной ионами структуре зоны торможения и содержащих основное количество удерживаемого в графите водорода.

В экспериментах по облучению образцов углеграфитовых материалов (графиты, углеграфитовые композиты) в плазме форма спектра ТДС с главным максимумом в диапазоне 1000-1100 К наблюдалась в тех случаях когда энергия облучающих ионов была больше, чем ~200 эВ/атом. При облучении в плазме графитов, имеющих сравнительно небольшие положительные потенциалы (при этом происходит облучение тепловыми атомами и электронами со средней энергией ~ 10 эВ) или отрицательные потенциалы ($\leq 100-200$ эВ, при этом происходит облучение тепловыми атомами и ионами) относительно плазмы, основная масса водорода десорбируется в области низких температур с максимумом в области 500-600 К и 700-850 К, хотя вполне заметна десорбция в области температур больших 1100 К.

Появление новых, по сравнению со случаем ионных пучков, максимумов спектра ТДС (500-600 К и 700-850 К) свидетельствует о том,

что механизм захвата в этой области энергий ионов отличен от механизма захвата при облучении ионами более высоких энергий. Исследование закономерностей захвата при облучении ионами плазмы рассматривается в следующих главах. Здесь же только отметим, что ионы с низкими энергиями из-за малых глубин пробега должны захватываться лишь в приповерхностных слоях графита, и, тем не менее, даже в этом случае часть внедрившихся атомов диффундирует из приповерхностного слоя в глубину графита и захватывается в неразрушенной области графитов, о чём свидетельствует наличие десорбции при $T \geq 1100$ К.

В результате анализа спектров десорбции водорода при различных облучениях установлена взаимосвязь положений пиков, природой ловушек, и их локализацией в графитах (см. Таблицу 1).

Таблица 1.

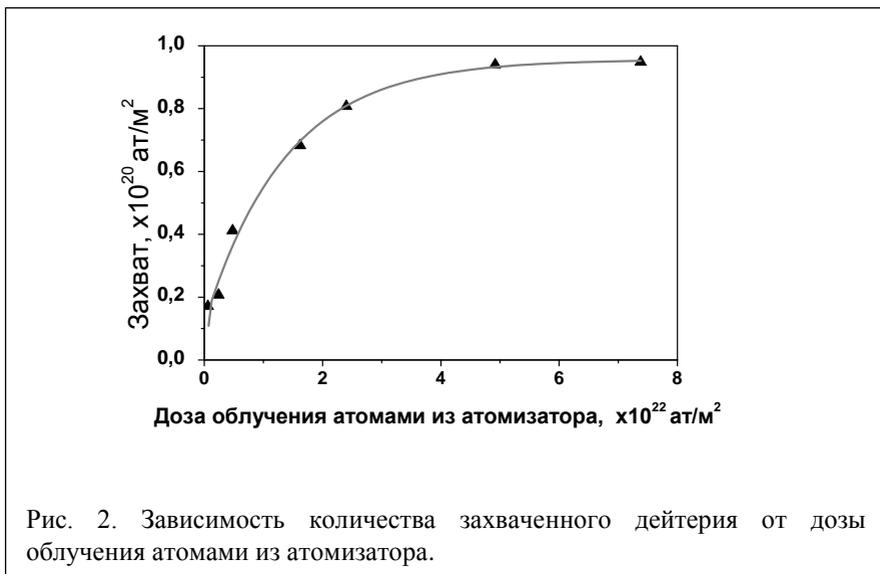
| Тип облучения | Температура максимума в ТДС-спектре, К | | | | | Природа водородных ловушек и их расположение в графите |
|--|--|-----------------|------------------|-------------------|-------|--|
| | 500 – 600 | 700 – 850 | 900 – 1000 | 1000 – 1100 | >1100 | |
| Облучение атомами с тепловыми скоростями | ■ | | | ■ | ■ | в неразрушенном графите |
| Облучение высокоэнергетичным ионным пучком | | | ■ | | | в зоне торможения, разрушенной быстрыми ионами |
| | | | | ■ | ■ | в неразрушенных областях зоны торможения и за ней |
| Облучение в плазме ионами низких энергий и электронами | ■ | ■ | | | | в приповерхностном слое |
| | | | | ■ | ■ | за приповерхностным слоем |
| Облучение в плазме ионами высоких энергий | ■ | ■ | | | | в приповерхностном слое |
| | | | ■ | | | в зоне внедрения, |

| | | | | | | |
|--|--|--|--|---|---|--|
| | | | | | | разрушенной быстрыми ионами |
| | | | | ■ | ■ | в неразрушенных областях зоны внедрения и за ней |

В Четвертой главе описываются эксперименты по выдержке образцов углеграфитового композита в дейтерий-газе, по облучению атомарным потоком, облучению в плазме ионами с энергией 50 и 500 эВ/атом, электронами со средней энергией ~10 эВ.

