

*На правах рукописи*

**САДОВСКИЙ Ярослав Алексеевич**

**ГАЗООБМЕН МЕЖДУ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ С  
ПРИМЕСЬЮ КИСЛОРОДА И ПОВЕРХНОСТЬЮ  
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

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»

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук  
Лозован Александр Александрович

кандидат физико-математических наук  
Черник Владимир Николаевич

Ведущая организация: Московский авиационный институт  
(Национальный исследовательский университет)

Защита состоится «27» января 2012 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д212.130.05 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д.31, тел. (499) 323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «26» декабря 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации, по адресу 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31, НИЯУ МИФИ, диссертационный совет Д212.130.05.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



И.В. Евсеев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Нержавеющая сталь является основным конструкционным материалом вакуумных установок и во многих современных термоядерных установках детали, выполненные из нержавеющей стали, контактируют с плазмой. Взаимодействие потока частиц и излучения из плазмы с поверхностью нержавеющей стали приводит к десорбции из слоя оксидов, существующих на ее поверхности, кислородосодержащих молекул, которые попадают в плазму и диссоциируют. В результате в плазме оказывается большое количество кислорода, что приводит к увеличению радиационных потерь из плазмы. Это вызывает необходимость увеличить мощность нагрева плазмы и может привести к ее срыву на стенку вакуумной камеры. Другим отрицательным явлением в токамаках, обусловленным присутствием в плазме кислорода, является интенсивное распыление материалов первой стенки и деверторов. Повышение концентрации тяжелых примесей в плазме приводит к дальнейшему росту радиационных потерь, увеличивает распыление контактирующих с плазмой материалов и захват в них водорода, препятствует подъему температуры плазмы.

Поэтому одной из важных задач, решение которых необходимо для улучшения параметров разряда токамаков является осуществление мероприятий, направленных на удаление кислорода с поверхности первой стенки, в частности, с поверхности ее элементов, выполненных из нержавеющей стали и служащих резервуаром кислорода, попадающего в плазму во время разрядов. Для удаления кислорода с контактирующих с плазмой поверхностей используют специальные «чистящие» (кондиционирующие) разряды, осуществляемые между регулярными разрядами в токамаке. Общие закономерности и механизмы удаления кислорода с поверхности в таких разрядах практически не изучены, что затрудняет выбор оптимальных параметров кондиционирующего разряда и служит серьезным препятствием для повышения параметров плазмы термоядерных установок.

### Объект исследования

Нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т, экспонируемая в водородно-кислородной газовой смеси и облучаемая в водородной плазме, содержащей примесь кислорода.

### Предмет исследования

Захват кислорода и изотопов водорода в нержавеющую сталь при ее экспозиции в смеси  $D_2+O_2$  при наличии источника атомов или при облучении ионами и электронами дейтериевой плазмы с примесью кислорода. Закономерности удаления захваченного кислорода путем облучения в дейтериевой или гелиевой плазме.

### Цель и задачи исследования

Основной целью проведенной работы являлось экспериментальное изучение закономерностей и механизмов захвата кислорода и изотопов водорода в нержавеющую сталь при облучении в плазме, а также разработка физических основ метода удаления захваченного кислорода из нержавеющей стали путем облучения в дейтериевой или гелиевой плазме.

Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи исследований:

1. Создать установку, позволяющую осуществлять насыщение водородом и кислородом образцов из нержавеющей стали в различных условиях, включая: экспозицию в газе, облучение атомарным потоком, облучение в плазме газового разряда, и последующий термодесорбционный анализ без выноса образцов на атмосферу.

2. Определить закономерности и механизмы захвата кислорода и дейтерия в нержавеющую сталь в перечисленных выше условиях.

3. Определить закономерности и предложить методику удаления кислорода из нержавеющей стали путем ее облучения в дейтериевой или гелиевой плазме.

### Методы исследования

Для выполнения поставленных задач в качестве основного метода экспериментальных исследований был выбран метод термодесорбционной спектроскопии, позволяющий получать информацию о количестве удерживаемого в образцах газа, характере удержания, о температуре десорбции и делать выводы о закономерностях и механизмах захвата водорода.

## Научная новизна

1. Разработана и создана установка «Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа», конструктивное решение и узлы которой позволяют проводить ряд уникальных экспериментов по исследованию взаимодействия газов, атомных и ионных потоков плазмы с поверхностью твёрдых тел.
2. Обнаружено, что экспонирование нержавеющей стали, находящейся в водородно-кислородной газовой смеси, в том числе с атомами водорода, или облучение нержавеющей стали компонентами водородной плазмы с примесью кислорода инициирует на её поверхности следующие явления:
  - ассоциацию кислорода с сорбированными атомами и молекулами водорода и образование молекул воды, покидающих поверхность.
  - проникновение и захват атомов водорода и кислорода в нержавеющую сталь по потенциальному механизму.
3. Установлены закономерности захвата кислорода в нержавеющую сталь и его удаления при облучении в плазме.
  - Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме с примесью кислорода происходит на глубину торможения ионов водорода.
  - Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь сопровождается окислением обогащенного хромом поверхностного слоя, приобретающего барьерные свойства и препятствующего проникновению кислорода в глубину нержавеющей стали.
  - При распылении барьерного слоя при  $T \leq 400$  К для его разрушения достаточно распылить поверхность на глубину, сравнимую с толщиной окисленного поверхностного слоя, при этом становится возможной проникновение кислорода остаточного газа в глубину нержавеющей стали.
  - При распылении при большей температуре ( $\approx 600$  К) для разрушения барьерных свойств поверхности требуется удаление более толстого слоя.

