На правах рукописи

Каплевский Александр Сергеевич

УСЛОВИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ УСКОРЕННОГО ЗАХВАТА ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В НЕРЖАВЕЮЩУЮ СТАЛЬ И ДЕСОРБЦИИ ИЗ НЕЕ

Специальность 01.04.08 - физика плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

14 НОЯ 2018

008717598

Москва – 2018

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Физика плазмы» НИЯУ МИФИ
Беграмбеков Леон Богданович

Официальные оппоненты: **Борисов Анатолий Михайлович**
доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» МАИ

Залавутдинов Ринад Харисович
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе ИФХЭ РАН

Ведущая организация: НИЦ «Курчатовский институт»

Защита состоится «29» ноября 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.130.05 на базе Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д.31, тел. 8(495)788-56-99 доб. 95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» и на сайте: http://ods.mephi.ru.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации.

Автореферат разослан «29» октября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Р.С. Стариков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Нержавеющая сталь является основным конструкционным материалом атомных и термоядерных установок. Несмотря на то, что в качестве контактирующих с плазмой применяют специальные материалы, такие как бериллий или вольфрам, взаимодействия плазмы с элементами конструкции вакуумной камеры из нержавеющей стали и захвата в них изотопов водорода избежать не удаётся. Накопление в таких элементах и, как следствие этого, последующее неконтролируемое выделение из них изотопов водорода в процессе разряда значительно влияет на параметры плазмы и создаёт трудности при интерпретации результатов экспериментов. Взаимодействие плазмы с вакуумной камерой международного токамака ИТЭР приведёт ещё и к захвату в неё трития. Для безопасной работы персонала накопление радиоактивного трития в конструкционных элементах международного термоядерного реактора ИТЭР лимитировано.

Перечисленные выше обстоятельства делают чрезвычайно актуальным выяснение закономерностей захвата изотопов водорода в нержавеющую сталь при взаимодействии с нею плазмы, а также разработку способов очистки вакуумной камеры от изотопов водорода во временных интервалах между основными разрядами.

Поэтому целью диссертационной работы является исследование закономерностей и механизмов захвата изотопов водорода в нержавеющую сталь и их десорбции из неё при облучении атомами и ионами водородной плазмы, а также разработка способа удаления из нее изотопов водорода при температурах, приемлемых для вакуумных камер термоядерных установок.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования в данной работе были образцы нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т размерами 7×7×0.1 мм^3 и стенка вакуумной камеры экспериментальной установки, выполненная из стали этой марки.

Предметом исследования являлись закономерности и механизмы захвата изотопов водорода нержавеющую сталь их десорбции из неё при облучении атомами и ионами водородной плазмы и способ

удаления из нее изотопов водорода при температурах, приемлемых для вакуумных камер термоядерных установок.

Цель и задачи исследования

Целью исследования являлось установление закономерностей, движущих сил и природы захвата и десорбции изотопов водорода при облучении нержавеющей стали потоком атомов водорода в кислородосодержащей водородной среде и ионами водородной плазмы с примесью кислорода при температурах, приемлемых для вакуумных камер термоядерных установок.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Модернизация установки «Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа» (МИКМА) для получения возможности выполнить широкий круг экспериментов, необходимых для достижения целей работы, при максимальном сокращении времени на проведение каждого эксперимента.
2. Исследование параметров захвата и десорбции изотопов водорода при различных условиях облучения нержавеющей стали атомами водорода в кислородосодержащей водородной среде и ионами водородной плазмы с примесью кислорода при температурах, приемлемых для вакуумных камер термоядерных установок.
3. Выявление на основе анализа экспериментальных результатов закономерностей, движущих сил и природы процессов захвата и десорбции изотопов водорода при облучении нержавеющей стали атомарным потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и кислород/гидроксильные группы.
4. Разработка способа удаления из нержавеющей стали изотопов водорода при облучении её водородной плазмой в области температур, приемлемых для вакуумных камер термоядерных установок.

Методология и методы исследования

В экспериментах с образцами нержавеющей стали и никеля, выбранного в качестве представителя металлов без оксидного поверхностного слоя методом термодесорбционной спектрометрии (ТДС) измерялись спектры термодесорбции и количество кислорода и изотопов водорода в образцах на различных этапах экспериментов.

Анализ результатов ТДС-измерений позволял исследовать особенности захвата изотопов водорода и кислорода и их десорбции в зависимости от параметров плазменного облучения, а также область удержания изотопов водорода в исследуемых образцах

В экспериментах со стенкой вакуумной камеры измерялись парциальные давления водород- и кислородсодержащих молекул в процессе облучения стенки вакуумной камеры атомами водорода и водородной плазмой. Анализ этих зависимостей позволял изучить динамику и природу процессов захвата и десорбции водорода из нержавеющей стали и получить их количественные оценки.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследовалось влияние плазменного облучения на содержание кислорода в приповерхностном слое нержавеющей стали.

Изменения толщины оксидных слоев на нержавеющей стали и содержания в них кислорода, инициированные плазменным облучением, исследовались методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС).

Научная новизна работы

1. Впервые наблюдалось явление активированного проникновения атомов изотопов водорода (водорода и дейтерия) через поверхность нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (явление АПП) под действием процессов, инициируемых на ее поверхности потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и гидроксильные группы/кислород. Явление АПП выражалось в ускоренном захвате изотопов водорода в нержавеющую сталь и их десорбции из неё.

2. Определены основные свойства явления. Показано, что

а) ускоренный захват изотопов водорода в нержавеющую сталь и их ускоренная десорбция из нее наблюдаются:

- при облучении поверхности нержавеющей стали потоком атомов водорода в атмосфере, содержащей молекулы кислорода или воды;
- при облучении ее поверхности ионами водородной плазмы с примесью кислорода;
- при облучении плазмой инертного газа в атмосфере, содержащей молекулы воды.

б) десорбция водорода из нержавеющей стали происходит в виде молекул воды и молекул водорода.

в) проникновение изотопов водорода через поверхность нержавеющей стали происходит в обоих направлениях.

3. Установлен характер развития явления АПП в зависимости от:
   - давления остаточного газа,
   - концентрации кислородной примеси в среде, контактирующей с поверхностью,
   - температуры облучаемой поверхности,
   - энергии облучающих ионов,
   - рабочего газа плазмы.

4. Предложена схема экзотермических реакций, протекающих при взаимодействии атомов/ионов водорода и кислорода с оксидом хрома на поверхности нержавеющей стали и стимулирующих, в свою очередь, проникновение и захват водорода в нержавеющую сталь и десорбцию водорода из нержавеющей стали.

5. Предложен метод низкотемпературного обезгаживания (удаления изотопов водорода) стенок вакуумных камер плазменных установок, выполненных из нержавеющей стали, при облучении потоками атомов и ионов изотопов водорода с примесью кислорода.

Положения, выносимые на защиту

1. Явление активированного проникновения атомов изотопов водорода (водорода и дейтерия) через поверхность нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т под действием процессов, инициируемых на поверхности нержавеющей стали потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и гидроксильные группы/кислород (явление АПП).

2. Основные черты явление АПП:

а) ускоренные низкотемпературные захват и десорбция изотопов водорода из нержавеющей стали наблюдаются:
   - при облучении ее поверхности потоком атомов водорода в атмосфере, содержащей молекулы кислорода или воды;
   - при облучении ее поверхности ионами водородной плазмы с примесью кислорода;
   - при облучении плазмой инертного газа в атмосфере, содержащей молекулы воды.

б) десорбция водорода происходит в виде молекул воды и молекул водорода.

в) проникновение изотопов водорода через поверхность нержавеющей стали происходит в обоих направлениях.

3. Результаты комплексного исследования зависимости характера явление АПП от:

- давления остаточного газа,
- концентрации кислородной примеси в плазме,
- температуры облучаемой поверхности,
- энергии облучающих ионов,
- рабочего газа плазмы.

4. Схема экзотермических реакций на поверхности нержавеющей стали, происходящих между облучающими поверхность атомами/ионами водорода и кислородом и стимулирующих, в свою очередь, проникновение и захват водорода в нержавеющую сталь и десорбцию водорода из нержавеющей стали.

5. Метод низкотемпературного обезгаживания (удаления изотопов водорода) стенок вакуумных камер плазменных установок, выполненных из нержавеющей стали, при облучении потоками атомов и ионов изотопов водорода с примесью кислорода.