Одной из важных причин, отличающих процесс захвата атомов водорода в углеграфитовые материалы при облучении в водородной плазме от захвата при облучении ионами водорода в ионно-лучевых установках, является то обстоятельство, что материалы, помещаемые в плазму, облучаются одновременно ионами, электронами, нейтральными молекулами водорода и атомами, появляющимися в результате диссоциации молекул водорода и нейтрализации ионов.

Захват атомов водорода при выдержке образца в водороде при давлении газа, температуре образца и времени экспонирования, сравнимых с теми, что были при облучении в плазме, оказался меньшим уровня чувствительности спектрометра, используемого при ТДС-анализе ($1 \cdot 10^{13}$ ат./см²).



При атомарном облучении количество захваченного дейтерия стремится к насыщению при дозах $\geq 5 \cdot 10^{22}$ ат./м² (время облучения около 80 минут) (рис.2).

На рис.3. представлены спектры ТДС-спектры D₂ и HD из образцов, после облучения атомарным потоком дозой $7,2 \cdot 10^{22}$ атомов /м². Спектры содержат два основных максимума - низкотемпературный (800-850 К) и высокотемпературный (1200-1300 К), а также максимум (или плечо) в интервале 900-1000 К, формирующийся при больших дозах облучения и ярче проявляющийся на спектрах HD.

Пик в области 1200-1300 К, как было показано в [2], связан с захватом водорода атомами углерода, расположенными на краевых дислокациях, либо определяется другими ловушками, находящимися в объеме материала (не связанными с каким-либо облучением, а являющимися характерными для графита).

Видно, что при облучении потоком атомов дейтерия происходит и захват водорода (десорбирующегося в виде H₂ и HD). Так как содержание в рабочем газе водорода очень мало (меньше процента), то можно сделать вывод, что источником водорода могли быть только молекулы воды, сорбированные на облучаемой поверхности (за счет большей сорбционной способности молекулы воды при малой, относительно дейтерия, концентрации в рабочем газе могут составлять большую долю сорбированных на поверхности молекул).

Сделан вывод о том, что захват водорода из сорбированного слоя происходит, благодаря инициации процесса захвата атомарным облучением.

Можно предположить, что при облучении, за счет неупругого взаимодействия атомов с поверхностью происходит активация поверхности (создание активных центров), способствующая

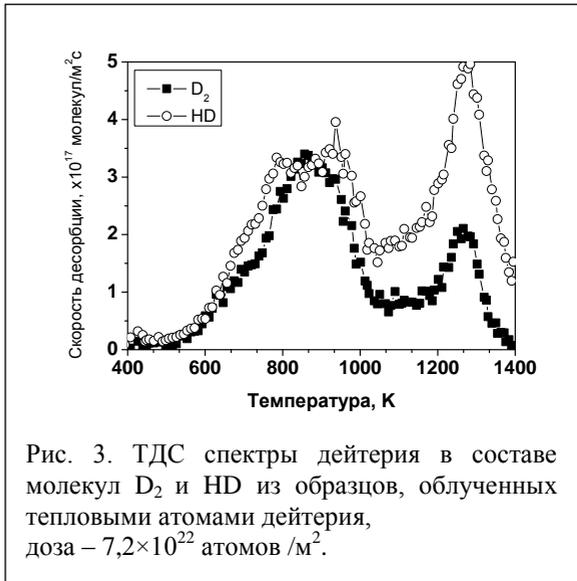


Рис. 3. ТДС спектры дейтерия в составе молекул D₂ и HD из образцов, облученных тепловыми атомами дейтерия, доза – $7,2 \cdot 10^{22}$ атомов /м².

диссоциации сорбированных молекул.