### Положения, выносимые на защиту.

1. Облучение атомами и ионами водорода или электронами нержавеющей стали, находящейся в водородно-кислородной газовой смеси или в водородной плазме с примесью кислорода инициирует протекание на её поверхности следующих процессов:
  - ассоциацию взаимодействующих с нержавеющей сталью молекул кислорода с сорбированными атомами и молекулами водорода и образование молекул воды, покидающих поверхность.
  - проникновение и захват атомов водорода и кислорода в нержавеющую сталь по потенциальному механизму.
2. Закономерности захвата и удаления кислорода из нержавеющей стали, заключающиеся в следующем:
  - Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме с примесью кислорода происходит на глубину торможения ионов водорода.
  - Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь сопровождается окислением обогащенного хромом поверхностного слоя, приобретающего барьерные свойства и препятствующего проникновению кислорода в глубину нержавеющей стали.
  - При распылении барьерного слоя при  $T \leq 400$  К для его разрушения достаточно распылить поверхность на глубину, сравнимую с толщиной окисленного поверхностного слоя, при этом становится возможной проникновение кислорода остаточного газа в глубину нержавеющей стали.
  - При распылении при большей температуре ( $\approx 600$  К) для разрушения барьерных свойств поверхности требуется удаление более толстого слоя.

Достоверность представленных результатов обеспечивается тем, что при проведении экспериментов использовалось современное предварительно откалиброванное исследовательское оборудование

(масс-спектрометры, датчики давления, автоматические системы управления и контроля и др. оборудование).

#### Научная и практическая ценность.

Результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, важны для дальнейшего развития и систематизации представлений о захвате кислорода и изотопов водорода в нержавеющую сталь, облучаемую в водородно-кислородной газовой смеси и в водородной плазме с примесью кислорода. Предложены механизмы захвата, позволяющие объяснить полученные экспериментальные данные. Определены закономерности и предложена методика удаления кислорода из нержавеющей стали путем ее облучения в дейтериевой или гелиевой плазме.

#### Апробация работы и публикации:

Основные экспериментальные результаты, приведенные в настоящей работе, были представлены на следующих конференциях: Взаимодействие плазмы с поверхностью – 2010 (Plasma Surface Interaction), Взаимодействие Ионов с Поверхностью – 2010, 2011. Результаты также докладывались на Научной Сессии МИФИ 2008-2011, 4-й и 5-й международной школе молодых ученых «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» 2009, 2011; 6-й и 7-й Курчатовской молодежной школе 2009, 2010; Международной школе-семинаре по физике плазмы IWSSPP-2010 (Болгария 2010); Всероссийской школе-семинаре «Функциональные наноматериалы для энергетики» - 2010.

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

#### Личный вклад соискателя.

Автор лично проектировал, разрабатывал и изготавливал отдельные узлы экспериментальной установки, принимал участие в разработке методики проведения экспериментов и обработке результатов. Лично проводил эксперименты, обработку результатов экспериментов, принимал участие 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 64 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 117 страниц и включает в себя 48 рисунков и 8 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 литературный обзор работ, посвященных вопросу захвата и удержания изотопов водорода и кислорода в нержавеющей стали при ее облучении в лабораторных плазменных установках, в ионно-пучковых установках. Рассмотрены работы, посвященные исследованию образования оксидных слоев на поверхности нержавеющей стали при различных воздействиях. В большинстве своем в этих работах для получения оксидного слоя на нержавеющей стали используется высокочастотный разряд на кислороде. Толщина и состав получаемого оксидного слоя зависят главным образом от температуры подложки. В некоторых работах [1] в качестве рабочего газа использовались пары воды, при этом было отмечено, что оксидный слой растет быстрее и содержание кислорода в нем выше, чем при использовании кислорода в качестве рабочего газа. Однако авторы данных работ не приводят объяснения этого эффекта. Несмотря на то, что интенсивное появление оксидов наблюдается при работе установки на дейтерии в работе [2], авторы лишь косвенно упоминают о возможном воздействии воды остаточного газа на этот процесс. Образование оксидных слоев различной толщины на нержавеющей стали наблюдается и при воздействии атомарного кислорода [3] и при экспозиции в газообразном кислороде [4]. В работе [5] упоминается об удалении захваченного кислорода из нержавеющей стали путем облучения в дейтериевом разряде, однако авторы наблюдают эффект уменьшения содержания дейтерия в образце от времени облучения в дейтериевой плазме и не приводят его объяснения.

Отсутствуют работы по изучению образования оксидных слоев при облучении в водородной плазме с примесью кислорода или паров воды, а ведь именно такая ситуация может оказаться в термоядерной установке. Не определены оптимальные параметры облучения для удаления кислорода из нержавеющей стали.

Поэтому было решено изучить процессы захвата кислорода и дейтерия в нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме с примесью кислорода, а также изучить процесс удаления кислорода из нержавеющей стали при облучении в дейтериевой или гелиевой плазме.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальной установки, созданной для проведения исследований.

Схема установки представлена на рисунке 1.

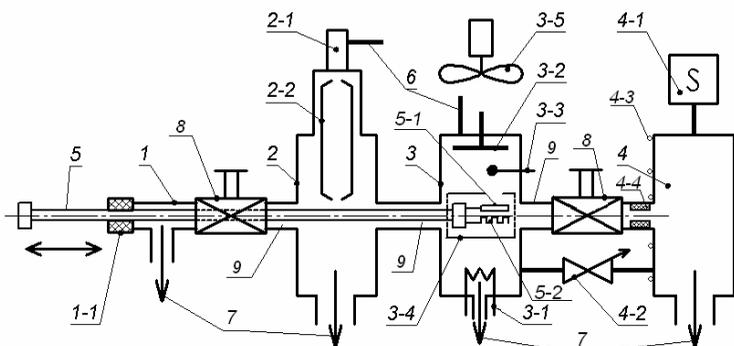


Рис. 1. Схема установки «МИКМА»

Установка состоит из четырех последовательно соединенных камер: шлюзовой камеры (1), камеры ионно-пучкового облучения (2), камеры плазменного облучения (3), камеры термодесорбционного анализа (4), системы ввода и крепления образца (5), системы напуска газов (6), системы вакуумной откачки (7), блоков питания и управления установкой.

Шлюзовая камера позволяет вводить и выводить образец из установки без ее развакуумирования. Уплотнение (1-1) позволяет перемещать ввод образца (5) из одной камеры в другую.