Достоверность

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечена тем, что при проведении экспериментов использовалось современное предварительно откалиброванное исследовательское оборудование (масс-спектрометр, вторичный ионный масс-спектрометр, растровый электронный микроскоп, энергодисперсионный рентгеновский детектор, датчики давления, автоматические системы управления и контроля и другое оборудование), а также минимизацией случайной погрешности за счет повторения экспериментов.

Теоретическая значимость и практическая ценность работы

В работе впервые наблюдалось явление активированного проникновения атомов изотопов водорода (водорода и дейтерия) через поверхность нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т под действием процессов, инициируемых на ее поверхности потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и гидроксильные группы/кислород (явление АПП). Установлен характер развития явления АПП в зависимости от условий воздействия облучающих атомарных и ионных потоков на нержавеющую сталь. Предложена схема экзотермических реакций атомов/ионов водорода и кислорода со слоем оксида хрома на поверхности нержавеющей стали,

происходящих между облучающими поверхность атомами/ионами водорода и кислородом и стимулирующих, в свою очередь, проникновение и захват водорода в нержавеющую сталь и десорбцию водорода из нержавеющей стали.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ней предложен метод низкотемпературного обезгаживания (удаления изотопов водорода) нержавеющей стали при облучении потоками атомов и ионов изотопов водорода с примесью кислорода. Метод может быть использован для обезгаживания и детритизации стенок вакуумных камер плазменных установок, выполненных из нержавеющей стали.

Апробация работы и публикации

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на 19 международных и всероссийских научных конференциях и семинарах: VII Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (Звенигород, 2011 г.); IX и XI Курчатовские молодежные научные школы (Москва, 2011 г., 2013 г.); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012 (Москва, 2012 г.); II Международная конференция по современным проблемам физики поверхности и наноструктур (Ярославль, 2012 г.); 55я научная конференция МФТИ (Москва, 2012 г.); XX международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2014 г.); Летняя школа по физике взаимодействия плазмы с поверхностью (Москва, 2014 г.); Международная научная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы» (Казань, 2012 г.); VI и VII Всероссийские (с международным участием) научно-технические конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2014 г., 2015 г.); V Международной конференции «Материалы, контактирующие с плазмой для термоядерных приложений» (Экс, Франция, 2015 г.); XVIII, XIX и XX конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2015 г., 2016 г., 2017 г.); XXI, XXII и XXIII Международные конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Ярославль 2013 г., Москва, 2015 г., 2017 г.); 22я международная конференция «Взаимодействие

плазмы с поверхностью в установках управляемого термоядерного синтеза» (Рим, Италия, 2016 г.).

По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 19 тезисов докладов в материалах конференций, 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах из списка ВАК РФ (из них 4 статьи входят в перечень Scopus и Web of Science). Список основных работ по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в модернизации установки многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа («МИКМА»), в частности, в разработке и изготовлении системы автоматического управления вакуумной частью установки, изготовлении отдельной вакуумной линии газонапуска инертных газов в плазменную камеру установки. Автором разработана программа управления пневматическими элементами вакуумной системы установки, приборами и устройствами электропитания и система обеспечения безопасной работы установки.

Автор лично проводил большинство экспериментов, осуществлял обработку полученных данных, принимал участие в анализе экспериментальных результатов. Постановка задач исследования и их интерпретация, а также выбор методики исследования проведены совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы из 76 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 107 страниц, включая 51 рисунок, 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко описано современное состояние проблемы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, указана научная новизна, практическая значимость работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор работ по изучению захвата и газовыделения водорода из нержавеющей стали в зависимости от параметров плазменного облучения, влияния модификации оксидного слоя на газообмен между водородной плазмой и нержавеющей сталью

и условий выделения водорода из нержавеющей стали. Показано, что до сих пор не создана цельная картина процессов на поверхности нержавеющей стали, инициируемых облучающим потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и кислород/гидроксильные группы. Не проведено комплексного исследования захвата и десорбции водорода от условий облучения нержавеющей стали потоком атомов/ионов изотопов водорода, в частности, от концентрации кислорода и гидроксильных групп в плазме, энергии облучающих ионов, температуры нержавеющей стали, типа газового разряда и др.

На основании обзора литературы поставлена задача экспериментального изучения характера и параметров захвата и десорбции изотопов водорода при различных условиях облучения нержавеющей стали, а также разработки метода низкотемпературного обезгаживания стенок вакуумных камер термоядерных и плазменных установок, выполненных из нержавеющей стали.

Во второй главе содержится описание экспериментальной установки «МИКМА», на которой выполнен основной объём экспериментальных исследований и работы по её модернизации. Излагается методика проведения термодесорбционного (ТДС) анализа исследуемых в работе образцов.

Установка «МИКМА» состоит из четырех последовательно соединенных камер: шлюзовой камеры, камеры атомарного облучения, камеры плазменного облучения и камеры термодесорбционного анализа. Облучение поверхности образцов нержавеющей стали потоками атомов изотопов водорода и ионами плазмы проводилось в плазменной камере установки «МИКМА», а ТДС-анализ образцов в ТДС камере установки. Давление остаточного газа в плазменной камере (в основном $H_2O \geq 95$ ат. %, $H_2 \leq 5$ ат. %) составляло не более 2.6×10^{-3} Па. Давление остаточного газа в камере ТДС-анализа в процессе нагрева образца было не хуже 7×10^{-6} Па, температура стенок камеры не превышала 300 К. Образец нагревался со скоростью 5 К/с в диапазоне температур 300-1450 К. При анализе измерялась десорбция молекул: H_2, HD, D_2, H_2O, HDO, D_2O. Десорбция других молекул, содержащих водород или дейтерий, была незначительной. Количество десорбированного водорода, дейтерия и кислорода подсчитывалось, как сумма соответствующих атомов в компонентах десорбционного потока молекул.

Рельеф и состав поверхностного слоя образцов анализировались с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3, снабженного модулем энергодисперсионного анализа INCA-xAct.

Анализ образцов методом вторичной ионной спектрометрии (ВИМС) проводился на установке МИ-1202 с нейтральным первичным пучком атомов аргона.

В третьей главе изложены результаты исследования влияния поверхностного оксидного слоя на захват дейтерия в металл при облучении дейтериевой плазмой с 2% примесью кислорода.

Сравнение захвата дейтерия в нержавеющую сталь и никель.

Были проведены эксперименты по облучению нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (0.12% углерода, 18% хрома, 10% никеля и менее 1% титана) и никеля, на поверхности которого после отжига при высокой температуре в вакууме практически нет оксидного слоя [1].

Перед экспериментами образцы промывались в ультразвуковой спиртовой ванне и отжигались в вакууме в течение 5 минут при температуре 1450К. Температура отжига была выбрана такой, чтобы предотвратить модификацию структуры нержавеющей стали и никеля. Образцы облучались в плазменной камере установки. Давление остаточного газа равнялось 2.6×10^{-3} Па. Давление рабочего газа, состоящего из дейтерия и кислорода, было равным 6.6×10^{-1} Па. Плазма зажигалась между накальным вольфрамовым катодом и анодом, напряжение между которыми составляло 200В, ток разряда был 0.2-1.5 А. Образцы облучались ионами дейтерия с

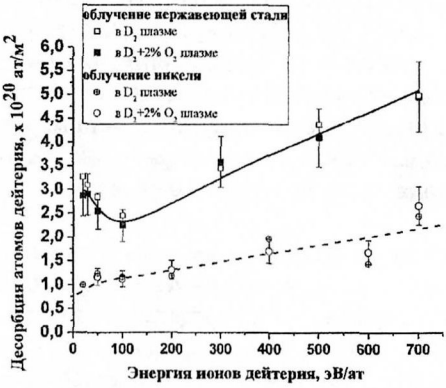


Рис. 1. Количество захваченных атомов дейтерия в нержавеющую сталь и никель в зависимости от энергии облучающих ионов и наличия кислородной примеси в дейтериевой плазме.

энергиями в интервале от 20 до 700 эВ/ат в дейтериевой плазме с 2% примесью кислорода и без кислородной примеси. Поток ионов равнялся 2×10^{19} ат/м^{2}с, доза облучения 5×10^{22} ат/м^2, температура образцов 500К.

Количество захваченных атомов изотопов водорода при облучении образца нержавеющей стали определялось методом ТДС по измерениям количества вышедших из образца во время прогрева молекул газов, содержащих изотопы водорода.

