

УДК 621.039.634

ИЗМЕРЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА – МАТЕРИАЛА ПЕРВОЙ СТЕНКИ ТОКАМАКА T-15МД

© 2023 г. Л. Б. Беграббеков^а, Н. А. Пунтаков^а, *, А. А. Айрапетов^а, А. В. Грунин^а, С. С. Довганюк^а, А. М. Захаров^а, Н. О. Саввин^а, С. А. Грашин^б, И. И. Архипов^с

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, 119071 Россия

*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk

Поступила в редакцию 26.11.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 18.01.2023 г.

В работе изучены характеристики мелкозернистого графита, который будет использован в качестве материала контактирующих с плазмой элементов Токамака T-15МД. Измерены плотность и пористость, температуропроводность и теплопроводность, размеры кристаллических зерен и количество примесей в графите. Результаты измерений сравнивали с соответствующими характеристиками образцов графита МПГ-6, МПГ-7 и МПГ-8. Определены характер удержания изотопов водорода и метана в графите и условия их десорбции в зависимости от температуры предварительного отжига, его продолжительности, времени выдержки отожженных образцов в атмосферном газе при нормальных условиях. Рассмотрено также влияние облучения ионами дейтерия различных энергий на закономерности захвата и десорбции водорода. Во всех случаях обращали внимание на влияние экспериментальных условий на удержание и десорбцию водорода, оставшегося в графите со времени его производства и захваченного при пребывании в атмосфере. На основе полученных данных и с учетом ожидаемых условий в камере Токамака T-15МД выявлены оптимальные условия отжига графита, поступающего от производителя, и определяются температуры контактирующих с плазмой элементов токамака, способствующих удалению водорода из графитовой облицовки.

Ключевые слова: T-15МД, параметры графита, температура захвата водорода, отжиг графита, теплопроводность, температуропроводность, примеси, пористость, поверхности, размер кристаллических зерен, десорбция метана, десорбция водорода.

DOI: 10.31857/S1028096023080058, **EDN:** OBXOKF

ВВЕДЕНИЕ

Графит и другие углеродосодержащие материалы (например, углеродные композиты) используют для изготовления компонентов первой стенки как в современных термоядерных установках (например, в Токамаке T-15МД), так и в перспективных установках реакторного масштаба (например, ДЕМО-ТИН) [1]. Для проектирования гибридного реактора наподобие ДЕМО-ТИН, требуется исследование взаимодействия горячей плазмы с внутренними элементами вакуумными камерами токамака. Так, в Токамаке T-15МД планируются [1] проводить исследования взаимодействия плазмы с материалами первой стенки и дивертора, в том числе с компонентами защитной облицовки из графита.

По проекту внутренняя стенка вакуумной камеры Токамака T-15МД должна быть защищена графитовыми пластинами в местах повышенных

тепловых нагрузок: зоны выхода нагревных пучков нейтралов, пучков ускоренных электронов, турбулентных потоков плазмы [2]. В такой конфигурации T-15МД должен работать на этапе пуска и этапе получения устойчивых разрядов с заданными параметрами. В Токамаках T-10, JT-60U, TEXTOR, JET, AUG, DIII-D, Tore Supra, стеллараторе LHD и других термоядерных установках [3–9] наблюдали интенсивную эрозию поверхности контактирующих с плазмой внутрикамерных компонентов из графита, их растрескивание и даже разрушение [10, 11].

Для продления рабочего цикла T-15МД (интервала времени между заменами внутрикамерных элементов) необходимо, чтобы графит, используемый для изготовления защитных пластин стенки и дивертора, обладал высокой стойкостью к циклическим тепловым нагрузкам и высокой эрозионной стойкостью к потокам частиц плазмы. Кроме этого, высокая стойкость графита

снижает потоки примесей в плазму, уменьшая тем самым, радиационные потери энергии. Также важной характеристикой является сорбционная способность графита, определяемая, в основном, его пористостью. Низкая сорбционная способность позволяет предотвратить накопление и последующее неконтролируемое выделение рабочего газа и примесей в защитных элементах первой стенки, что влияет на рециклинг и сорбцию дейтерия и трития, т.е. на безопасность работы термоядерного реактора.