Камера атомарного облучения (2) служит для облучения образца в потоке атомов. Атомарный поток формируется источником

атомов (2-1), представляющим собой вольфрамовую накалившую спираль и систему коллимации атомного потока (2-2).

В камере плазменного облучения (3) проводится облучение образца ионами и электронами, вытягиваемыми из плазменного разряда. В камере установлены вольфрамовый накальный катод (3-1), анод (3-2), зонд Ленгмюра (3-3) и защитный кожух (3-4), предохраняющий узел крепления образца от облучения плазмой. Использование несамостоятельного разряда с накальным катодом позволяет проводить облучение образца ионами различных энергий при одинаковых значениях потока ионов. На внешней стороне камеры установлены вентиляторы (3-5), охлаждающие камеру при проведении разряда.

Камера термодесорбционного (ТДС) анализа (4) предназначена для проведения в ней программируемого нагрева образца и записи спектров выделяющихся при этом газов, которые регистрируются с помощью квадрупольного масс-спектрометра (4-1). Камера ТДС анализа соединена с плазменной камерой через регулируемый клапан (4-2), позволяющий контролировать состав газа при горении разряда. Камера имеет водяное охлаждение (4-3), которое поддерживает ее температуру на уровне  $15 \pm 5$  °С при любой температуре образца. Между камерой ТДС анализа и плазменной камерой установлено уплотнение (4-4), которое предотвращает попадание газов из плазменной камеры в ТДС камеру при проведении ТДС анализа.

Образец (5-1) закреплен на торце подвижного ввода (5), на котором также закреплена термопара и нагреватель образца (5-2), что позволяет производить прогрев образца в любом положении ввода образца. Конструкция узла крепления образца и нагревателя обеспечивает минимальный прогрев деталей крепления при проведении ТДС анализа, что предотвращает появление паразитных сигналов.

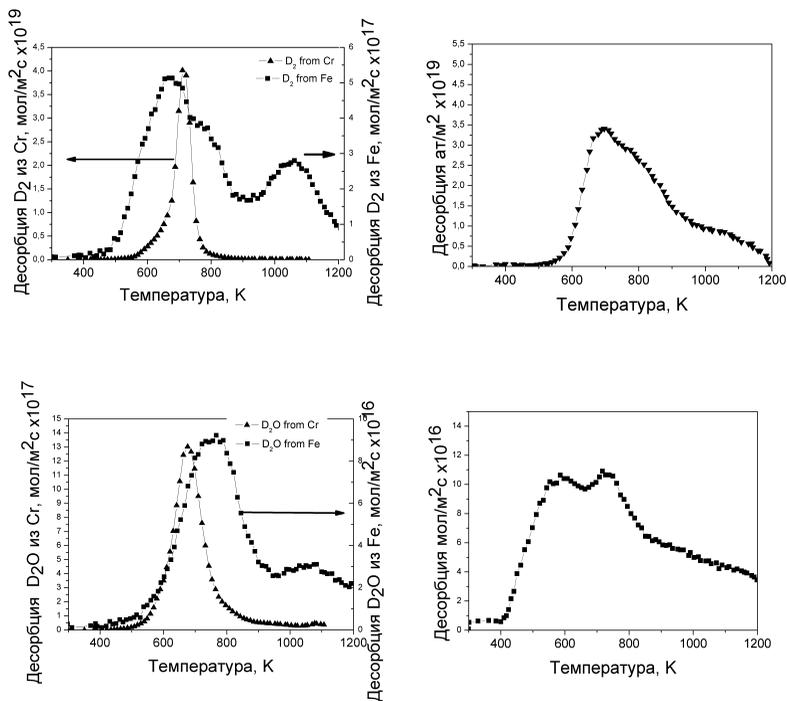


Рис. 2. Сравнение термодесорбционных спектров дейтерия и дейтероксида из нержавеющей стали и ее компонентов: хрома и железа.

Также в первой главе описана методика проведения экспериментов, обоснованы используемые параметры облучения. Для понимания того, с атомами каких компонентов нержавеющей стали связаны атомы водорода, были проведены эксперименты по облучению в дейтериевой плазме образцов из металлов, являющихся основными компонентами состава нержавеющей стали: хрома, железа и никеля. Захват дейтерия в никель оказался пренебрежимо мал. Полученные ТДС спектры представлены на рисунке 2. Также на рисунке приведены ТДС спектры нержавеющей стали, облученной в аналогичных условиях. Видно, что в ТДС спектрах нержавеющей стали имеются те же пики, которые наблюдаются на ТДС спектрах хрома и железа отдельно. Поэтому было решено характеризовать связанные состояния как «ловушки в хrome» и «ловушки в железе».

В третьей главе изложены результаты исследования взаимодействия дейтерия и дейтерия с примесью кислорода ( $D_2 + 2\% O_2$ ) с поверхностью нержавеющей стали. (Указанный выше состав газа оставался постоянным во всех экспериментах и далее мы его называем «рабочим газом».) Общее давление рабочего газа составляло  $5 \times 10^{-5}$  торр. Остаточный вакуум в установке составлял не более  $2 \times 10^{-6}$  торр.

Специальная серия экспериментов была посвящена особенностям такого взаимодействия при наличии в рабочем газе атомов дейтерия. Атомы дейтерия получались благодаря диссоциации молекул  $D_2$  на поверхности вольфрамового катода разрядного промежутка, который с этой целью накалялся до  $2000^\circ C$ .

Изучались результаты взаимодействия дейтерия и дейтерия с примесью кислорода со стенкой вакуумной камеры, выполненной из нержавеющей стали 12X18H9T и со специально подготовленными образцами. Вакуумная камера перед началом облучения прогревалась до температуры  $300C$  в течение 2-3 часов. Поэтому остаточный вакуум состоял преимущественно из молекул  $H_2O$  (97%) и  $H_2$ (3%), эмитируемых из объема и с поверхности вакуумной камеры. Исследуемые образцы предварительно отжигались при температуре  $1450 K$ . Результаты взаимодействия рабочего газа с поверхностью вакуумной камеры определялись с помощью масс-спектрометра по изменению состава рабочего газа и общей и парциальных концентраций его компонентов. Кроме того методом ТДС определялся захват газов в предварительно отожжённый образец из нержавеющей стали, экспонируемый в газе. Время каждого эксперимента составляло 40 минут.