Образовавшиеся

таким образом атомы водорода могут проникать вглубь образца и захватываться в те же ловушки, что и дейтерий. Следует допустить, что таким же образом могут захватываться атомы дейтерия из сорбированных на поверхности молекул D_2 .

Можно предположить, что захват в такие ловушки приводит к десорбции водорода при температурах в районе 800-850 К.

Так как при данном процессе активация поверхности происходит не за счет кинетической энергии, а за счет потенциального взаимодействия атомов водорода с поверхностью, то такой механизм можно назвать «потенциальным» механизмом захвата.

Выделение водорода в области 900-1000 К, как было показано в главе 2, характерно для десорбции из ловушек созданных в зоне торможения быстрых ионов, которая является сильноразрушенной областью графита.

Можно полагать, что захват в ловушки такого типа при облучении атомами есть следствие наличия в структуре CFC областей с высокой степенью разупорядоченности.

При облучении в плазме, захват может инициироваться атомами, ионами и электронами. Предположив аддитивность процессов захвата, инициированных различными бомбардирующими частицами, вклад атомарного облучения в захват при облучении в плазме можно учесть, вычитая из спектров образцов, облученных в плазме, спектры образцов, облученных атомами. Таким образом, можно получить спектры термодесорбции частиц, захваченных только благодаря облучению

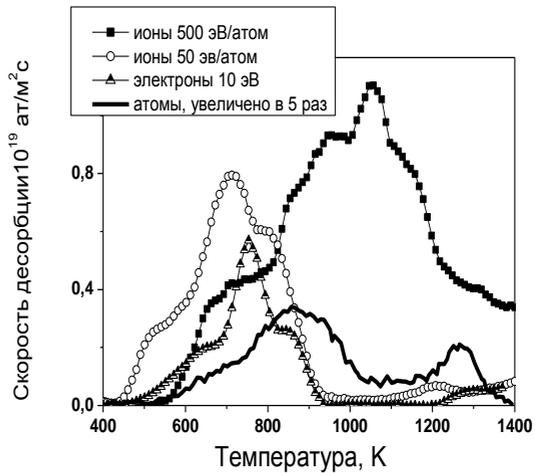


Рис.4 Десорбция D_2 , захваченного только за счет ионного и электронного облучения в плазме и захват при облучении атомами (увеличено в 5 раз)

ионами и электронами (Рис.4). Роль атомарного облучения в захвате водорода при облучении в плазме оказывается мала (захват за счет атомарного облучения составляет ~20%. в случае облучения электронами и ~10 % в случае облучение ионами с энергией 50 эВ/атом). Это дает нам основание при облучении образцов в плазме говорить просто о захвате за счет облучения ионами и электронами.

При облучении в плазме ТДС-спектры схожи со спектрами после атомарного облучения в случае облучения ионами со средней энергией 50 эВ/атом или в случае облучения электронами со средней энергией 10 эВ. Совпадение положения основного пика (700-850 К) спектров термодесорбции образцов, облучённых ионами с энергией 50 эВ/атом, электронами и атомами позволяет сделать вывод о том, что процессы, обеспечивающие захват дейтерия, а также природа дейтериевых ловушек в этих случаях одинаковы. При плазменном облучении, как и при атомарном, происходит захват не только дейтерия, но и водорода из сорбированной на поверхности воды (рис.5). То есть можно утверждать, что при плазменном облучении так же наблюдается «потенциальный» механизм захвата.

Если энергия облучающих ионов составляла 500 эВ/атом основные пики ТДС спектра находятся в области 900-1050 и 1050-1150 К с плечом между 1200-1300 К и между 700-850 К. В предыдущей главе было показано, что десорбция в диапазоне 900-1050 К свидетельствует о захвате в повреждённых и модифицированных областях зоны торможения. То есть, при облучении ионами с энергией 500 эВ/атом

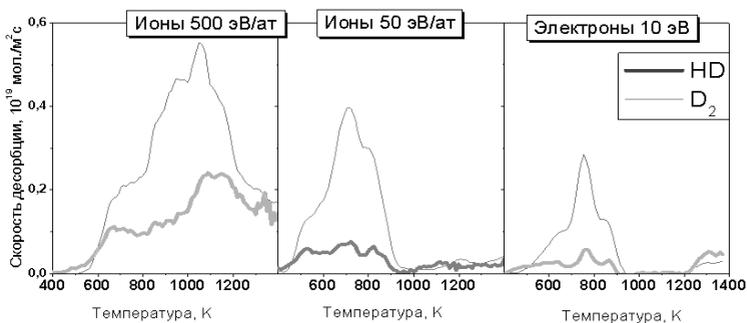


Рис.5 Десорбция D₂, HD, захваченного только за счет ионного и электронного облучения в плазме