Пластины для облицовки внутренней стенки вакуумной камеры Токамака Т-15МД были изготовлены из графита марки SIGRAFINE R6510P100D01 производства фирмы SGL Carbon. Общее количество пластин — 4200 шт. В технических паспортах изделий были указаны лишь несколько общих технических характеристик графита (плотность, электропроводность, теплопроводность, КТР), не позволяющих надежно предсказывать поведение защитных пластин при работе на Токамаке Т-15МД. Отсутствовали сведения о технологии изготовления этого графита и процедурах его термической обработки (отжига) после изготовления. Необходимо было провести исследование ряда характеристик графита, используемого для изготовления пластин защитной облицовки Т-15МД: плотность, размер кристаллических зерен, пористость, температуропроводность, теплопроводность, количество примесей, удержание водорода. Определение характеристик позволит предсказывать поведение защитных пластин при работе на Токамаке Т-15МД, а также важно для принятия решений по выбору конструкции первой стенки в термоядерных установках следующего поколения, планируемых [12] к сооружению в России (ТИН, ДЕМО).

Некоторые характеристики графита SIGRAF/ГТ-15 сравнивали с хорошо изученными свойствами графита марок МПГ-7 и МПГ-8, успешно использованных в качестве контактирующих с плазмой материалов термоядерных установок [13–15].

ЛАБОРАТОРНЫЕ УСТАНОВКИ И УСТРОЙСТВА, ИСПОЛЬЗОВАВШИЕСЯ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ ГРАФИТА SIGRAF/ГТ-15

Измерения температуропроводности графита проводили на установке LFA-427 фирмы Netzsch [16] методом лазерной вспышки. В лазерной системе установки генерировался лазерный импульс, который затем направлялся на образец через оптическую систему. Термопара, находившаяся рядом с образцом, измеряла его абсолютную температуру (от комнатной до 1900 К, что являлось максимальной рабочей температурой установки). С помощью азотохлаждаемого ИК-детек-

тора в реальном времени регистрировали изменение температуры обратной стороны образца (не подвергаемой облучению лазером) через равные временные интервалы после импульса. На основе данных, записанных с детектора, построена временная зависимость уменьшения температуры образца и рассчитана температуропроводность материала. Результаты этих измерений использовали для расчета теплопроводности испытуемого материала.

Для определения плотности графита были использованы весы OHAUS Discovery DV215CD с погрешностью измерения до 5×10^{-6} г.

Исследования поверхности образцов до и после их облучения проводили на растровом электронном микроскопе TESCAN Vega 3. Элементный состав измерялся энергодисперсионным рентгеновским анализатором INCA-xAct (Oxford Instruments).

Эксперименты по определению оптимальных режимов термического обезгаживания графита проводили на установке “СОНАТА” [17]. Установка позволяет облучать образцы ионами плазмы, напылять на подложку одно- и многокомпонентные покрытия, а также измерять количество захваченного газа методом термодесорбционной спектроскопии (ТДС) без выноса образца на атмосферу между выполняемыми операциями. Давление остаточного газа во время экспериментов составляло менее 1×10^{-5} Па.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение плотности и пористости графита

Для того чтобы измерить плотность графита SIGRAF/ГТ-15, из тестовой плитки, полученной от производителя, были вырезаны несколько цилиндрических образцов диаметром 10 мм и высотой 2.6–2.9 мм, (образцы номерами 1–6) и один параллелепипед размером $20 \times 62 \times 31$ мм (образец номер 7). Цилиндрические образцы вырезали перпендикулярно относительно друг друга по 2 в каждом направлении (1 и 2, 3 и 4, 5 и 6) для проверки изотропии материала. Образец номер 7 вырезали в произвольно.

Образцы взвешивали, определяли их размеры и рассчитывали их плотность. Точность определения плотности составляла 3%. Полученные значения плотности для образцов графита SIGRAF/ГТ-15 представлены в табл. 1.

Для расчета пористости графита SIGRAF/ГТ-15 использовали следующую формулу:

$$\varphi = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

где ρ — измеренная плотность материала; ρ_0 — идеальная плотность графита, равная 2.265 г/см³

Таблица 1. Результаты измерения плотности образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
Плотность, г/см ³	1.81 ± 0.05	1.81 ± 0.05	1.82 ± 0.05	1.82 ± 0.05	1.77 ± 0.05	1.76 ± 0.05	1.84 ± 0.02

[18]. При значении средней плотности графита SIGRAF/ГТ-15 по результатам измерений в 1.80 ± 0.05 г/см³ его пористость составила $\approx 20.4\%$. Эта величина практически идентична пористости графита МПГ-7, чья плотность по ГОСТ 26132-84 составляет ≥ 1.8 г/см³, а пористость, рассчитанная по формуле (1), $\approx 20.5\%$.

Определение температуропроводности и теплопроводности графита

Одновременно проводили измерения температуропроводности и теплопроводности образцов графита SIGRAF/ГТ-15 (1–6) и МПГ-7. Аналогичные по форме и размеру образцы графита МПГ-7 вырезали произвольно, так как известно, что данный вид графита изотропен [19].