Общие результаты экспериментов приведены в таблицах 1 и 2. Видно, что суммарный захват атомов водорода в предварительно отожжённый образец, выдерживаемый в дейтерии (суммарная примесь, включая 0,3%  $H_2O$ , 0,1%  $HD$ , и менее 0,001%  $HDO$  и  $D_2O$ ) примерно в 10 раз больше, чем захват дейтерия, несмотря на то, что примесь водорода в газе составляла всего около 0,001% и концентрация  $H_2O$  не превышала 0,3%. Известно, что молекулы воды составляют основную часть слоя сорбции на поверхности, поэтому сделан вывод о том, что захват водорода в нержавеющую сталь

происходит из молекул воды, сорбированных из остаточного газа на её поверхности.

Таблица 1. Изменение состава газа при различных процессах.

	Рабочий газ (D <sub>2</sub> )	Рабочий газ (D <sub>2</sub> +2%O <sub>2</sub> )	Облучение атомами	Облучение в плазме на смеси D <sub>2</sub> +2%O <sub>2</sub>	Облучение в дейтериевой плазме в течение >120 мин.
D <sub>2</sub>	99%	98%	91,7%	90,7%	97%
HD	≤0,01%	≤0,01%	3%	2,7%	1%
H <sub>2</sub>	≤0,001%	≤0,001%	1,2%	1,3%	0,6%
D <sub>2</sub> O	≤0,001%	≤0,001%	1,2%	2,0%	0,3%
HDO	≤0,001%	≤0,01%	2,0%	2,3%	0,9%
H <sub>2</sub> O	<0,3%	≤0,3%	0,9%	1,0%	≤0,5%
O <sub>2</sub>	<0,001%	2%	≤0,1%	≤0,1%	≤0,1%
<b>Относительные концентрации атомов H, D и O</b>					
Total O	0,3%	2.14%	2.01%	2.59%	0,8%
Total H	0,003%	0,003%	4,5%	4,6%	2%
Total D	99%	97%	94%	93%	97%

Таблица 2. Общее количество захваченных частиц в зависимости от воздействия на образец.

Десорбция ( $\times 10^{19}$ мол/м <sup>2</sup> )	Экспозиция в дейтерий-газе, 40 мин.	Экспозиция в рабочем газе 40 мин.	Облучение атомами	Облучение электронами	Облучение в плазме под плавающим потенциалом	Облучение в плазме с примесью кислорода ионами энергии 100 эВ/ат	Облучение в дейтериевой плазме 20 мин	Облучение в дейтериевой плазме 100 мин
	1	2	3	4	5	6	7	8
H <sub>2</sub>	0,8	3,4	8,4	10	6,5	6,9	5,5	7,1
HD	0,05	0,02	5,0	3,8	3,6	4,2	6,4	11
D <sub>2</sub>	0,01	0,01	1,9	2,9	9,0	6,7	9,0	26
H <sub>2</sub> O	1	1	2,8	3,5	1,4	2,3	1,0	2,0
HDO	0,1	0,8	3,1	4,0	6,0	4,5	2,6	4,1
D <sub>2</sub> O	0,003	0,03	0,47	0,57	1,0	1,2	0,57	1,1
Total H	3,8	9,6	31	35	21	27	22	33
Total D	0,18	0,9	12	15	30	25	28	70
Total O	1,1	1,8	6,4	8,0	8,4	8,0	4,2	7,2

Экспонирование образцов в рабочем газе (D<sub>2</sub> +2% O<sub>2</sub>) привело к увеличению захвата водорода и кислорода. Появление в рабочем газе атомов дейтерия привело к уменьшению концентрации молекулярного кислорода примерно в пять раз, уменьшению количества дейтерия и увеличению концентрации водородосодержащих молекул H<sub>2</sub>, HD, H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, HDO (Таблица 1, столбец 2). Видно, что концентрации этих молекул в газе близки. Это

свидетельствует о том, что перечисленные выше молекулы формировались не в газе, где концентрация дейтерия превышает концентрацию водорода почти в 100 раз, а на поверхности вакуумной камеры. Причём в условиях наших экспериментов дейтерий из газовой среды (по-видимому, атомы дейтерия) и атомы водорода, поступающие из объёма стали, примерно в равных долях участвовали в формировании молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$ .

Зная концентрацию водородосодержащих молекул в вакуумной камере, скорость откачки вакуумной камеры (20 л/сек) и площадь поверхности вакуумной камеры ( $0,2\text{м}^2$ ) получим среднюю за время эксперимента скорость выделения водорода из нержавеющей стали вакуумной камеры  $dN/dt = 2,0 \times 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>с. То есть, за 40 мин эксперимента из нержавеющей стали выделилось  $4,8 \times 10^{17}$  ат/см<sup>2</sup>.

В то же время, предполагая, что убыль дейтерия объясняется его захватом в вакуумную стенку, получим для скорости захвата величину  $dN/dt = 4,0 \times 10^{17}$  ат/см<sup>2</sup>с. Видно, что скорость захвата дейтерия в вакуумную стенку была выше, чем скорость удаления водорода, то есть при облучении поверхности атомами дейтерия происходило насыщение нержавеющей стали атомами изотопов водорода.

Захват кислорода в образец отожжённой нержавеющей стали, выдерживаемой в рабочем газе, был существенно выше, чем при выдержке в дейтерии (Таблица 2, столбец 1 и 2). Этот результат, по-видимому, являлся следствием более чем десятикратного превышения концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  в газе по отношению к молекулам  $\text{HDO}$ .

Интересно отметить, что, в целом, захват изотопов водорода в отожжённую нержавеющую сталь при появлении атомов дейтерия в газе увеличился в четыре раза и примерно во столько же увеличился захват кислорода, свидетельствуя о наличии определённой связи между процессами захвата обоих газов.