График зависимости количества захваченных атомов дейтерия в нержавеющую сталь и никель в зависимости от энергии ионов дейтерия при облучении дейтериевой плазмой с 2% примесью кислорода и без кислородной примеси представлен на рис. 1. Эксперименты показали, что на первом этапе облучение никеля происходит быстрый рост захвата дейтерия с ростом энергии, это продолжается до насыщения зоны торможения ионов дейтерия. При продолжении облучения происходит медленный рост захвата атомов за счет диффузии дейтерия в глубину из зоны торможения. Такая зависимость захвата в этой области энергий ионов типична для металлов, которые не имеют оксидный слой на поверхности (никель, молибден и др.). Напротив, нержавеющая сталь имеет совершенно иную зависимость захвата дейтерия от энергии облучающих ионов. С ростом энергии облучающих ионов захват дейтерия в нержавеющую сталь сначала падает, достигает минимума, а затем растет. Был сделан вывод о том, что причиной различия в описанных выше зависимостях является наличие оксидного слоя хрома на поверхности нержавеющей стали.

Также из рис. 1 видно, что количество захваченного дейтерия при добавлении 2% примеси кислорода в дейтериевую плазму изменяется незначительно в пределах погрешности. Поэтому, чтобы предотвратить распыление оксидного слоя хрома на поверхности нержавеющей стали, в экспериментах данной главы образцы нержавеющей стали облучались дейтериевой плазмой с 2% примесью кислорода. Такие условия облучения согласуются с условиями облучения стенок вакуумной камеры из нержавеющей стали токамака ИТЭР, так как наличие небольшой примеси кислорода ожидается и в его в плазме [2].

Исследование спектров термодесорбции дейтерия из нержавеющей стали и никеля.

Чтобы понять, каким образом оксидный слой хрома на поверхности нержавеющей стали приводит к особенностям захвата дейтерия отличным от металлов без оксидного слоя, было решено проанализировать ТДС спектры дейтерия из нержавеющей стали и никеля.

Как видно (рис. 2), при энергиях облучающих ионов (20–30) эВ/ат десорбция большей части атомов дейтерия происходит в узком температурном интервале 600-800 К с максимумом десорбции при 700 К. Напротив, термодесорбция из образцов, имплантированных ионами с большими энергиями, происходит в широком диапазоне температур 900-1300 К.

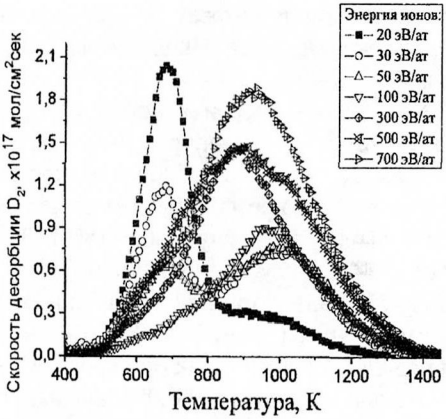


Рис. 2. *ТДС спектры дейтерия из нержавеющей стали при разных энергиях облучающих ионов.*

Чтобы понять природу ловушек атомов дейтерия при различных энергиях облучающих ионов, был измерен спектр термодесорбции из образца хрома, являющегося основным компонентом поверхностного оксидного слоя нержавеющей стали. Сходство ТДС спектра дейтерия из хрома (рис. 3) и ТДС спектров дейтерия из образцов нержавеющей стали, облученных ионами с энергиями 20 и 30 эВ/ат (пробег этих ионов в нержавеющей стали составляет примерно 0.6-1 нм) позволяет заключить,

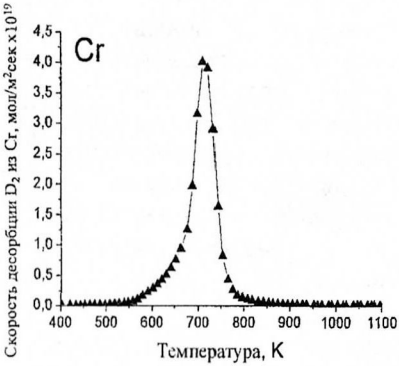


Рис. 3. ТДС спектры D_2 при облучении хрома ионами дейтериевой плазмы (D_2+2% O_2 плазма, E=100 эВ/ат, доза – 1.5×10^{23} ат/м^2, температура – 500К).

что при этих условиях облучения внедряющиеся ионы захватываются, в основном, в связанные с хромом ловушки в поверхностном оксидном слое (далее «хромовые ловушки»). Захват ионов с большими энергиями, проникающими за оксидный слой, был ассоциирован с захватом в ловушки в глубине нержавеющей стали (далее «железные ловушки»). Следует отметить, что широкий спектр термодесорбции может быть результатом захвата дейтерия в нержавеющей стали в целый ряд ловушек с различными энергиями связи.

При малых энергиях ионов большая часть (55-70%, см. рис. 2) захваченного дейтерия связывается с атомами хрома в приповерхностном слое оксида хрома (как было показано выше). Концентрация хрома в приповерхностном слое (≈25%) нержавеющей стали выше, чем в глубине (≈18%) [3]. Однако, как в поверхностном слое, так и в глубине большую часть составляют атомы железа (64-71%). По-видимому, более высокая вероятность связаться дейтерию с атомом хрома чем с атомом железа в поверхностном слое определяется окисленностью хрома в поверхностном слое.

Появление минимума на зависимости захвата дейтерия от энергии ионов в районе 100 эВ/ат становится понятным, если учесть, что пробег ионов с такой энергией (2 нм согласно расчетам в программе SRIM [4]) составляет половину ширины оксидного слоя, которая равняется ≈ 4 нм [5]. При таком пробеге значительная часть облучающих ионов пролетает за пределы оксидного слоя, где вероятность их захвата меньше, чем в «хромовые ловушки». При увеличении энергии ионов увеличивается количество ионов, проникающих в глубину нержавеющей стали, и, соответственно,

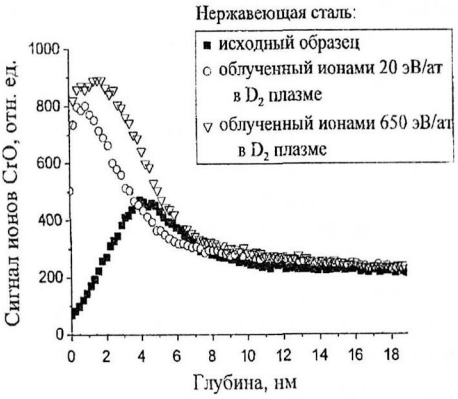


Рис. 4. Сигнал оксидной компоненты CrO в зависимости от глубины травления исходного образца и облученных ионами дейтерия с энергией 20 и 650 эВ/ат образцов нержавеющей стали.

возобновляется рост количества захваченных атомов дейтерия.

Результаты ВИМС анализа нержавеющей стали до и после облучения в дейтериевой плазме (рис. 4) свидетельствуют о том, что оксидный слой не распылялся во время облучения, напротив, количество кислорода в слое оксида хрома после облучения увеличилось.

Были также приведены эксперименты, в которых образцы нержавеющей стали и никеля облучались в дейтериевой плазме с 2% примесью кислорода ионами с энергией 100 эВ/ат с варьируемой дозой облучения $(2.5\text{-}15)\times10^{22}$ ат/м^2. Поток ионов во всех экспериментах равнялся 2×10^{19} ат/м^{2}с, доза облучения 5×10^{22} ат/м^2, температура образцов 500К.

На рис. 5 показаны термодесорбционные спектры дейтерия из нержавеющей стали, облученной ионами дейтериевой плазме с 2% примесью кислорода с энергией 100 эВ/ат с различной дозой облучения $(2.5\text{-}15)\times10^{22}$ ат/м^2. Как видно (рис. 5), при дозе облучения 2.5×10^{22} ат/м^2 большая часть атомов дейтерия десорбируется в интервале температур 500-800К, что говорит о захвате в поверхностном оксидном слое в «хромовых ловушках». При увеличении дозы облучения быстро растет десорбция в интервале температур 900-1300К, свидетельствуя о росте захвата в глубине нержавеющей стали атомов дейтерия, которые продиффундировали сквозь оксидный слой. Таким образом, общее количество захваченных атомов дейтерия растет и не выходит на насыщение во всем исследованном диапазоне доз. Это обстоятельство

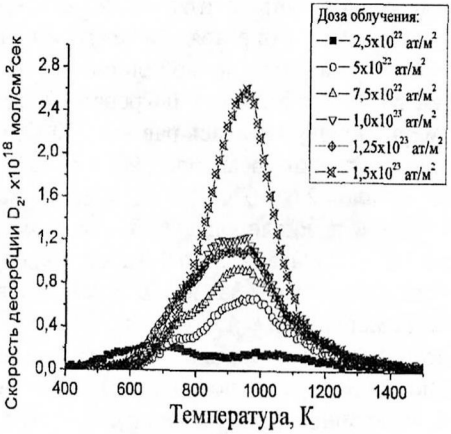


Рис. 5. ТДС спектры дейтерия из нержавеющей стали при различной дозе облучения ионами дейтерия с энергией 100 эВ/ат.