Подготовленные образцы нагревали в установке LFA-427 при стандартных условиях для данного прибора (лазерный импульс с энергией 40 Дж и продолжительностью вспышки от 0.3 до 1.2 с) [20]. С обратной стороны образца относительно нагреваемой регистрировали зависимость изменения температуры от времени от начала эксперимента. Измерения проводились при комнатной температуре, на каждом образце эксперимент проводился по три раза.

Измерения показали, что по всем трем направлениям средние величины температуропроводности графита SIGRAF/ГТ-15 совпадают с точностью, не превышающей предел погрешности абсолютного значения в 4%, свидетельствуя об изотропности графита, и составляют 90 ± 3 мм²/с. Температуропроводность МПГ-7, по результатам измерений, оказалась более высокой, равной 105 ± 4 мм²/с.

Для определения теплопроводности проводился расчет по формуле [21]:

$$\lambda = arC_p, \quad (2)$$

где λ — теплопроводность, измеренная в Вт/(м · К); a — температуропроводность (мм²/с); ρ — плотность (кг/м³); C_p — удельная теплоемкость (Дж/(г · К)). Известно, что теплоемкость графита слабо зависит от его марки [21–24] и составляет 0.714 Дж/(г · К) при комнатной температуре [25].

Зависимость теплоемкости от температуры можно описать аппроксимационной формулой и вычислить с точностью 0.7% [21]:

$$C_p(T) = 0.636 + 3.09 \times 10^{-3}T - 3.724 \times 10^{-6}T^2 + 2.609 \times 10^{-9}T^3 - 6.92 \times 10^{-13}T^4. \quad (3)$$

Здесь $C_p(T)$ — теплоемкость, зависящая от температуры, измеряемая в Дж/(г · К), T — температура в градусах Цельсия. На основании измеренной температуропроводности, плотности и данных о теплоемкости рассчитано значение теплопроводности для образцов SIGRAF/ГТ-15 и МПГ-7. Теплопроводность SIGRAF/ГТ-15 составила 118 ± 6 Вт/(м · К) для всех испытываемых образцов, что незначительно отличается от табличного значения (110 Вт/(м · К) [26]. Полученное значение для МПГ-7 — 133 ± 8 Вт/(м · К). Это соответствует величине теплопроводности графита МПГ-6, полученной в работе [19], а теплопроводность графитов марки МПГ, согласно [22], приблизительно одинакова.

Кристаллические зерна графита SIGRAF/ГТ-15. Поры и примесь в графите

Из цельного куска графита SIGRAF/ГТ-15 вырезали образец произвольной формы и размера (образец 8) и отломили край. Поверхность слома проанализировали с помощью растрового электронного микроскопа и методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Аналогичным способом подготовили образец графита МПГ-8 для сравнительного анализа. Для увеличения точности измерений и минимизации шума время получения спектра ЭДС было выбрано равным 30 мин.

ЭДС-анализ не выявил в графите примесей, концентрация которых превышала бы погрешность измерения (0.05 вес. %). Кроме углерода, на поверхности слома было обнаружено лишь незначительное количество кислорода (2.60 вес. %), появившегося в результате взаимодействия образца с воздухом. Следует отметить, что доля примесей в графите МПГ-8, согласно работе [23], составляет $(2.9–8.0) \times 10^{-3}$ вес. %.

Изображения поверхности слома графитов SIGRAF/ГТ-15 и МПГ-8, представленные на рис. 1, позволяют получить представление о морфологии образцов графита. Сравнительные данные, полученные в результате анализа поверхности и слома образцов, представлены в табл. 2.

Размеры большинства кристаллических зерен графита SIGRAF/ГТ-15 на изученном сломае находятся в пределах 5–60 мкм. Большая часть зерен имеет размеры меньше 40 мкм. Поверхность слома покрыта округлыми порами со средним размером (диаметром) 10 мкм. В отдельных случаях размер пор достигала 20 мкм. Поры различ-