Результаты этой главы позволяют сделать определённые выводы о закономерностях захвата водорода и кислорода в нержавеющую сталь, экспонируемую в дейтерии, в смеси дейтерий-кислород ( $\text{D}_2 + 2\% \text{O}_2$ ) и при появлении в газе атомов дейтерия.

Внедрение и захват дейтерия в стенку вакуумной камеры способствует ускорению выделения из неё водорода и увеличению его концентрации в газе.

Атомы дейтерия, появляющиеся в смеси  $D_2+2\% O_2$ , активируют реакцию кислорода с атомами изотопов водорода, сорбированными на поверхности нержавеющей стали, в результате чего большая часть молекулярного кислорода соединяется с атомами водорода и дейтерия, образуя молекулы  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $HDO$ . Высказано предположение о цепном характере этих процессов.

Захват атомов изотопов водорода в нержавеющую сталь во всех случаях преимущественно происходит из сорбированных на поверхности молекул «вод» ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $HDO$ ), причём атомов водорода захватывается больше атомов дейтерия.

В четвёртой главе изложены результаты исследования захвата и удержания газов нержавеющей сталью облучаемой плазмой, зажигаемой в водороде с примесью кислорода. Первая серия экспериментов, каждый длительностью 40 минут, проводилась в плазме, зажигаемой в рабочем газе ( $D_2+2\% O_2$ ). Исследовался газообмен плазмы с вакуумной стенкой, находящейся под плавающим потенциалом (-24 В относительно плазмы). Измерялся захват газов в отожжённые образцы, облучаемые под потенциалом +10 В относительно плазмы (облучение электронами и нейтральными атомами), под плавающим потенциалом (облучение электронами, ионами и нейтральными атомами), под потенциалом -200 В относительно плазмы (облучение ионами и нейтральными атомами; доза облучения ионами  $5 \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup>). Во второй серии экспериментов был изучен характер захвата газов в отожжённую нержавеющую сталь при различных энергиях облучающих ионов плазмы.

Включение плазмы привело к увеличению доли кислорода, ассоциированного в молекулы  $H_2O$ ,  $D_2O$ ,  $HDO$ , практически, до 100%. В наибольшей степени (на 60%) увеличилась концентрация молекул  $D_2O$ , что явилось следствием возросшего потока ионов и атомов дейтерия на поверхность.

В образец захватилось больше дейтерия, чем водорода, что, вероятнее всего, является прямым следствием внедрения преобладающих в плазме ионов дейтерия.

Захват изотопов водорода в отожжённые образцы в плазме во всех вариантах облучения был большим, чем при облучении атомами (Таблица 2, столбцы 4-6) и увеличивался в ряду электроны – плавающий потенциал – ионы. При облучении электронами отмечался максимальный захват водорода. Облучение ионами (образцы под

плавающим потенциалом, или отрицательно заряженные относительно плазмы), напротив, приводило к увеличению захвата дейтерия и уменьшению захвата водорода, что, очевидно, являлось следствием взаимодействия ионов дейтерия с поверхностью. Захват кислорода также увеличивался примерно на 20-25% при всех вариантах облучения в плазме.

С целью изучения возможности насыщения захвата кислорода была сделана серия экспериментов по облучению образца ионами с энергией 100 эВ/ат с варьируемой дозой облучения  $(2,5-15) \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup>. Полученная зависимость представлена на рисунке 3. Видно, что после дозы облучения  $7,5 \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup> захват кислорода сохраняется на одном уровне и составляет около  $9 \times 10^{19}$  ат/м<sup>2</sup>. Насыщение захвата можно объяснить тем, что скорость проникновения кислорода в глубину стали, уменьшающаяся с увеличением толщины уже насыщенного кислородом слоя, при достижении этой дозы облучения сравнивается

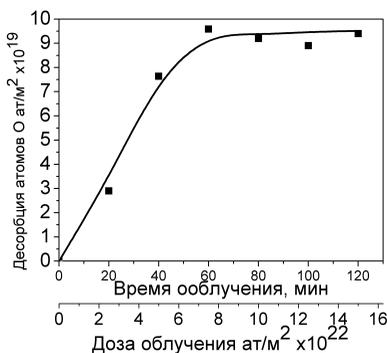


Рис. 3 Зависимость захвата кислорода от дозы облучения в плазме на смеси D2+2%O2 и энергии ионов 100 эВ/ат.

со скоростью удаления ранее внедрённого кислорода в процессе распыления ионами поверхностного слоя

Была проведена серия экспериментов для выяснения зависимости захвата водорода от концентрации кислорода в рабочем газе. Результаты приведены на рисунке 4. Было показано, что захват ионов дейтерия с энергией 20 эВ/ат резко падает уже при концентрации кислорода равной 0,1% и затем проходит через максимум при концентрации  $\approx 2\%$ . В то же время захват ионов дейтерия с

энергией 500 эВ/ат монотонно спадает в области концентраций кислорода (0-5%). Стоит отметить, что наибольший захват водорода наблюдался при значении концентрации кислорода 0,5%. Возможно, именно при этом значении концентрации наилучшим образом идут

процессы, описанные в третьей главе, связанные с образованием атомарного водорода на поверхности.