является еще одним доводом о барьерных свойствах оксидного слоя хрома для диффузии водорода, который обеспечивает создание большой концентрации дейтерия в зоне торможения облучающих ионов и стимулирует диффузию дейтерия в глубину.

Форма ТДС спектров дейтерия из никеля была одинакова во всем диапазоне использованных энергий ионов и доз облучения. Из рис. 1 видно, что в диапазоне энергий 100-700 эВ/ат зависимости захвата дейтерия в нержавеющую сталь и никель от энергии ионов линейны, однако захват дейтерия в нержавеющую сталь остается в ≈2 раза большим, чем в никель. Это говорит о том, что характер захвата дейтерия в глубине нержавеющей стали и никеля одинаковый: одинаковые энергии связи в ловушках и одинаковое их количество.

В четвертой главе изучалось влияние кислородсодержащего облучения на проницаемость водорода через оксидный слой нержавеющей стали. Исследовались закономерности газообмена между водородной плазмой и нержавеющей сталью, облучаемой: атомами дейтерия в атмосфере дейтерия с примесью кислорода и ионами и атомами разряда в дейтерии с примесью кислорода.

Эксперименты проводились в плазменной камере установки МИКМА. С помощью нагревателя температура стенок вакуумной камеры поддерживалась равной 200°С, что соответствует температуре первой стенки реактора ИТЭР [6]. Давление остаточного газа составляло 2.6×10^{-3} Па. Давление рабочего газа, состоящего из дейтерия и кислорода, либо из водорода и кислорода равнялось 6.6×10^{-1} Па. Накаливаемый катод и анод, установленные в плазменной камере, позволяли зажигать в ней газовый разряд. Для исследования закономерностей газообмена между водородной плазмой и нержавеющей сталью в качестве «исследуемого образца» использовалась поверхность стенок плазменной камеры, изготовленной из нержавеющей стали той же марки (12Х18Н10Т), что и образцы нержавеющей стали в предыдущей главе. Большая площадь поверхности стенок и, соответственно, большие потоки десорбции позволяли анализировать изменение состава газа в плазменной камере непосредственно в процессе эксперимента. Для этого использовался масс-спектрометр, установленный в ТДС камере и подсоединенный через специальный вакуумпровод к плазменной камере.

В первой серии экспериментов в вакуумную камеру напускали дейтерий и поверхность стенки вакуумной камеры установки

облучалась атомами дейтерия, которые генерировались в дейтериевом рабочем газе благодаря диссоциации молекул дейтерия на накаленном вольфрамовом катоде. Время облучения стенок атомами дейтерия равнялось 240 минутам. Затем дейтерий заменялся водородом и стенки камеры облучались атомами водорода в рабочем газе, состоящем из водорода.

Эксперименты второй серии были такими же, как и в первой серии, но в рабочий газ добавлялась примесь кислорода. Концентрация кислорода в обоих составах рабочего газа (D_2+O_2 и H_2+O_2) варьировалась в широком диапазоне (0.5, 2, 10, 20, 30 ат. %). Оценки показали, что средние плотности потоков атомов D и H на стенки плазменной камеры равнялись $\approx 2.3\times10^{19}$ ат/м^2.

Изменение состава рабочего газа при облучении стенок вакуумной камеры атомами изотопов водорода

Изменения состава рабочего газа в плазменной камере при включении накала катода в различных условиях представлены на рис. 6-8. Видно, что облучение стенок из нержавеющей стали атомами D приводит к росту концентраций в газе молекул H_2 и HD, а также молекул H_2O, HDO и D_2O (далее называемых "молекулы вод") (рис. 6а). Средние концентрации молекул вод H_2O, HDO и D_2O ($\approx$1, 2 и 0.5% соответственно) при атомарном облучении стенок плазменной

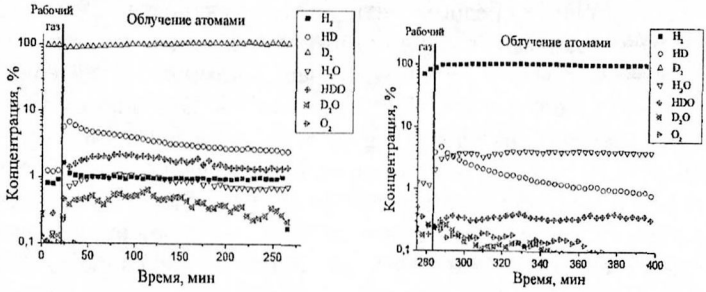
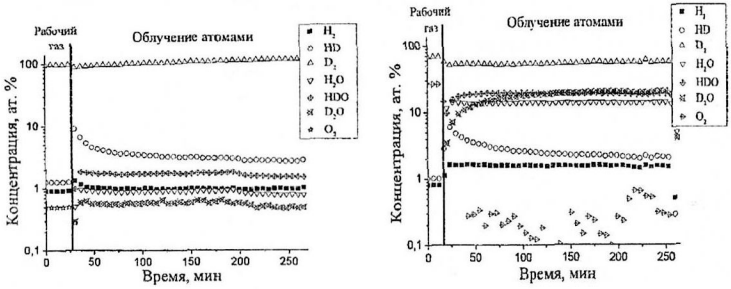


Рис. 6. Изменение состава рабочего газа при облучении стенки плазменной камеры: а - атомами дейтерия (рабочий газ – D_2); б - атомами водорода после предварительного облучения атомами дейтерия (рабочий газ – H_2).

камеры одного порядка, хотя содержание атомов H и O в рабочем газе было на два порядка меньше, чем содержание атомов D.

Следовательно, можно сделать вывод, что молекулы вод образовывались на поверхности стенок вакуумной камеры из атомов D рабочего газа и атомов H из нержавеющей стали и слоя сорбции. Источником кислорода служили оксид хрома и слой сорбции молекул воды остаточного газа на поверхности стенок вакуумной камеры.



а *б*

Рис. 7. Изменение состава рабочего газа при облучении стенки плазменной камеры атомами дейтерия. Состав рабочего газа: а – D_2 + 0.5 ат. % O_2; б – D_2 + 30 ат. % O_2.

Как видно из рис. 6а, концентрации образующихся при включении накала катода молекул H_2, HD, H_2O, HDO и D_2O медленно уменьшаются с течением времени облучения стенок камеры атомами дейтерия. Если предположить, что скорости уменьшения концентраций данных молекул останутся такими же, как в конце 240 минутного облучения стенок камеры атомами дейтерия, то концентрации молекул H_2, HD, H_2O, HDO и D_2O достигнут своих исходных значений до включения накала катода через 8-8.5 часов. По прошествии этого времени прекратится образование этих молекул на поверхности стенок камеры. Данные молекулы перестанут образовываться на поверхности стенок камеры, когда в поверхностном оксидном слое не останется кислорода. Можно сделать вывод о том, что потока молекул H_2O из остаточного газа с давлением 2.6×10^{-3} Па недостаточно для восстановления поверхностного оксидного слоя хрома нержавеющей стали при облучении атомами дейтерия.

После облучения стенок атомами дейтерия они облучались атомами водорода, изменения состава рабочего газа при этом представлено на рис. 6б. Из рисунка видно, что облучение атомами H

приводит к резкому увеличению, а затем постепенному уменьшению концентрации дейтерийсодержащих молекул HD, D_2, HDO и D_2O. Таким образом, наблюдалась десорбция из стенок камеры ранее захваченных в нее атомов D, количество которых лимитировано.

Облучение стенок вакуумной камеры атомами дейтерия при включении накала катода в рабочем газе, состоящем из дейтерия и кислородной примеси, приводило к тому, что концентрация кислорода резко уменьшалась и даже падала ниже порога чувствительности масс-спектрометра (5×10^{-2} ат. %) в случаях, когда его концентрация в рабочем газе до начала экспериментов была в диапазоне от 0 до 10 ат. %. Одновременно с этим в рабочем газе появлялись молекулы HD, HDO, D_2O, и резко увеличивалось количество молекул H_2 и H_2O. Концентрации всех этих молекул повышались с увеличением содержания кислорода в рабочем газе, свидетельствуя о том, что кислород в рабочем газе был причиной их образования.