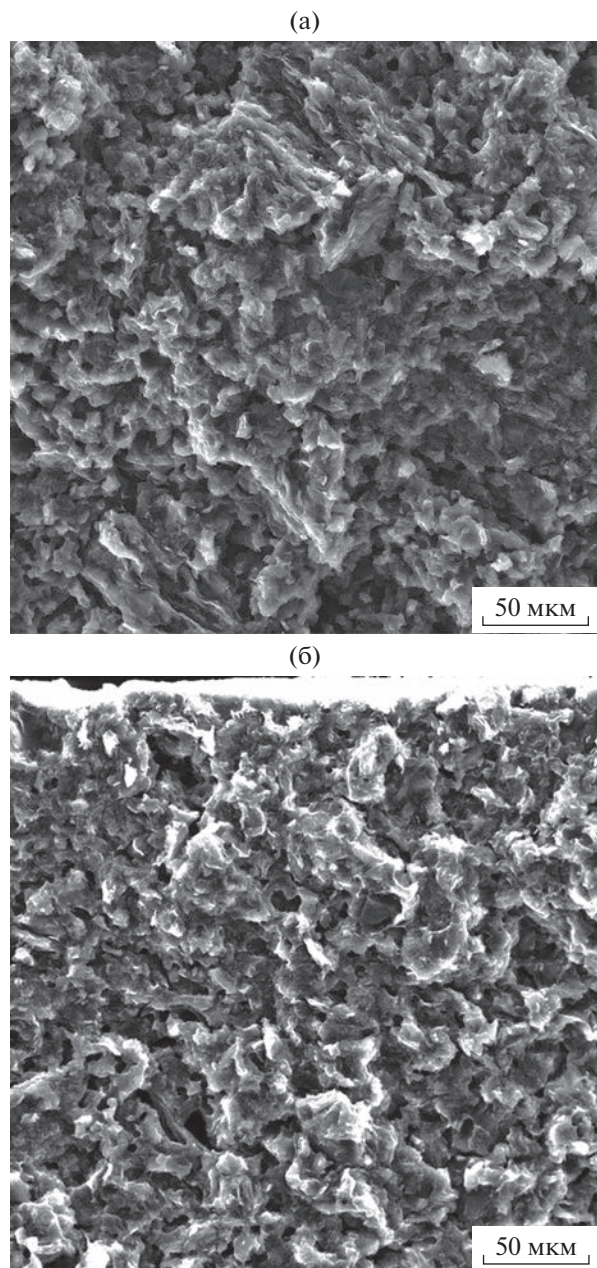


Рис. 1. Изображения поперечных сломов образцов графита МПГ-8 (а); SIGRAF/ГТ-15МД (б).

ных размеров распределены на поверхности слома равномерно, в среднем по 10–15 пор на область размером 50×50 мкм². Поверхность некоторых зерен покрыта хлопьями, образовавшимися, по-видимому, в результате частичного разрушения кристалла и отслаивания нескольких графеновых плоскостей.

На поверхности слома образца графита МПГ-8 размер большинства кристаллических зерен находится в пределах 30–90 мкм, большая часть зерен имеет размер около 40 мкм. Как и в случае с

графитом SIGRAF/ГТ-15, средний диаметр пор, покрывающих поверхность слома, составляет около 10 мкм. В отдельных случаях длина пор в одном из направлений достигала 30 мкм. Расположение пор на поверхности слома неравномерное, в крупных зернах они отсутствуют. Поверхность слома вокруг крупных зерен покрыта большим количеством мелких пор (в среднем 15–20 штук на область размером 50×50 мкм). На поверхности кристаллических зерен отдельных отслоившихся хлопьев не наблюдали.

Исследование закономерностей удержания и десорбции водорода из графита SIGRAF/ГТ-15, подвергнутого механической обработке

Методика проведения и анализа результатов экспериментов. Исследование закономерностей удержания и десорбции водорода из графита, подвергнутого механической обработке, проводили методом термодесорбционного анализа (ТДС) на установке “СОНАТА”. Образцы для исследования размером $7.0 \times 7.0 \times 1.5$ мм вырезали в произвольном направлении из графита SIGRAF/ГТ-15, полученного от производителя. Образцы нагревали до определенной температуры и в течение определенного времени – от 0 до 300 мин – выдерживали (отжигали) при этой температуре. Здесь и далее “0 мин” означает, что нагрев образца прекращался сразу после достижения необходимой температуры.

Выбор температур нагрева образцов определяли следующими факторами: 363 К – максимальная температура прогрева, при которой спектр термодесорбции не меняется после прогрева и количество оставшегося в образце водорода было равно изначальное количество водорода в образце; 493 К – температура прогрева внутренних элементов Т-15МД; 673 К – температура прогрева плиток дивертора. В дополнение, выбирали температуры, соответствующие температурам максимумов десорбции водорода из графита.

После прогрева образцов их остужали до комнатной температуры, затем проводили их термодесорбционный анализ с нагревом до 1500 К. Скорость нагрева во время ТДС-анализа составляла 5 К/с. С помощью масс-спектрометра Pfeiffer Vacuum PrismaPlus QMG-220 регистрировали спектры термодесорбции молекулярного водорода (H₂) и метана (CH₄) после прогрева образцов до разных температур.