захват дейтерия происходит в ловушки, созданные в зоне торможения за счёт кинетической энергии имплантируемых частиц. Механизм захвата, обеспечиваемый кинетической энергией внедряющихся частиц, можно назвать «кинетическим» захватом. Пики и/или плечи при 1050-1150 К и 1200-1300 К на ТДС-спектрах свидетельствуют о диффузии дейтерия из зоны торможения в глубину материала и его захвате в неповреждённых слоях за пределами модифицированной области. В тоже время появление плеча в районе 700-850 К и захват водорода из сорбированного слоя свидетельствует о том, что и в этом случае часть захвата объясняется «потенциальным» механизмом.

В пятой главе рассматриваются закономерности захвата водорода и образования дейтерометана при облучении в плазме.

В первой части рассматривается зависимость захвата водорода в пиролитический графит и углеграфитовый композит при облучении ионами разных энергий.

Захват водорода увеличивается с ростом энергии ионов. При этом можно выделить две характерные области: облучение ионами с высокой энергией (>200 эВ/атом) и облучение ионами низкой энергии и электронами (Рис.6).

Удержание дейтерия в образцах, облучённых ионами высоких энергий, увеличивается при увеличении энергии внедрения от 200 до 1000 эВ/атом. Можно отметить, что разница в количестве дейтерия, удерживаемого в CFC и PG образцах, не очень значительна. По-видимому, это объясняется развитием рельефа и нарушениями структуры поверхностного слоя пиролитического графита при сравнительно больших плотностях токов ионов и дозах облучения, использованных в этих экспериментах.

Основные пики на ТДС спектрах обоих материалов находятся в области 900-1050 и 1050-1150 К с плечом между 1200-1300 К. В третьей главе было показано, что десорбция в диапазоне 900-1050 К свидетельствует о захвате в повреждённых и модифицированных областях зоны торможения. Было также установлено, что пики и/или плечи при 1050-1150 К и 1200-1300 К появляются на ТДС спектрах при высвобождении дейтерия из неповреждённых слоёв за пределами модифицированной области.

Количество дейтерия, выделяющегося в области пика при 900-1050 К, свидетельствует о том, что при наших дозах облучения количество захваченных частиц, которые выделяются из слоя графита, характеризующимся теми же водородными ловушками, что и зона торможения, намного превышает ёмкость самой зоны торможения. Это

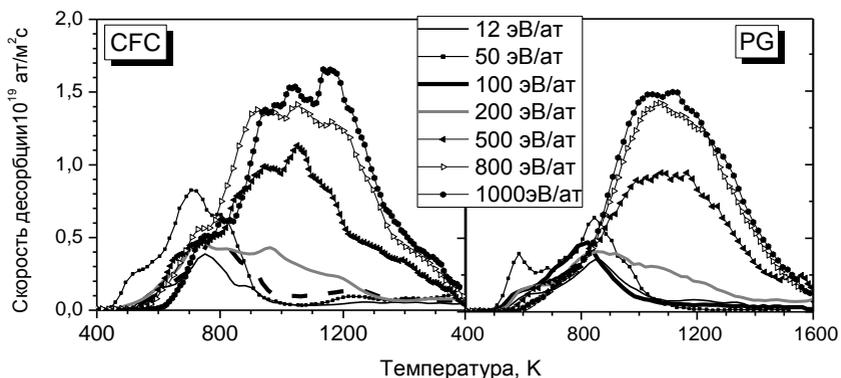


Рис.6. Спектры термодесорбции дейтерия в составе молекул D_2 из CFC и PG, облучённых ионами различных энергий

показывает, что поток атомов и радиационных дефектов из зоны торможения вглубь образца стимулирует по мере продолжения облучения модификацию всё более глубоко лежащих слоёв до степени модификации в зоне торможения и, по-видимому, способствует их насыщению до таких же концентраций, как в зоне торможения.