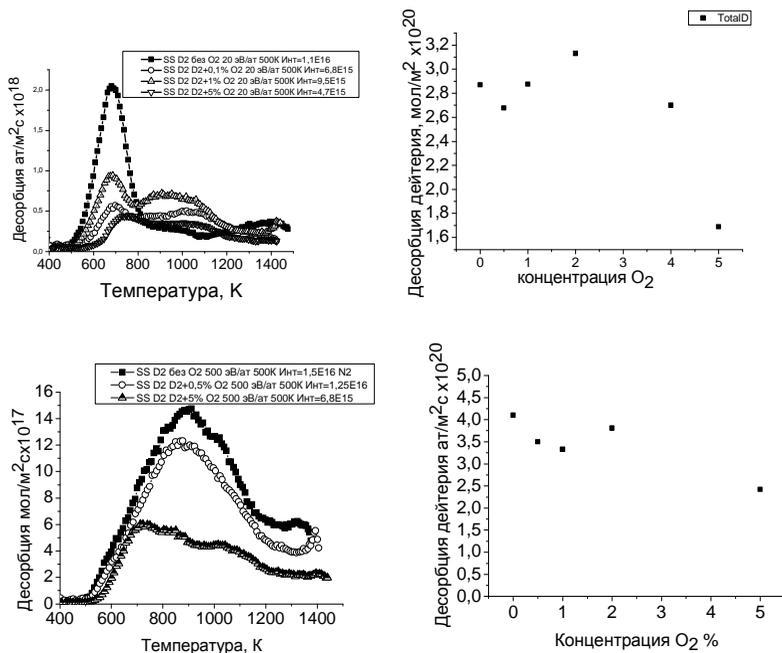


Рис. 4 Количество захваченного дейтерия при облучении в плазме ионами с энергией 20 эВ/ат и разных значениях концентрации кислорода в рабочем газе

В пятой главе описываются эксперименты, поставленные с целью разработки методики удаления кислорода из облученной в дейтериевой плазме с примесью кислорода нержавеющей стали, при помощи её облучения в дейтериевом или гелиевом низковольтном разряде.

Все эксперименты в данной главе выполнялись следующим образом: образец отжигался 5 минут в вакууме при температуре 1450К. Затем образец облучался ионами в плазме на смеси газов  $D_2+2\%O_2$  дозой  $5 \times 10^{22}$  ат/м². Как было показано в четвертой главе, при такой дозе облучения происходит насыщение захвата кислорода. В разных сериях экспериментов энергия ионов составляла 100 или 400 эВ/ат.

Затем разряд выключался, и перекрывалась подача рабочего газа. После установления квазистационарного состава остаточного газа начиналось облучение образца в плазме дейтерия либо гелия. Доза облучения варьировалась от  $0,5 \times 10^{22}$  до  $25 \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup>. После облучения образец перемещался в камеру ТДС анализа, где происходило измерение количества выделившегося из него газов.

Обработка результатов серии подобных измерений позволила определить количество кислорода, сохранившегося в образце в зависимости от времени облучения (дозы облучения или от толщины удаленного в процессе облучения поверхностного слоя).

В разных сериях экспериментов варьировалась энергия ионов при облучении, температура образца, давление остаточного газа. Все полученные зависимости имеют схожий характер. Зависимость для ионов дейтерия с энергией 100 эВ/ат приведена на рисунке 5.

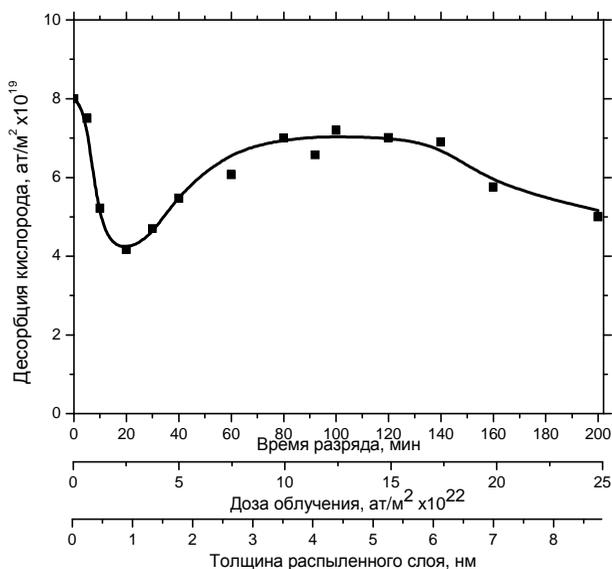


Рис. 5 Зависимость количества кислорода от длительности облучения (дозы облучения, толщины распыленного слоя) в дейтериевом разряде с энергией ионов 100 эВ/ат.

В начале облучения заметен резкий спад количества кислорода в образце. При дозе облучения  $2,5 \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup> наблюдается минимум захвата кислорода.

При дальнейшем облучении образца в дейтериевой плазме количество кислорода в образце возрастает и достигает своего максимума при дозах  $(10-15) \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup>. Единственным источником захвата кислорода на этом этапе облучения служила вода, содержащаяся в остаточном газе.

Параллельно с этими измерениями с помощью вторично-ионного масс-спектрометра с нейтральным первичным пучком (Ag) проводились измерения эмиссии ионов хрома, железа и никеля с облучённых в  $(D_2+2\%O_2)$  плазме образцов после распыления поверхностных слоёв различных толщин. Сигнал атомов железа в поверхностном слое был примерно в 5 раз меньше чем атомов хрома, что говорит о преимущественном окислении именно хрома. Окисления атомов никеля вообще не было замечено. Зависимости сигнала ионов хрома от глубины распыления для времен облучения в дейтериевой плазме 0, 20 и 80 минут представлены на рис. 6.

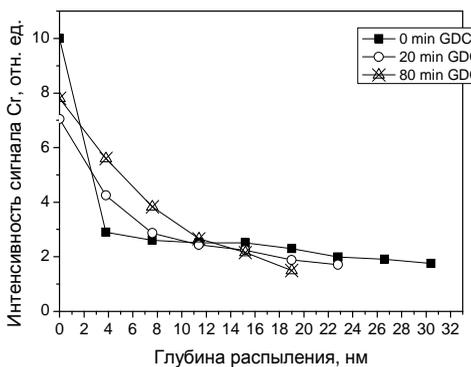


Рисунок 6. Изменение профиля сигнала хрома в зависимости от времени облучения в дейтериевой плазме.

Увеличение эмиссии ионов хрома с приповерхностных слоёв образца могло быть результатом увеличения его концентрации в этих слоях в результате отмечавшейся выше сегрегации хрома, и следствием повышенной степени его окисления в этих слоях. Как отмечалось в работе [6] повышение концентрации хрома в поверхностных слоях нержавеющей стали не превышает 25%.