В работе [27] было показано, что максимумы ТДС-спектров водорода в графите соответствуют энергиям связи атомов водорода с центрами его удержания (ловушками), появившимися в результате проникновения водорода в графит, и указывают на специфические области удержания атомов водорода в графитах, описанные ниже.

Таблица 2. Сравнительные данные по зернистости и пористости образцов графита марок МПГ-8 и SIGRAF/ГТ-15МД, полученные в результате анализа поверхностей и сломов образцов

Вид графита	МПГ-8	ГТ-15МД
Средний размер пор на поверхности образца, мкм	50	20
Максимальный размер пор на поверхности образца, мкм	200	80
Среднее количество пор на поверхности в области размером 50×50 мкм	15	10
Средний размер пор на сломе образца, мкм	10	10
Максимальный размер пор на сломе образца, мкм	80	60
Среднее количество пор на сломе образца размером 50×50 мкм	15–20	10–15
Средний размер кристаллических зерен, мкм	60	30
Расположение пор на сломе образца	Отсутствуют на крупных зернах	Равномерное по поверхности слома

Положения максимумов спектров несколько различаются у различных графитов и углеграфитовых материалов [28], но, в общем, температурные диапазоны их расположения остаются теми же [29].

В диапазоне температур 400–600 К выделяется водород из молекул воды и водорода, захваченных приповерхностными слоями графита при нахождении образца в атмосфере, содержащей эти компоненты. Десорбция водорода в диапазонах 700–900 и 900–1100 К происходит с более глубоких, но частично разрушенных слоев графита. При облучении ионами изотопов водорода без дополнительного нагрева в этих температурных диапазонах, соответственно, захватываются, в основном, ионы с энергиями ≤ 200 эВ, которые не могут создавать вакансии в графите, и ионы с большими энергиями, захватываемые ловушками, создаваемыми за счет кинетической энергии ионов. При более высоких температурах (1100–1500 К) из неразрушенных в процессе ионной бомбардировки областей зоны торможения ионов и из объема графита десорбируется водород (далее “технологический” водород), оставшийся в порах графита со времени его производства [29]. Следует отметить, что при ионном облучении часть внедренных атомов, увеличивающаяся с энергией ионов и дозой облучения, диффундирует в незатронутые ионной бомбардировкой области графита и захватывается там “высокотемпературными” ловушками [29].

Особенности удержания и десорбция водорода из графита после его прогрева в течение 0 мин при разных температурах. Спектры термодесорбции молекулярного водорода и метана из образцов после прогревов в течение 0 мин приведены на рис. 2. После нагрева образца до температуры 363 К (рис. 2а) основная часть водорода (около 80% от его общего количества в образце) в графите находится в приповерхностной области, куда он попал из атмосферы. Оставшаяся часть водо-

рода – “технологический” водород в объеме графита. Измерения показали, что концентрация водорода, захваченного из атмосферы приповерхностными ловушками, составляет примерно 3.1×10^{17} ат./см² (температура десорбции 400–1000 К), а концентрация “технологического” водорода в объеме – примерно 1.6×10^{18} ат./см³ (температура десорбции 1000–1500 К).

Видно (рис. 3), что с увеличением температуры предварительного прогрева количество водорода в графите, в целом, уменьшается. Это уменьшение происходит, в основном, за счет увеличения количества водорода, десорбирующего из приповерхностных ловушек графита при низких температурах (диапазон максимального нагрева 393–593 К, рис. 2а, 2б). Вместе с тем, следует отметить сходные количества водорода, остающиеся в графите при температурах в области в том же диапазоне, (до 80% относительно его изначального количества), а также то, что максимумы спектров термодесорбции после нагрева до этих температур последовательно сдвигаются в область все больших температур. Эти наблюдения могут свидетельствовать о последовательной диффузии части водорода при нагреве до указанных температур во вновь образуемые или уже существующие в приповерхностной области более “высокотемпературные” ловушки. Наконец, в области температур 593–673 К происходит резкое уменьшение общей концентрации водорода (до 35% от изначального количества), а в области 673–948 К полное его удаление из приповерхностной области.

Следует отметить, что при повышении температуры прогрева графита до 593 К количество водорода в объеме графита несколько увеличивается за счет диффузии из приповерхностной зоны и возвращается практически к начальному значению при температуре прогрева до 948 К.