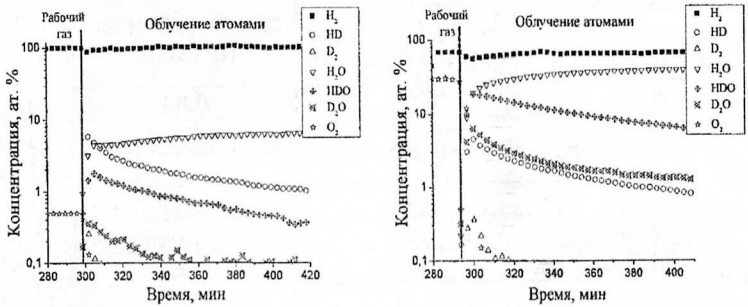


Рис. 8. Изменение состава рабочего газа при облучении стенки плазменной камеры атомами водорода после предварительного облучения атомами дейтерия. Состав рабочего газа: а – H_2 + 0.5 ат. % O_2; б – H_2 + 30 ат. % O_2.

На рис. 7а и б в качестве примера приведены изменения состава рабочих газов D_2 + 0.5 ат. % O_2 и D_2 + 30 ат. % O_2 при включении накала катода. Последующее облучение стенок атомами H в H_2+O_2 газовой смеси приводило к десорбции дейтерия из стенки. На рис. 8а и б приведены изменения состава рабочих газов H_2 + 0.5 ат. % O_2 и H_2 + 30 ат. % O_2 при облучении стенки плазменной камеры атомами водорода после предварительного облучения атомами дейтерия.

Результаты масс-спектрометрического анализа и измеренные скорости откачки газов использовались для расчетов параметров газообменных процессов на поверхности стенки при ее облучении атомами дейтерия и водороа в рабочем газе разного состава (таблица 1). Сравнение данных таблицы 1 с оценкой содержания водорода в слое сорбции на поверхности (2.5×10^{19} ат./м^2) показывает, что при всех условиях облучения основная часть десорбировавшихся атомов водорода диффундировала на поверхность из глубины нержавеющей стали.

Таблица 1. Параметры газообменных процессов на поверхности стенки плазменной камеры при ее облучении атомами дейтерия в рабочем газе разного состава в течение 240 минут.

Концентрация кислорода (ат. %) в рабочем газе $D_2 + x\%\ O_2$	Количество водорода N_H, выделившегося в объем вакуумной камеры, 10^{21} ат./м^2	Количество N_D захваченного в стенки дейтерия, 10^{21} ат./м^2	N_H/N_D
0	3.2	0.84	3.8
0.5	3.1	1.1	2.8
2	4.7	1.3	3.6
10	10.0	1.7	5.9
20	14.2	2.6	5.5
30	18.1	2.6	7.0

Таким образом, при облучении атомами водорода с тепловыми скоростями, образующимися в газовой смеси водорода с примесью кислорода, активируется проникновение атомов водорода через поверхность нержавеющей стали, обеспечивая захват и десорбцию изотопов водорода при сравнительно низкой температуре 200^{0}С. Это явление было названо явлением активированного проникновения изотопов водорода через поверхность нержавеющей стали (явление АПП).

Тепловые атомы дейтерия (водорода) взаимодействовали только с несколькими поверхностными слоями нержавеющей стали. Поэтому можно заключить, что удаление атомов водорода(дейтерия) с поверхности стимулирует диффузию водорода из объема нержавеющей стали к поверхности (удаление водорода с поверхности

в условиях эксперимента являлось лимитирующим фактором его десорбции из объема нержавеющей стали).

Данные таблицы 1 показывают, что за время облучения стенок плазменной камеры атомами дейтерия (240 минут) из стенки атомов водорода выходит в 3.8 раз больше, чем захватывается в нее дейтерия. Добавление кислородной примеси в рабочий газ ускоряло оба процесса. Однако при увеличении концентрации кислорода в рабочем газе скорость десорбции водорода росла быстрее, чем скорость захвата дейтерия в стенки (см. таблица 1 столбец 4). В результате, при увеличении концентрации кислорода от 0 до 30 ат. % отношение количества вышедшего из стенок атомов водорода к количеству захваченных атомов дейтерия (N_H/N_D) возрастает с 3.8 до 7.0. Это означает, что при облучении стенок плазменной камеры атомами дейтерия в дейтериевой атмосфере с примесью кислорода происходит уменьшение количества атомов изотопов водорода в стенках. То есть происходит обезгаживание стенок плазменной камеры.

Десорбция молекул HD в рабочем газе оставалась примерно одинаковой (≈3%, см. рис. 7) при всех концентрациях кислорода в рабочем газе. Увеличение десорбции водорода с ростом концентрации кислорода при облучении стенок в D_2 + x ат. % O_2 газовой смеси происходит за счет процессов на поверхности нержавеющей стали, активированных атомами дейтерия, которые ведут к образованию молекул вод (H_2O и HDO). Кислород в свою очередь восстанавливает оксидный слой, тем самым препятствуя затуханию десорбции атомов водорода из нержавеющей стали (затухание десорбции атомов водорода наблюдалось при облучении нержавеющей стали атомами водорода в бескислородной атмосфере, см. рис. 6а).

Увеличение концентрации кислорода в рабочем газе в 60 раз (с 0.5 ат. % до 30 ат. %) привело к увеличению десорбции водорода и захвата дейтерия в стенку всего в ≈6 раз. Более медленное увеличение скорости выхода водорода из стенки и, соответственно, скорости захвата дейтерия по сравнению с ростом концентрации кислорода в рабочем газе могло быть следствием ограничения скорости диффузии водорода в нержавеющей стали. Образование и десорбция молекул HD и молекул вод с поверхности нержавеющей стали идут быстрее, чем поступление атомов водорода из глубины нержавеющей стали за счет диффузии.

Изменение состава рабочего газа при облучении стенок вакуумной камеры атомами и ионами водородной плазмы

Проводились эксперименты аналогичные второй серии экспериментов, описанной ранее в данной главе. Отличие состояло в том, что после напуска рабочего газа, состоящего из дейтерия с примесью кислорода (была выбрана концентрация кислородной примеси равная 10%), включался не только накал катода (т.е. стенки облучались не только атомами с тепловыми скоростями), но и подавалось напряжение между катодом и анодом. Затем происходил поджиг разряда, и плазма облучала стенки камеры, находящиеся под плавающем потенциалом. Параметры горения разряда: давление остаточного газа составляло 2.6×10^{-3} Па, рабочее давление газовой смеси дейтерия с 10% примесью кислорода - 6.6×10^{-1} Па, напряжение между катодом и анодом – 200В, ток разряда – 0.2 А. Плотность плазмы газового разряда составляла $\sim10^{10}$ см$^{-3}$. Оценки показали, что средние плотности потоков атомов D и H на стенки плазменной камеры равнялись $\approx 2.3\times10^{19}$ ат/м^2, а средние плотности потоков ионов D и H из плазмы равнялись $\approx 0.5\times10^{19}$ ат/м^2. По прошествии времени облучения равного 40 минутам разряд выключался, затем дейтерий заменялся водородом, включался накал катода и стенки камеры облучались атомами H в рабочем газе, состоящем из водорода и 10% примеси кислорода. Время облучения атомами H было таким, что концентрации дейтерий содержащих молекул в плазменной камере уменьшались не менее, чем на 80% от значения их концентрации в момент начала атомарного облучения.

Таблица 2. Сравнение захвата дейтерия и десорбции водорода из стенок плазменной камеры при ее облучении атомами дейтерия и кислорода и дейтериевой плазмой в рабочем газе D_2 + 10% O_2 в течение 40 минут.