Следует отметить, что при увеличении энергии ионов растёт также и высокотемпературная часть спектров. Это показывает, что при облучении ионами высоких энергий кинетическая энергия частиц, выделяемая в зоне торможения, стимулирует проникновение частиц в глубокие слои и их захват за пределами модифицированной области.

При уменьшении энергии ионов ниже энергии ~ 200 эВ/атом уменьшение захвата дейтерия замедляется. Значительная десорбция дейтерия из образцов CFC и PG регистрируется при их экспозиции в плазме под плавающим потенциалом. Формы спектров термодесорбции свидетельствуют о том, что при энергиях ионов < 200 эВ/атом «потенциальный механизм» обеспечивает большую часть захвата, и его вероятность слабо зависит от энергии ионов в исследованном диапазоне. Наличие высокотемпературного пика в спектрах десорбции из CFC указывает на то, что атомы дейтерия, проникающие через поверхность по «потенциальному механизму», диффундируют в глубину и захватываются там в высокотемпературные ловушки.

Отсутствие подобного пика в спектре PG может объясняться меньшим по сравнению с CFC коэффициентом диффузии дейтерия в направлении, перпендикулярном плоскости графеновых плоскостей в PG и меньшей концентрацией водородных ловушек.

Во второй части описываются эксперименты по облучению образцов углеродистого композита потоками ионов из плазмы разной плотности, но одной дозой. При увеличении времени облучения при постоянной дозе наблюдается увеличения захвата дейтерия (Рис. 7.).

Разница в количествах захваченных частиц была примерно одинаковой во всем диапазоне энергий ионов. Как было показано в предыдущей главе захват по «потенциальному» механизму происходит при взаимодействии частиц с активными поверхностными центрами. Можно предположить, что с увеличением времени эксперимента вероятность подобных взаимодействий, а следовательно вероятность захвата увеличивается.

При облучении быстрыми ионами и «кинетическом» захвате количество захваченных ионов зависит от количества внедрённых частиц и количества ловушек, созданных в зоне торможения ионов. Обе эти величины определяются дозой облучения и не зависят от его длительности. Поэтому, появление зависимости захвата от времени облучения при больших энергиях облучающих ионов плазмы свидетельствует о том, что и при этих условиях увеличение захвата объясняется действием «потенциального» механизма. Формирование активных центров и последующее проникновение атомов водорода в графит может происходить за счёт энергии нейтрализации облучающих ионов при попадании в материал.

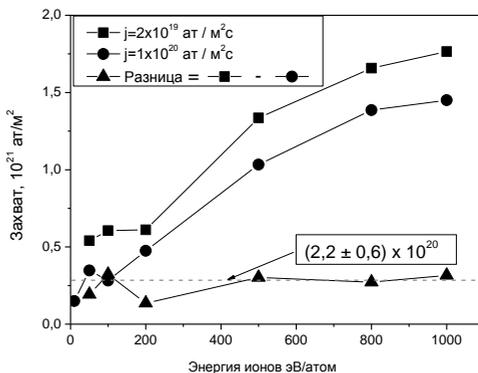


Рис. 7. Десорбция D₂ из CFC, облученного ионами различных энергий с плотностью потока $2 \cdot 10^{19}$ ат./м²с и $1 \cdot 10^{20}$ ат./м²с и их разность

Увеличение времени облучения приводит к росту всех частей ТДС спектров образцов, облученных быстрыми ионами (Рис. 8.), а значит, следует признать, что атомы дейтерия, проникающие в CFC по «потенциальному механизму», занимают как ловушки, характерные для низкоэнергетического облучения, так и ловушки, созданные быстрыми ионами в зоне торможения, а также захватываются в более глубоких слоях, непосредственно не затронутых ионной бомбардировкой.

Увеличение захвата дейтерия при увеличении длительности облучения, практически не зависит от энергии ионов, а так как число ловушек, создаваемых быстрыми ионами в зоне торможения, растет с ростом их энергии, то следует сделать вывод, что при заполнении ловушек в зоне торможения атомами, проникающими в CFC по «потенциальному механизму», лимитирующими факторами являются концентрация молекул сорбированного слоя на поверхности и время жизни создаваемых ионами активных поверхностных центров, то есть факторы, определяющие проникновение атомов дейтерия через поверхность по «потенциальному» механизму.