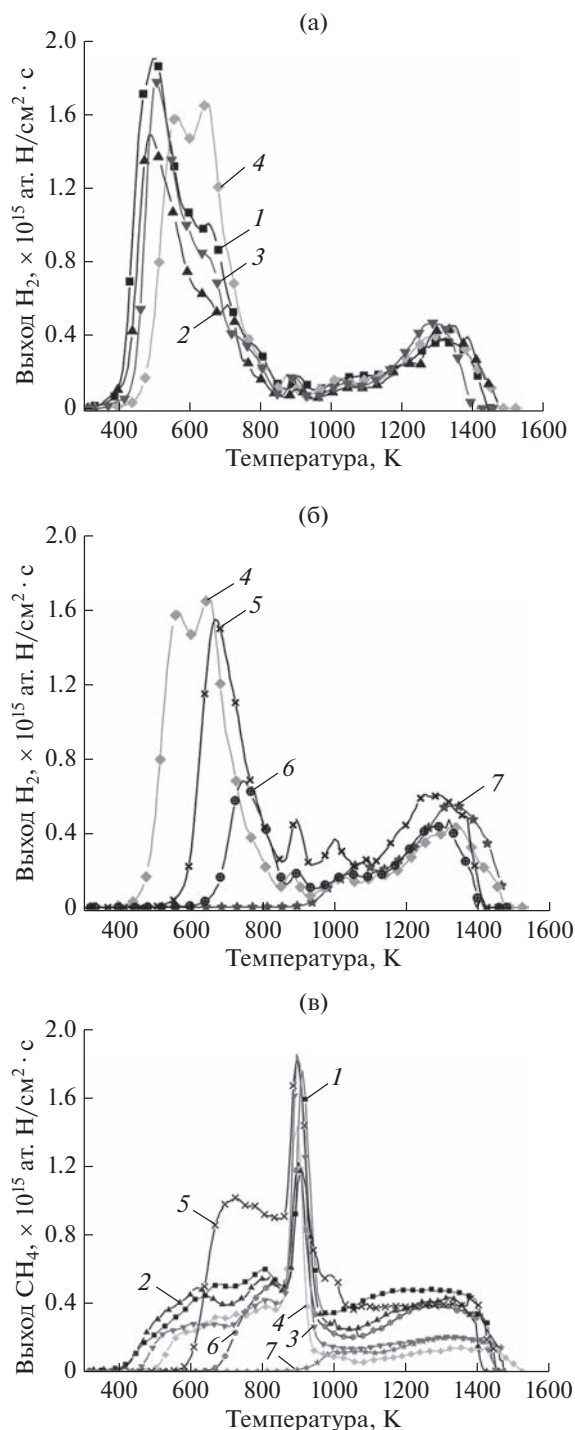


Рис. 2. Спектры термодесорбции молекулярного водорода (а, б) и метана (в) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД при температурах предварительного нагрева (время отжига 0 мин): 363 (1); 393 (2); 443 (3); 493 (4); 593 (5); 673 (6); 948 К (7).

Сравнение рис. 2а, 2б и 3а, 3б показывает, что десорбция водорода при нагреве образцов в составе молекул метана во всем диапазоне температур примерно на 20% меньше (в пересчете на ато-

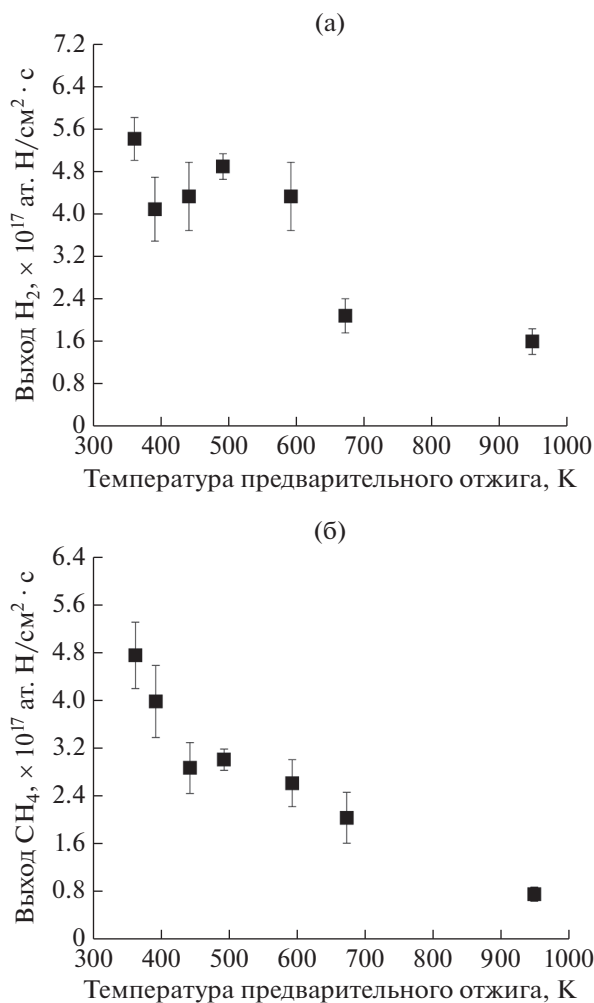


Рис. 3. Спектры десорбции молекулярного водорода (а) и метана (б) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15МД, полученные методом ТДС в зависимости от температуры предварительного отжига.