Облучение стенок плазменной камеры в рабочем газе D_2 + 10% O_2	Количество водорода N_H, выделившегося в объем вакуумной камеры, 10^{21} ат./м^2	Количество N_D захваченного в стенку дейтерия, 10^{21} ат./м^2	N_H/N_D
Атомами	2.1	1.3	1.6
Плазмой	2.9	1.4	2.1

Обнаружено, что, как и в случае включения катода в смеси дейтерия с 10% примесью кислорода, зажигание разряда в той же газовой смеси приводило к образованию молекул H_2O, HDO, D_2O, HD и H_2, также свидетельствуя о десорбции водорода из стенок камеры. В таблице 2 представлены количества десорбировавшихся атомов водорода и захваченных атомов дейтерия в стенки при их облучении атомами дейтерия и дейтериевой плазмой в рабочем газе D_2 + 10% O_2. Как видно из таблицы 2, при облучении атомами и ионами дейтериевой плазмы с 10% примесью кислорода из стенки выделяется на 28% больше водорода, чем в случае облучения стенок атомами дейтерия с такой же концентрацией кислорода в рабочем газе. При этом, количество захваченных в стенку атомов дейтерия меняется не существенно. Участие в поверхностных процессах ионов дейтерия и кислорода (при зажигании дейтериевой плазмы с примесью кислорода), помимо атомов дейтерия и кислорода, приводит к увеличению скорости удаления водорода с поверхности нержавеющей стали, тем самым ускоряя диффузию водорода из глубины на поверхность. Это приводит к росту количества десорбировавшихся атомов водорода из стенок.

Схема экзотермических реакций на поверхности нержавеющей стали при облучении в водородной плазме с примесью кислорода, обеспечивающая развитие явления АПП

Предложена схема экзотермических реакций (рис. 9), которая могла обеспечивать формирование молекул вод и HD на поверхности стенок плазменной камеры и их десорбцию при облучении атомами дейтерия в газе D_2 + O_2, а также ионами и атомами дейтерия при облучении в дейтериевой плазме с примесью кислорода.

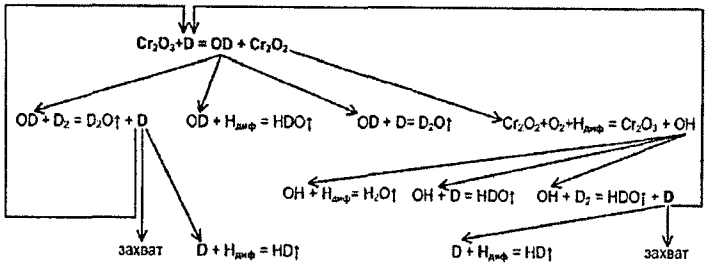


Рис. 9. Схема реакций на поверхности стенок вакуумной камеры при ее облучении атомами дейтерия в газовой смеси $D_2 + O_2$, обеспечивающих формирование молекул вод и HD на поверхности стенок плазменной камеры и их десорбцию.

Реакции на рис. 9 не описывают формирование молекул водорода. Оно могло быть следствием увеличения диффузионной подвижности сорбированных на поверхности атомов водорода в процессе облучения.

В пятой главе исследовалась зависимость характера явления АПП от условий облучения поверхности нержавеющей стали: давления остаточного газа, температуры нержавеющей стали, энергии облучающих ионов.

Зависимость интенсивности явления АПП от давления остаточного газа

Проводились эксперименты, методика которых совпадала с методикой первой серии экспериментов главы 4. В ходе экспериментов давление остаточного газа в плазменной камере варьировалось в пределах от 5.3×10^{-4} Па до 1.3×10^{-2} Па. Давление рабочего газа, состоящего из дейтерия, либо из водорода, равнялось 6.6×10^{-1} Па. Время облучения атомами дейтерия составляло 40 минут.

Обнаружено, что явление АПП наблюдается при всех значениях давления остаточного газа в камере. Увеличение давления остаточного газа в 25 раз приводит к увеличению выхода водорода и захвата дейтерия всего на ≈30%.

В экспериментах, описанных в главе 4, варьировался поток молекул кислорода O_2. Чтобы сравнить влияние кислорода в составе молекул O_2 и в составе молекул воды на интенсивность явления АПП была проведена серия экспериментов, аналогичная второй серии

экспериментов описанной в главе 4, но время облучения стенок дейтерием составляло также, как и в экспериментах данной главы, 40 минут. Давление рабочего газа, состоящего из дейтерия и кислорода, либо из водорода и кислорода, равнялось 6.6×10^{-1} Па. Концентрация кислорода в обоих составах рабочего газа (D_2+O_2 и H_2+O_2) составляла 0.5, 2, 10, 20 и 30 ат. %. Давление остаточного газа составляло 2.6×10^{-3} Па.

В то же время, добавка всего 0.5 ат. % кислорода в виде O_2 в рабочий газ приводит к увеличению выхода водорода и захвата дейтерия в ≈1.9-2.8 раз. Сделан вывод о том, что наличие кислорода в виде O_2 ускоряет десорбцию водорода и захват дейтерия в стенку сильнее, чем кислород в виде H_2O.

Особенности развития явления АПП от температуры облучаемой поверхности

Проводились эксперименты, температура стенок плазменной камеры в которых составляла не 200°С (как в экспериментах главы 4), а с помощью внешнего воздушного охлаждения поддерживалась равной 40°С. Рабочий газ состоял из дейтерия с примесью кислорода или водорода с примесью кислорода, которая варьировалась в широком диапазоне (0.5, 2, 10, 20, 30 ат. %). Давление рабочего газа равнялось 6.6×10^{-1} Па. Время облучения атомами дейтерия составляло 40 минут.

Обнаружено, что при понижении температуры стенок до 40°С изменения в составе рабочего газа при включении катода качественно такие же, как и в случае температуры стенок 200°С (эксперимент главы 4). Повышение температуры стенок с 40 до 200°С привело к увеличению десорбции водорода в среднем на 25%. Это объясняется тем, что увеличение температуры стенок приводило к увеличению скорости диффузии изотопов водорода в нержавеющей стали, что ускоряло выход водорода на поверхность стенок плазменной камеры.

Зависимость интенсивности явления АПП от энергии облучающих ионов

Проводились эксперименты, методика проведения которых совпадала с методикой экспериментов главы 4, однако энергия облучающих стенку ионов была увеличена от 10 эВ/ат до 50 и 100 эВ/ат. Температура стенок плазменной камеры не превышала 80°С.

Давление рабочего газа (как D_2+10% O_2, так и H_2+10% O_2) равнялось 6.6×10^{-1} Па. Время облучения ионами дейтериевой плазмы с 10% примесью кислорода составляло 40 минут.

Обнаружено, что при увеличении энергии ионов, облучающих стенки плазменной камеры, изменения в составе рабочего газа при инициации разряда качественно такие же, как и в случае облучения стенок, имеющих плавающий потенциал относительно плазмы (энергия ионов $\leq$ 10 эВ/ат). Вычисленные количества десорбировавшихся из стенок камеры атомов водорода и захваченных в нее атомов дейтерия при различной энергии ионов приведены в таблице 5. Из таблицы видно, что увеличение энергии облучающих поверхность стенок ионов приводит к уменьшению как десорбции водорода из стенки, так и захвата в нее дейтерия. Причем захват дейтерия уменьшается значительно быстрее: при увеличении энергии ионов до 50 эВ/ат количество захваченных в стенки атомов дейтерия падает в 3 раз, в то время как количество десорбировавшихся из них атомов водорода только на 24%. В итоге отношение десорбции водорода из стенки к захвату в нее дейтерия достигает значения 4.5 при энергии облучающих ионов 50 эВ/ат.

Таблица 5. Десорбция водорода и захват дейтерия в стенки камеры при их облучении дейтериевой плазмой в атмосфере D_2 + 10 ат. % ионами разных энергий. Температура стенок 80°С.

Энергия ионов, эВ/ат	Выход водорода из стенок, (N_H) 10^{21} ат./м^2	Захват дейтерия в стенки, (N_D) 10^{21} ат./м^2	N_H/N_D
10	1.7	0.9	1.9
50	1.8	0.4	4.5
100	1.3	0.3	4.3

Увеличение энергии ионов дейтерия приводит к увеличению их пробега в поверхностном оксидном слое. В свою очередь большая часть атомов дейтерия будет вступать в реакции с оксидом хрома (см. главу 4 и рис. 9) не на поверхности, а в приповерхностном слое. Образованные в результате этих реакций молекулы воды из-за малой диффузионной подвижности не могут выходить на поверхность нержавеющей стали и десорбироваться. Вместо этого молекулы воды будут образовывать комплексы вида $Fe[H_2O]_x$ и $Cr[H_2O]_x$ (либо

$Fe[HDO]_x$ или $Cr[HDO]_x$, где x=1-6 [7]) с атомами железа и хрома. Этим обстоятельством можно объяснить уменьшение количества десорбировавшихся атомов водорода из нержавеющей стали при увеличении энергии облучающих ионов. Уменьшение захвата дейтерия в нержавеющую сталь происходит из-за того, что при увеличении энергии облучающих ионов уменьшается вероятность связаться дейтерию с атомами хрома, как было показано в главе 3.