Предложена модель, в которой предполагается, что на поверхности за счёт неупругого взаимодействия налетающей частицы с атомами поверхностного слоя создаются активные центры, способствующие захвату и проникновению вглубь поверхности облучающих частиц и

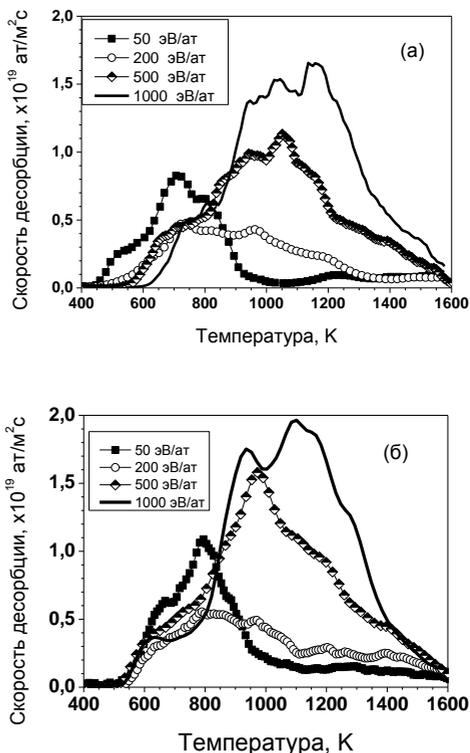


Рис. 8. Десорбция D₂ из CFC, облученного ионами различных энергий с плотностью потока 1·10²⁰ ат/м²с (а) и 2·10¹⁹ ат/м²с (б)

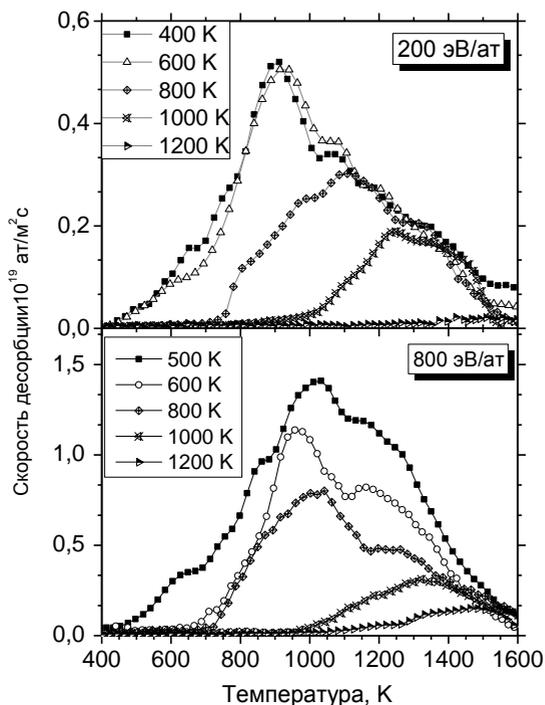


Рис. 9. Спектры десорбции D_2 из CFC, облученного ионами с энергией 200 эВ/атом и 800 эВ/атом при различных температурах.

ионами с энергией 200 и 800 эВ/атом при разных температурах (от 400 до 1200 K). Показано, что зависимости захвата водорода от температур облучения при энергии ионов 200 и 800 эВ отличаются. При энергии 200 эВ/атом ГДС-спектры при увеличении температуры облучения уменьшаются только в области температур, меньших температуры облучения. При энергии 800 эВ/атом захват уменьшается и в более высокотемпературных ловушках (Рис.9).

Проникновение быстрых ионов в графит не зависит от его температуры. Энергия связи захваченных частиц в ловушках является единственным фактором, определяющим температурную зависимость захвата по «кинетическому механизму». Другая ситуация реализуется при захвате в кинетические ловушки в зоне торможения атомов водорода, проникающих в графит по «потенциальному механизму». Количество

атомов водородосодержащих молекул, сорбированных на поверхности; вводится время жизни атома в активном центре до его «ухода» в глубину, а также принимается, что существует определённая вероятность «схлопывания» соседних активных центров. Данная модель показывает, что зависимость захвата водорода при постоянной дозе ионного облучения имеет линейный рост от времени эксперимента.

В третьей части описаны эксперименты по захвату водорода в углеродистый композит при облучении в плазме

частиц, проникающих через поверхность по «потенциальному механизму», определяется концентрацией слоя сорбции на облучаемой поверхности и временем жизни активных центров, образуемых в поверхностных слоях облучаемыми ионами.