мы водорода) десорбции в виде молекул водорода. Температурные зависимости десорбции этих двух газов из образцов, в целом, подобны. В области температур 463–593 К замедляется скорость уменьшения количества метана в графите с ростом температуры. Десорбция метана (рис. 2в, 4б, 4г) начинается практически при той же температуре, что и десорбция водорода, и продолжается во всей области десорбции водорода при дальнейшем повышении температуры. Узкий максимум в спектрах термодесорбции метана ($T \approx 900$ К) может указывать на определенную структуризацию приповерхностных слоев графита после удаления из них водорода. Следует заметить, что, в противоположность этому, десорбция метана, образующегося в графите в результате внедрения ионов плазмы, происходит после десорбции атомов, захваченных при внедрении ионов, и осуществляется, скорее всего, по порам, возникшим во время

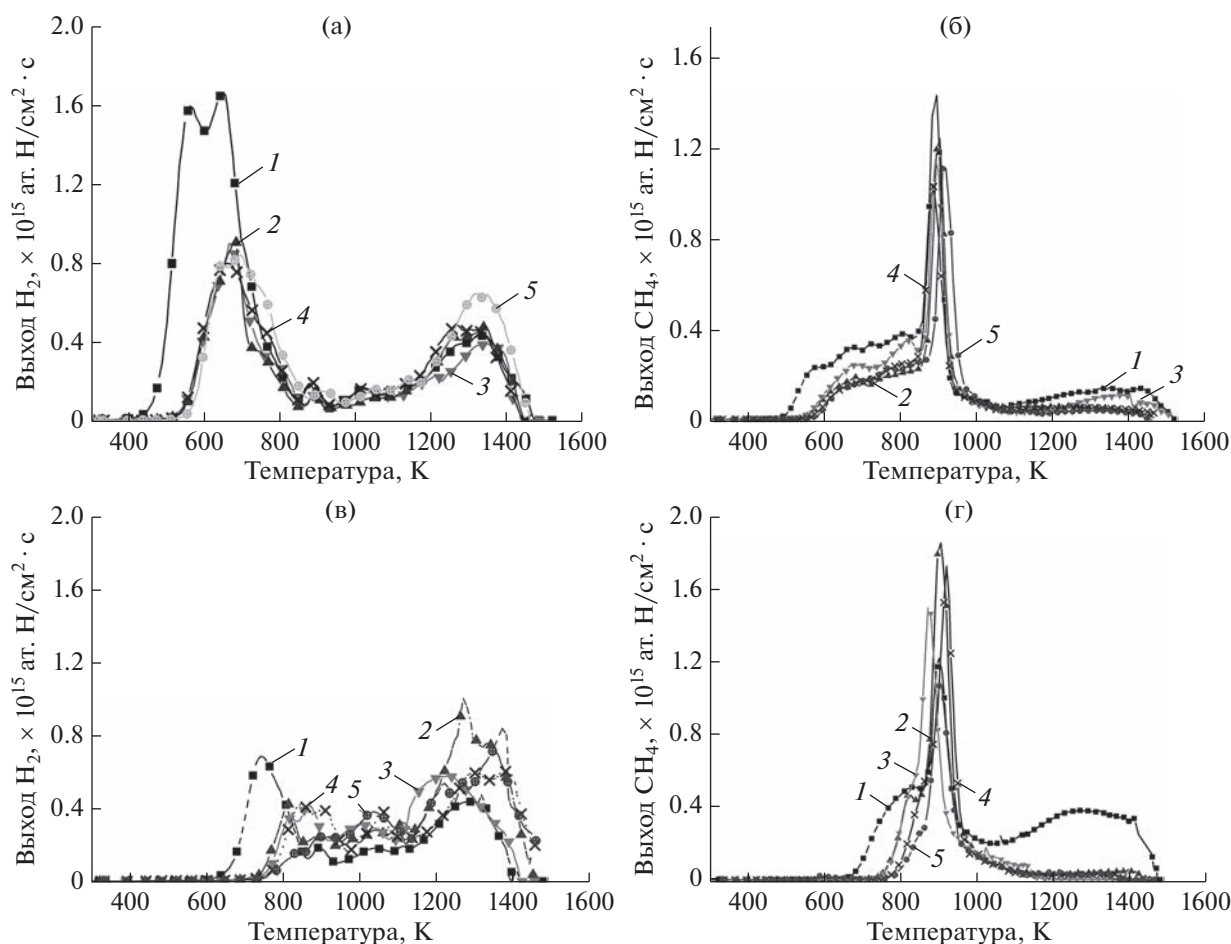


Рис. 4. Спектры термодесорбции молекулярного водорода (а, в) и метана (б, г) из образцов графита после отжига образцов при 493 (а, б) и 673 К (в, г) длительностью: 0 (1); 45 (2); 90 (3); 180 (4); 300 мин (5).