Особенности развития явления АПП при облучении плазмой инертных газов (гелия и аргона) с примесью кислорода

В ходе экспериментов в вакуумную камеру напускали гелий или аргон с 10 ат. % примесью кислорода, затем между накаливаемым катодом и анодом зажигался разряд и поверхность стенок камеры облучалась атомами и ионами плазмы. Параметры горения разряда: давление остаточного газа составляло 2.6×10^{-3} Па, рабочее давление газовой смеси гелия/дейтерия с 10 ат. % примесью кислорода - 6.6×10^{-1} Па, напряжение между катодом и анодом – 200В, ток разряда – 0.2 А. Температура стенок камеры во время экспериментов не превышала 40°С. Время облучения равнялось 40 минутам. Полученные данные сравнивались с экспериментом по облучению стенок плазменной камеры ионами дейтериевой плазмы с 10% примесью кислорода, результаты которого представлены в главе 4.

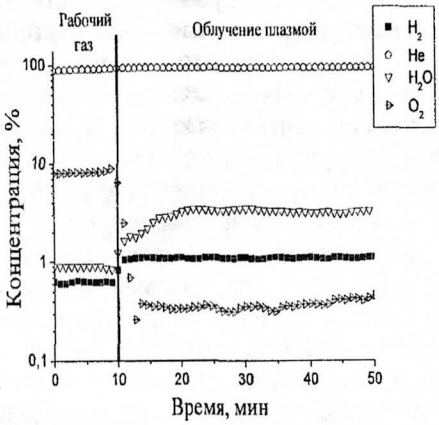


Рис. 10. Изменение состава рабочего газа He + 10 ат. % O_2 при инициации плазмы.

Изменения составов газов после инициации разряда в экспериментах гелия и аргона с 10% примесью кислорода были сходными. На рис. 10 в качестве примера приведено изменение состава рабочего газа He + 10 ат. % O_2 после инициации разряда. Видно, что появление гелиевой плазмы приводит к

резкому падению концентрации кислорода в рабочем газе и увеличению концентраций молекул H_2 и H_2O. Таким образом, явление АПП наблюдалось и при облучении стенок камеры плазмой инертных газов с примесью кислорода. Вычисленные количества десорбировавшихся из стенок камеры атомов водорода при облучении в D_2 + 10 ат. % O_2, He + 10 ат. % O_2 и Ar + 10 ат. % O_2 плазмах показали, что при облучении в дейтериевой плазме с 10% примесью кислорода из стенки выделяется в 2.6 и 7.0 раз больше атомов водорода, чем при облучении в гелиевой и аргоновой плазмах с 10% примесью кислорода соответственно.

Внедряясь в приповерхностный оксидный слой нержавеющей стали, ионы инертных газов (гелия или аргона) нейтрализуются. Можно предположить, что выделяемая в ходе их нейтрализации энергия расходуется, как и при облучении металлов электронами в работе [8], на увеличение энергии колебательного движения атомов водорода в нержавеющей стали, что в свою очередь стимулирует их выход из ловушек в нержавеющей стали, диффузию к поверхности, образование молекул водорода или воды и их десорбцию. Потенциал ионизации гелия больше, чем у аргона (у He он составляет 24.4 эВ, у Ar - 15.7 эВ). Поэтому энергии, которая идет на десорбцию водорода при нейтрализации ионов гелия, выделяется больше, чем при нейтрализации ионов аргона. Этим объясняется то обстоятельство, что при облучении стенок камеры гелиевой плазмой из нее выделяется больше водорода, чем при облучении аргоновой плазмой.

Гораздо больший выход атомов водорода из нержавеющей стали при ее облучении дейтериевой плазмой с примесью кислорода, чем в случае облучения плазмой инертных газов (гелия и аргона) с примесью кислорода можно объяснить поверхностными химическими реакциями ионов дейтерия и кислорода с слоем оксида хрома (см. рис. 9). Ионы инертных газов не могут вступать в реакции с оксидом хрома. Таким образом, реакции дейтерия и кислорода с оксидом хрома приводят к значительно более интенсивному развитию явления АПП на поверхности нержавеющей стали, чем нейтрализация ионов инертных газов в приповерхностном оксидном слое.

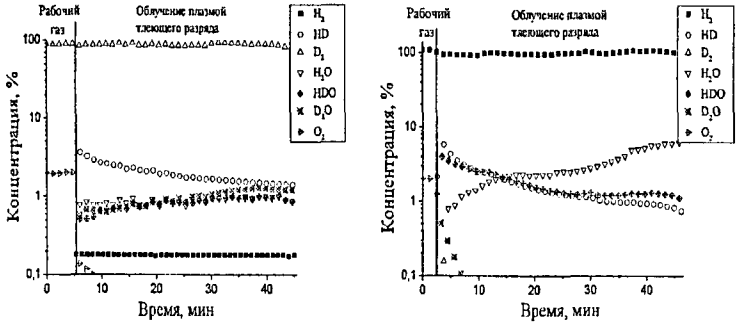
Транспорт водорода через поверхностный оксидный слой нержавеющей стали при облучении плазмой тлеющего разряда в дейтерии с примесью кислорода

Проводились эксперименты по облучению стенок плазменной камеры из нержавеющей стали атомами и ионами тлеющего разряда, зажигаемого в газовой смеси дейтерия с примесью кислорода. Методика проведения экспериментов с тлеющим разрядом была аналогичной случаю разряда с накальным катодом (см. главу 4). На первом этапе в вакуумную камеру напускали дейтерий с 2% примесью кислорода, затем зажигали разряд и поверхность стенок камеры облучалась атомами и ионами плазмы тлеющего разряда. Параметры горения тлеющего разряда отличались от разряда с накальным катодом (см. главу 4): рабочее давление газовой смеси дейтерия с 2 % примесью кислорода составляло 52.6 Па, напряжение между холодным катодом и анодом – 1500В, ток разряда – 23мА. Температура стенок плазменной камеры не превышала 40°С. По прошествии времени облучения равного 40 минутам разряд выключался, затем дейтерий заменялся водородом, зажигался тлеющий разряд и стенки камеры облучались атомами и ионами в рабочем газе, состоящем из водорода и 2 ат. % кислорода. Время облучения атомами и ионами тлеющего разряда, зажигаемого в газовой смеси H_2 + 2% O_2, было таким, что концентрации дейтерийсодержащих молекул в плазменной камере уменьшались не

менее, чем на 80% от значения их концентрации в момент начала облучения плазмой тлеющего разряда.

На рис. 11 приведены изменения состава рабочих газов D_2 +2% O_2 и H_2 +2% O_2, в которых последовательно инициировался тлеющий разряд. Видно, что качественные изменения состава такие же, как и в случае облучения стенок плазмой инициированного электронами разряда (резкое падение концентрации молекул O_2, образование и десорбция со стенок молекул H_2, HD, H_2O, HDO и D_2O), свидетельствуя о выходе водорода и захвате дейтерия в стенки плазменной камеры. Таким образом, явление АПП наблюдалось и при облучении в дейтериевой плазме тлеющего разряда с примесью кислорода. При этом за 40 минут облучения тлеющим разрядом из стенки выделилось $0.7 \cdot 10^{21}$ ат/м^2 атомов водорода, что на 40% меньше, чем в случае облучения плазмой инициированного электронами разряда (выход водорода составлял $1.2 \cdot 10^{21}$ ат/м^2).

В шестой главе был произведен анализ всех экспериментов,



а *б*

Рис. 11. Изменение состава рабочего газа при облучении стенки плазменной камеры: а – плазмой тлеющего разряда, инициируемого в рабочем газе D_2 +2% O_2; б – плазмой тлеющего разряда, инициируемого в рабочем газе H_2 +2% O_2 после предварительного облучения плазмой тлеющего разряда в рабочем газе D_2 +2% O_2.

которые обсуждались в предыдущих главах работы, и выбраны оптимальные параметры облучения нержавеющей стали для ее обезгаживания (удаления изотопов водорода) и детритизации

(удаления трития).