Обе эти величины, по-видимому, значительно уменьшаются в диапазоне температур 500-600К, и, соответственно, уменьшается количество атомов дейтерия, проникающих в CFC и затем захватываемых в ловушки в зоне торможения и за ней. Такое развитие процесса захвата объясняет наблюдающееся уменьшение захвата при повышении температуры облучения до 600 К не только в низкотемпературные, но и в высокотемпературные ловушки, распадающиеся в диапазоне температур 900-1300 К.

В последней части рассмотрены закономерности образования дейтерометана. При облучении углеграфитового композита и пиролитического графита ионами с энергией от 50 эВ/атом и выше наблюдалось образование дейтерометана. При облучении ионами с меньшей энергией образование дейтерометана наблюдалось только в случае углеграфитового композита (Рис. 10). Это говорит о том, что молекулы CD₄ формируются в углеродных структурах с высоким уровнем дефектов, существовавших до облучения (CFC) и/или созданных во время облучения (CFC, PG). Положение пиков на ТДС спектре CD₄ коррелирует с температурой выхода большей части D₂. Видно, что CD₄ десорбируется, когда значительная часть удерживаемого дейтерия

уже десорбировалась из образца. При повышении энергии ионов основной выход дейтерия смещается в область высоких температур, и вслед за ним смещается максимум термодесорбции CD₄. Можно предположить, что удаление значительных количеств дейтерия из насыщенной до концентрации D/C ≤ 0,4 зоны торможения стимулирует

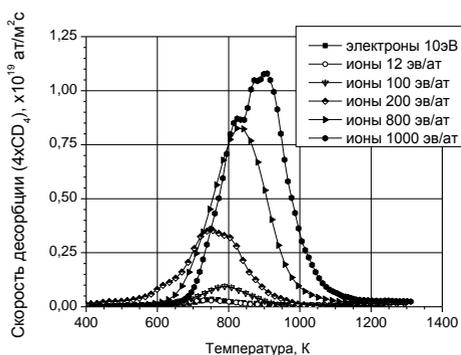


Рис. 10. Спектры термодесорбции дейтерия в составе молекул CD₄ из CFC, облучённого ионами различных энергий и электронами

рекристаллизацию приповерхностных слоёв, в процессе которой образуются поры и микроканалы, и становится возможной диффузия и десорбция молекул CD₄.

Температурная зависимость термодесорбции дейтерометана в целом повторяет аналогичную зависимость для дейтерия. Обращает на себя внимание, практически, полное прекращение его образования при температурах, больших $T \approx 1000$ К, когда происходит эффективный отжиг дефектов в графитовых структурах. Этот факт, по-видимому, подтверждает вывод о том, что образование дейтерометана происходит в углеродистых материалах структурах, существенно поврежденных в результате ионного облучения или после технологической обработки.

В Заключении сформулированы основные результаты работы.

В результате проведенного анализа литературы и проведенных экспериментов установлена взаимосвязь между положением пиков термодесорбционных спектров из графитов, условиями облучения, и захватом водорода в графит.

Проведены измерения захвата водорода в углеродистый композит при облучении атомарным потоком. Экспериментально показано, что роль атомарного облучения в обеспечении захвата водорода в углеродистый композит при облучении в плазме мала.

Измерен ряд зависимостей захвата водорода в углеродистые материалы при облучении ионами в плазме:

- измерен захват водорода в углеродистый композит и пирографит при облучении ионами различных энергий (от ~ 12 эВ/атом до 1000 эВ/атом) и при облучении электронами со средней энергией ~ 10 эВ

- измерен захват водорода в углеродистый композит при разных энергиях облучающих ионов (от ~ 12 эВ/атом до 1000 эВ/атом) при разном потоке ионов (10^{20} ат/м²с и $2 \cdot 10^{19}$ ат/м²с) при постоянной дозе ($5 \cdot 10^{23}$ ат/м²)

- измерена зависимость захвата водорода в углеродистый композит от температуры облучения при энергии облучающих ионов 200 эВ/атом и 800 эВ/атом

- измерено образование дейтерометана во всех указанных выше экспериментах

Установлены следующие закономерности и сделаны выводы.

Обнаружено, что при уменьшении энергии облучающих ионов в плазме захват водорода уменьшается, но не обращается в ноль при облучении под плавающим потенциалом и при облучении электронами.