Поэтому на основании зависимостей рис. 6 можно говорить не только о повышении концентрации хрома, но и о повышенной степени его окисления в поверхностных слоях в результате облучения в

водородосодержащей плазме. Расчет по программе SCATTER [7] показывает, что толщина окисленного слоя совпадает с глубиной внедрения ионов дейтерия с энергией 100 эВ.

Сопоставление зависимостей рис 5. и рис. 6 позволяет сделать следующий вывод о закономерностях проникновения и захвата кислорода в нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме с примесью кислорода и характере и возможностях его удаления при последующем облучении в дейтериевой плазме. Облучение в плазме приводит к насыщению кислородом поверхностного насыщенного слоя, который выступает в роли диффузионного барьера, препятствуя проникновению кислорода в глубину стали. Толщина этого слоя в описываемых условиях составляла примерно 4 нм (рис. 6) и, судя по рис. 5, можно полагать, что он содержал примерно половину количества кислорода, удерживаемого в стали после облучения в ( $D_2+2\%O_2$ ) плазме. В этом случае концентрация кислорода в таком слое составляла 40-60%. Однако можно заключить, что эффективными барьерными свойствами обладала лишь его поверхностная, наиболее сильно окислированная часть, толщиной  $\approx 1$  нм. По мере её распыления (рис. 5) постепенно увеличивалось проникновение и накопление кислорода в стали в толще образца. Поэтому будет правомерным допустить, что при существовании поверхностного барьерного слоя часть прошедшего сквозь него кислорода была существенно меньшей.

Источником кислорода, захватываемого в образец, при продолжении облучения после распыления поверхностного барьерного слоя мог быть, как отмечалось в предыдущей главе, кислород, содержащийся в молекулах воды, основного компонента остаточного газа. Увеличение захвата в образец после удаления барьерного слоя можно объяснить следующим образом. Формирование насыщенного кислородом поверхностного слоя происходило за счёт сегрегации хрома на поверхности и соответствующего уменьшения его концентрации в глубже расположенных слоях [6]. Поэтому образование достаточно плотного барьерного слоя в этих слоях не происходило. Можно полагать, что толщина обеднённого хромом слоя составляла 4-5 нм, и после его распыления количество захваченного кислорода опять начинает уменьшаться. Рис 6. (кривая, соответствующая 80 минутам распыления в дейтериевой плазме) свидетельствует, что это

происходит благодаря формированию нового барьерного слоя, хотя его толщина оказывается больше, а степень его окисленности меньше, чем аналогичного поверхностного слоя.

В экспериментах с использованием энергии ионов 400 эВ/ат наблюдается аналогичная картина, при этом толщина слоя, насыщенного кислородом, составляла уже около 5 нм, что также соответствует глубине внедрения 400 эВ ионов кислорода.

Видно, что при больших временах облучения профиль сигнала хрома становится более пологим (рис. 6), что говорит об окислении все более глубоких слоев. Вероятно потока атомов кислорода, попадающих в образец при его облучении в дейтериевой плазме, недостаточно для образования плотного оксидного слоя, и в таком случае оказывается возможной диффузия атомов кислорода в толщу образца.

При повышении температуры образца во время облучения дейтерием общая зависимость количества кислорода от времени облучения остается той же. Уровень минимума захвата кислорода понижается и расширяется. Уровень максимума захвата увеличивается.

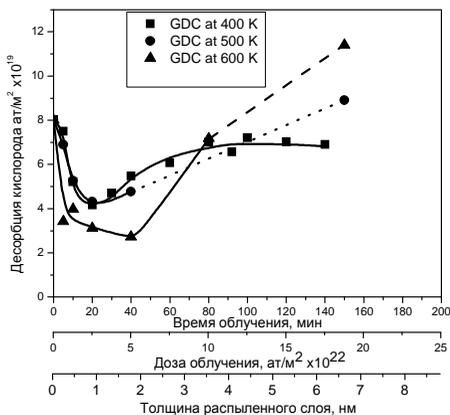


Рис. 7. Зависимость количества кислорода в образце от времени облучения в дейтериевой плазме при разных температурах образца

Полученные зависимости представлены на рисунке 7.

Снижение уровня минимума захвата можно объяснить более интенсивным удалением кислорода при повышенной температуре, а подъем уровня максимума захвата объясняется ускорением диффузии при повышении температуры.

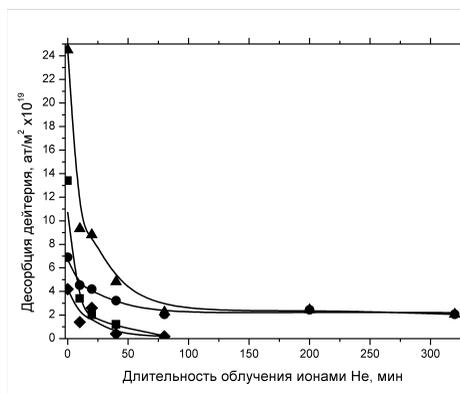


Рисунок 8. Общее количество дейтерия в образце в зависимости от времени облучения в гелиевой плазме..

- – дейтерий в молекулярном виде
- ◆ – дейтерий в составе молекул HD
- – дейтерий в составе молекул HDO и D<sub>2</sub>O
- ▲ – суммарное количество дейтерия

Изучение аналогичной зависимости при облучении образца ионами гелия затрудняется интерпретацией ТДС спектров четвертой атомной массы. Используемый в работе квадрупольный масс-спектрометр не позволяет разрешить массы дейтерия и гелия, поэтому было решено провести серию дополнительных экспериментов по выделению из ТДС спектра четвертой массы сигнала дейтерия.