Оптимальные режимы облучения нержавеющей стали для ее обезгаживания и детритизации

Комплексное исследования явления АПП показало возможность облучения поверхности нержавеющей стали атомарным потоком, включающим атомы/ионы дейтерия и кислород/гидроксильные группы, при таких параметрах, когда выход водорода из нее становится больше, чем захват дейтерия. При таком облучении будет происходить уменьшение концентрации изотопов водорода в нержавеющей стали или ее обезгаживание. Была проанализирована степень обезгаживания нержавеющей стали при различных параметрах облучения. На основании проведенного анализа выбраны лучшие режимы для проведения обезгаживания и детритизации нержавеющей стали.

Облучение стенок атомами дейтерия или дейтериевой плазмой в дейтерии с 30% примесью кислорода при температуре стенок 200°С является лучшим режимом для их обезгаживания и детритизации. Однако при облучении в таких условиях будет увеличиваться концентрация кислорода в оксидном слое (см. главу 3). Если необходимо уменьшить оксидирование определенных элементов разрядной камеры токамака, то следует проводить обезгаживание и детритизацию с гораздо меньшей концентрацией примеси кислорода или без кислородной примеси. Следует иметь ввиду, что уменьшение концентрации кислорода при таком режиме облучения до 0.5 ат. % или облучение в дейтерии без кислородной примеси уменьшит скорость обезгаживания в 5.8 раз, а степень детритизации в 1.8-2.5 раз (см. таблицу 1).

Скорость обезгаживания стенок камеры D_2+2 ат. % O_2 плазмой тлеющего разряда оказывается меньшей, чем плазмой инициированного электронами разряда с такой же примесью кислорода, а давление газа значительно более высоким.

Облучение стенок вакуумной камеры в гелиевой плазме с примесью кислорода также можно использовать для обезгаживания стенок вакуумных камер, если облучение может быть достаточно длительным.

В заключении сформулированы основные выводы работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- Исследовано влияние поверхностного оксидного слоя на захват дейтерия и кислорода в металл при облучении дейтериевой плазмой с примесью кислорода. Предложено объяснение разнице в захвате водорода в нержавеющую сталь, имеющую слой оксида хрома на поверхности, и никель, на поверхности которого практически нет оксидного слоя.
- Обнаружено явление активированного проникновения изотопов водорода через поверхность нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т (явление АПП) под действием процессов, инициируемых на ее поверхности потоком, включающим атомы/ионы изотопов водорода и гидроксильные группы/кислород.
- Определены основные свойства явления АПП, а также установлен характер развития явления в зависимости от таких условий воздействия облучающих атомарных потоков на нержавеющую сталь, как давление остаточного газа, концентрация кислородной примеси в плазме, температуры облучаемой поверхности, энергии облучающих ионов, рабочего газа плазмы, типа газового разряда (тлеющий разряда, инициированный электронами разряд).
- Предложена схема экзотермических реакций атомов/ионов водорода и кислорода со слоем оксида хрома, обеспечивающих развитие явления АПП на поверхности нержавеющей стали.
- Предложен метод низкотемпературного обезгаживания (удаления изотопов водорода) стенок вакуумных камер плазменных установок, выполненных из нержавеющей стали, при облучении потоками атомов и ионов изотопов водорода с примесью кислорода.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

[1] F. Besenbacher, et al. // Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B4 (1984) 374-387.
[2] S. Brezinsek, et al. // J. of Nucl. Mater. 463 (2015) 11-21.
[3] R. Shubert. // J. Vac. Sci. Technol. 11(1974) 903.
[4] J. F. Ziegler. // Nucl. Inst. And Meth. in Phys. Res. Sec. B: Beam Int. with Mater. and Atoms 219-220 (2004) 1027-1036.
[5] A. Airapetov, et al. // J. of Nucl. Mater 415 (2011) 1042-1045.
[6] E.M. Hollmann, et al. // Nucl. Fus. 52 (2012) 033001

[7] Adams, R.O. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1(1983) 12-18.
[8] Ю. И. Тюрин и др. // Журнал физической химии. 85 (6) (2011) 1148–1154.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Публикации, индексируемые в Web of Science, Scopus

1. L. Begrambekov, A. Ayrapetov, V. Ermakov, A. Kaplevsky, Ya. Sadovsky, P.Shigin. Hydrogen and Oxygen Trapping and Retention in Stainless Steel and Graphite Materials Irradiated in Plasma. - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, Vol. 315, pp. 110-116.
2. A. Kaplevsky, L. Begrambekov, O. Dvoychenkova, A. Evsin, Ya. Sadovskiy, N. Schitov, S. Vergasov, D. Yurkov. Hydrogen transport through oxide metal surface under atom and ion irradiation. - Journal of Physics: Conference Series, Vol. 567, 2014, art. no. 012003.
3. A. Kaplevsky, L. Begrambekov, A. Grunin, Ya. Sadovskiy, S. Vergasov, P. Shigin. Gas exchange processes initiated by the inelastic collisions of hydrogen plasma particles with a stainless-steel surface. – Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, Vol. 9, No. 1, 2015, pp. 190-195.
4. A. Kaplevsky, A. Airapetov, L. Begrambekov, Ya. Sadovskiy. Hydrogen transport through stainless steel under plasma irradiation. - Journal of Physics: Conference Series, Vol. 669, 2016, art. no. 012027.

Тезисы и материалы конференций

1. Беграмбеков Л.Б., Вергазов С.В., Ермаков В.Н., Каплевский А.С., Садовский Я.А., Шигин П.А. Модификация плазмы при горении разряда в установках, изготовленных из нержавеющей стали. - Международная научная конференция «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы», 16-18 октября 2012 г., г. Казань, сборник материалов конференции, с. 43.
2. L. Begrambekov, A. Kaplevsky, Ya. Sadovskiy, P. Shigin and S. Vergasov. Particle trapping in stainless steel in oxygen contaminated deuterium plasma. - II International conference on modern problems in

physics of surfaces and nanostructures, 23-25th of May 2012, Yaroslavl, Book of Abstracts, P. 146.
3. Л.Б. Беграмбеков, А.В. Грунин, В.Н. Ермаков, Каплевский А.С., Я.А. Садовский, С.В. Вергазов, П.А. Шигин. Захват и выделение водорода из нержавеющей стали при ее облучении в водородной плазме с примесью кислорода - XXI Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2013)", 22-26 августа 2013, г. Ярославль, Труды конференции, с. 445-448.
4. Л.Б. Беграмбеков, А.В. Грунин, В.Н. Ермаков, Каплевский А.С., Я.А. Садовский, С.В. Вергазов, П.А. Шигин. Газообмен между водородной плазмой с примесью кислорода и стенкой вакуумной камеры из нержавеющей стали. - Двадцатая ежегодная международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов "Радиоэлектроника, электротехника и энергетика", 27-28 февраля 2014 г., г. Москва, МЭИ, Сборник тезисов конференции.
5. Беграмбеков Л.Б., Каплевский А.С., Садовский Я.А., Транспорт водорода через нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме - VI Всероссийские (с международным участием) научно-технические конференции «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий», 4-7 ноября 2015 г., г. Казань, Сборник трудов конференции, Т. 1, № 7, с. 80-84.
6. Л.Б. Беграмбеков, А.М. Захаров, Каплевский А.С, Я.А. Садовский. Обезгаживание стенок вакуумной камеры при ее облучении плазмой с примесью кислорода. - XIX конференция "Взаимодействие плазмы с поверхностью", 28-29 января 2016, г. Москва, Труды конференции, с. 77-80.
7. Каплевский А.С., Довганюк С.С., Захаров А.М., Шутикова М.И., Беграмбекова С.А. Проницаемость водорода через оксидные слои металлов при облучении водородной плазмой. - 14-я Международная Научно-техническая конференция "Быстрозакаленные металлы и покрытия", 29-30 ноября 2016, г. Москва, МАТИ, Сборник трудов конференции.
8. Л. Беграмбеков, А. Каплевский, А. Евсин, С. Довганюк, А. Захаров. Захват и десорбция водорода из вольфрама с пленками оксидов бериллия/алюминия при облучении плазмой. - XXIII Международная конференция "Взаимодействие ионов с поверхностью (ВИП-2017)", 21-25 августа 2017, г. Москва, Труды конференции, с. 176-179.

Подписано в печать: 26.10.2018
Заказ № 12535 Тираж - 100 экз.
Бумага офсетная. Формат 60x90/16.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(977) 518-13-77 (499) 788-78-56
www.autoreferat.ru riso@mail.ru

10