Наблюдалось, что увеличение захвата водорода возрастает, если при постоянной дозе облучения уменьшается плотность потока ионов и увеличивается время облучения.

Показано, что зависимость захвата от температуры в случае облучения ионами с энергией 200 эВ/атом и с энергией 800 эВ/атом отличается. Захват при энергии облучающих ионов 800 эВ/атом уменьшается не только в области температур меньших температуры облучения, но и областях спектра с большими температурами.

Выявлен «потенциальный» механизм захвата водорода в углеграфитовые материалы, объясняющий описанные выше закономерности. «Потенциальный» механизм захвата водорода в углеграфитовые материалы, заключается в том, что захват атомов водорода происходит а) при неупругих взаимодействиях атомов и ионов водорода с поверхностью, б) при неупругих взаимодействиях молекул водорода или водородосодержащих молекул с поверхностью, активированной потоками ионов и атомов водорода или электронов. По «потенциальному» механизму могут захватываться атомы водорода, входящие в состав молекул водорода или водородосодержащих молекул, облучающих поверхность, или сорбированных на поверхности

Закономерности «потенциального» захвата:

- вероятность «потенциального» захвата практически не зависит от энергии облучающих ионов водорода

- по «потенциальному» механизму могут захватываться как облучающие частицы, так и атомы сорбированных на поверхности водородосодержащих молекул (например, воды)

- при низких энергиях ионов (~12-100 эВ/атом) «потенциальный» механизм обеспечивает большую часть захвата атомов водорода.

- при облучении с одинаковой дозой захват по «потенциальному» механизму увеличивается с увеличением времени облучения

- атомы, захваченные по «потенциальному» механизму могут захватываться в ловушках, созданных в зоне торможения быстрыми ионами

- уменьшение захвата в высокотемпературные ловушки (900-1200 К) происходит уже при температурах распада низкотемпературных («потенциальных» ловушек) (600-800 К).

Список использованной литературы

- [1] K. Ashida, K. Ichimura, M. Matsuyama and K. Watanabe. - J. Nucl. Mater. 128-129 (1984) 792-797.
- [2] Вакар З., Денисов Е.А., Компаниец Т.Н. и др.- ЖТФ.2001. Т. 71. Вып.6. С.133-138.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Исследование захвата и удержания изотопов водорода в тайлах токамака TORE SUPRA, Кузьмин А.А., Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б., Шигин П.А., Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2009. № 3. С. 30-34.
2. Захват и удержание кислорода и дейтерия в углеграфитовом композите при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода, Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б., Вергазов С.В., Захаров А.М., Кузьмин А.А., Садовский Я.А., Шигин П.А., Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2009. № 3. С. 25-29.
3. Захват и удержание дейтерия в углеродных материалах, облучаемых в плазме/ А.А. Айрапетов, Л. Б. Беграмбеков, С.В. Вергазов, А.А. Кузьмин, В.М. Смирнов, П. А. Шигин // Известия РАН. Серия физическая. - 2010. - Т. 74, N 2. - С.248-253
4. Спектры термодесорбции водорода из графитов и их связь с условиями имплантации и удержания/ А.А.Айрапетов, Л. Б.Беграмбеков, С.В.Вергазов, А.А.Кузьмин, О.С.Фадина, П.А.Шигин// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2010, N 7. - С.23-28
5. Удаление кислорода из углеграфитового композита и нержавеющей стали в дейтериевом тлеющем разряде, Беграмбеков Л.Б., Айрапетов А.А., Вергазов С.В., Кузьмин А.А., Шигин П.А., Садовский Я.А., Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. 2010. № 3. С. 29-34.
6. Deuterium trapping in carbon fiber composites exposed to D plasma, Journal of Nuclear Materials, Volumes 390-391, 2009, Pages 589-592 A. Airapetov, L. Begrambekov, C. Brosset, J.P. Gunn, C. Grisolia, A. Kuzmin, T. Loarer, M. Lipa, P. Monier-Garbet, P. Shigin, E. Tsitrone, A. Zakharov
7. Glow discharge cleaning of carbon fiber composite and stainless steel, Journal of Nuclear Materials 415 (2011) S1042–S1045, A. Airapetov, L. Begrambekov, S. Brémond, D. Douai, A. Kuzmin, Ya. Sadovsky, P. Shigin, S. Vergasov