Было проведено две серии экспериментов: в одной образец сначала облучался в плазме на смеси  $\text{H}_2 + 2\% \text{O}_2$  и затем распылялся гелием, в другой образец облучался в плазме на смеси  $\text{D}_2 + 2\% \text{O}_2$  и также распылялся далее гелием. Доза облучения в плазме с примесью кислорода была выбрана та же, что и в предыдущих экспериментах, и составляла  $5 \times 10^{22}$  ат/м<sup>2</sup>. Вычитая сигнал четвертой массы образцов первой и второй серии можно получить расчетный сигнал дейтерия. После проведения серии таких экспериментов для разных доз облучения ионами гелия была получена зависимость количества кислорода, дейтерия и гелия в образце от времени облучения. Выяснилось, что количество дейтерия в образце не падает до нуля, а выходит на стационарный уровень, который обеспечивается постоянным захватом молекул HDO и D<sub>2</sub>O из остаточного газа. Вычтя

Как было показано ранее, захват кислорода при больших временах облучения обеспечивается сорбированным на поверхности слоем молекул воды. Очевидно, что при большом давлении остаточного газа захват кислорода должен быть больше. Это предположение было подтверждено экспериментально. При изменении давления остаточного газа с  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-5}$  торр захват кислорода вырос примерно на 40% как в точке минимума захвата, так и при длительном облучении.

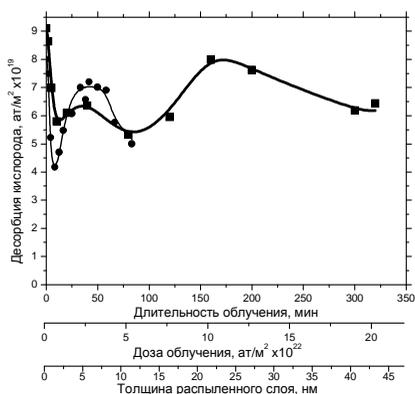


Рис. 9 Зависимость суммарной десорбции атомов кислорода от длительности облучения (дозы облучения, толщины распыленного слоя) в гелиевом разряде с энергией ионов 100 эВ/ат.

кислорода ионами дейтерия, так и ионами гелия. Далее на зависимости для удаления кислорода ионами гелия наблюдается еще один максимум, однако проверить его существование при использовании ионов гелия не представляется возможным, так как при текущих параметрах облучения распыление слоя такой толщины ионами гелия было бы слишком долгим.

В заключении описаны основные выводы работы.

Создана установка «Многофункциональный исследовательский комплекс масс-спектрометрического анализа», конструктивное решение и узлы которой позволяют проводить ряд уникальных экспериментов по исследованию взаимодействия газов, атомных и ионных потоков и плазмы с поверхностью твёрдых тел.

Проведены измерения захвата кислорода и изотопов водорода в нержавеющую сталь при ее экспозиции в дейтерии с примесью кислорода, облучению атомами, ионами и электронами плазмы.

этот уровень из количества дейтерия в образце была построена зависимость количества дейтерия в образце от времени облучения ионами гелия (рисунок 8).

Зависимость захвата кислорода, аналогичная полученной в третьей главе (рис.1) представлена на рисунке 9. На графике также приведена зависимость, представленная на рисунке 2. Соблюден общий масштаб по толщине распыленного слоя. Видно, что минимум и максимум обеих зависимостей совпадают, что говорит об одном характере процессов, как при удалении

Обнаружено, что при облучении поверхности нержавеющей стали атомами, ионами или электронами плазмы на смеси дейтерия с кислородом происходят следующие процессы: ассоциация кислорода с сорбированными атомами и молекулами водорода и образование молекул воды, покидающих поверхность; проникновение и захват атомов водорода и кислорода в нержавеющую сталь по потенциальному механизму, то есть благодаря энергии неупругих взаимодействий атомов и ионов с поверхностью.

Измерены зависимости захвата кислорода в нержавеющую сталь от дозы облучения, энергии облучающих ионов, концентрации кислорода в рабочем газе. Полученные зависимости позволили сделать выводы о характере захвата и удаления кислорода из нержавеющей стали:

- Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь при облучении в водородной плазме с примесью кислорода происходит на глубину торможения ионов водорода.
- Проникновение и захват кислорода в нержавеющую сталь сопровождается оксидированием обогащенного хромом поверхностного слоя, приобретающего барьерные свойства и препятствующего проникновению кислорода в глубину нержавеющей стали, при этом его толщина примерно равна глубине внедрения ионов водорода.
- При распылении барьерного слоя при  $T \leq 400$  К для его разрушения достаточно распылить поверхность на глубину, сравнимую с толщиной оксидированного поверхностного слоя, при этом становится возможной проникновение кислорода остаточного газа в глубину нержавеющей стали.
- При распылении при большей температуре ( $\approx 600$  К) для разрушения барьерных свойств поверхности требуется удаление более толстого слоя. С учетом полученных закономерностей разработаны рекомендации к процедуре удаления кислорода из нержавеющей стали.

### Список использованной литературы

- [1] Tatsuya Suzuki Трю, Yukiko Sawado, Yasuhiko Fujii, Surface & Coatings Technology, 2005. - 200 - pp. 284–287
- [2] A. Tankut, K.E. Miller, G.C. Vlases, Journal of Nuclear Materials, 2010 – 405 - pp. 50-58
- [3] Alenka Vesel, Miran Mozetic, Anton Zalar, Applied Surface Science 2002 - 200 - pp. 94-103
- [4] Tai-Hee Kanga, Kyuwook Ihma, Chan-Cuk Hwang et al., Applied Surface Science, 2003 - 212-213 - pp. 630-635
- [5] Y. Yamauchi, Y. Hirohata, T. Hino, Journal of Nuclear Materials 2007 - 363–365 - pp. 984–988
- [6] R.Shubert. J. Vac. Sci. Technol. , 1974 - 11 - p. 903
- [7] Koborov N.N., Kuzovlev A.I., Kurnaev V.A., Remizovich V.S., Trifonov N.N., Nucl. Instr. and Meth., 1977 - vol. B.129 - p. 5

### Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Осаждение двухкомпонентных металлических слоев в плазме при высоких температурах, Беграмбеков Л.Б., Гордеев А.А., Садовский Я.А., Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 5, Май 2008, С. 109-112
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. 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.
4. Glow discharge cleaning of carbon fiber composite and stainless steel, A. Airapetov, L. Begrambekov, S. Brémond, D. Douai, A. Kuzmin, Ya. Sadovsky, P. Shigin, S. Vergasov, Journal of Nuclear Materials, 2011 - 415 - pp. 1042-1045