реструктуризации графита после удаления водорода [30].

Отдельно отметим сравнительно большую десорбцию водорода из поступившего от производителя графита SIRGAF/GT-15 в составе молекул CH_4 в области высоких температур (1100–1500 К, до 30% от общего количества в неотожженном образце). При некоторых температурах прогрева диффузия CH_4 в этой области уменьшалась в несколько раз (рис. 2в), указывая на уменьшение на несколько процентов полного количества водорода в графите. Эти особенности десорбции метана, а также тот факт, что количество десорбировавшегося молекулярного водорода уменьшается после прогрева образца в диапазоне температур 593–948 К позволяют предположить, что молекулы CH_4 образуются при диффузии атомов водорода из объема графита к его поверхности графита.

Особенности удержания и десорбция водорода из графита после его прогревов в течение различных временных интервалов. На рис. 4 и 5 показаны

спектры термодесорбции и количество десорбировавшихся водорода и метана из образцов, предварительно отожженных при температурах 493 К (рис. 4а, 4б) и 673 К (рис. 4в, 4г) в течение различного времени. Видно, что после отжига при температуре 493 К в течение 45 мин (рис. 4а) количество водорода в приповерхностной области (десорбция в диапазоне 600–870 К) уменьшилось на $\approx 80\%$ и затем не менялось при более длительном прогреве. Общее количество водорода в образце уменьшилось примерно на 50% и практически не менялось вплоть до прогрева в течение 300 мин. Увеличение количества водорода в графите при прогреве в течение 300 мин пока не находит непротиворечивого объяснения.

При всех временах отжига (0–300 мин) при температуре 673 К (рис. 4в) общее количество водорода в образце сохранялось примерно на том же уровне, что и после прогрева в течение 45 мин при температуре 493 К (рис. 5а). Вместе с тем, после отжига при температуре 673 К в течение 45 и более мин отмечали уменьшение количества водорода в приповерхностной области (в том же

диапазоне 600–870 К). Одновременно происходило сравнимое по величине увеличение его количества в объеме графита.

Также, как и при отжиге длительностью 0 мин, десорбция метана и водорода начиналась при близких значениях температур, а в области 800–950 К наблюдали резкий максимум десорбции (рис. 4а, 4б). После прогрева при температурах 493 и 673 К в течение 45 мин десорбция метана значительно уменьшалась и затем, в отличие от десорбции водорода, с меньшей скоростью понижалась при увеличении времени прогрева (рис. 5а, 5б). Вместе с тем следует отметить, что после длительного прогрева интенсивность десорбции водорода в составе CH_4 по сравнению с десорбцией в форме H_2 во всем температурном диапазоне уменьшалась намного сильнее, чем при прогреве длительностью 0 мин (рис. 2 и 4), и оставляла незначительную часть в общей диффузии водорода. Можно заключить, что ни один из использованных режимов отжигов не влиял существенно на количество “технологического” водорода в объеме графита, составлявшее до 30% его полного содержания в образцах до начала экспериментов.

*Эффективность режимов отжига
для обезгаживания полученного от производителя
графита SIGRAF/GT-15*

Прогрев в течение 0 мин. Прогрев в течение 0 мин при 673 К приводит к удалению ~80% водорода, содержавшегося до нагрева в приповерхностной зоне и примерно 60% его полного количества в образце графита SIGRAF/GT-15, полученного от производителя (рис. 4).

Повышение температуры отжига до 948 К сопровождается практически полным удалением водорода из приповерхностной зоны графита, а полное количество водорода в образце уменьшается на ~70%. Термодесорбция метана из приповерхностной области образца после отжига при 948 К практически прекращается, а из объема графита — уменьшится примерно на 60%.

Отжиг в зависимости от длительности прогрева. Отжиг в течение 45 мин при температуре 493 К уменьшает количество водорода в приповерхностной области образца примерно на 50% и оставляет, примерно таким же количество водорода в объеме графита. При любом времени отжига (0–300 мин) при температуре 673 К количество водорода в приповерхностной области сохраняется примерно на том же уровне, что и после прогрева в течение 45 мин при температуре 493 К.

Ни один из рассмотренных режимов отжига, как уже отмечалось выше, не влиял существенно на количество “технологического” водорода в

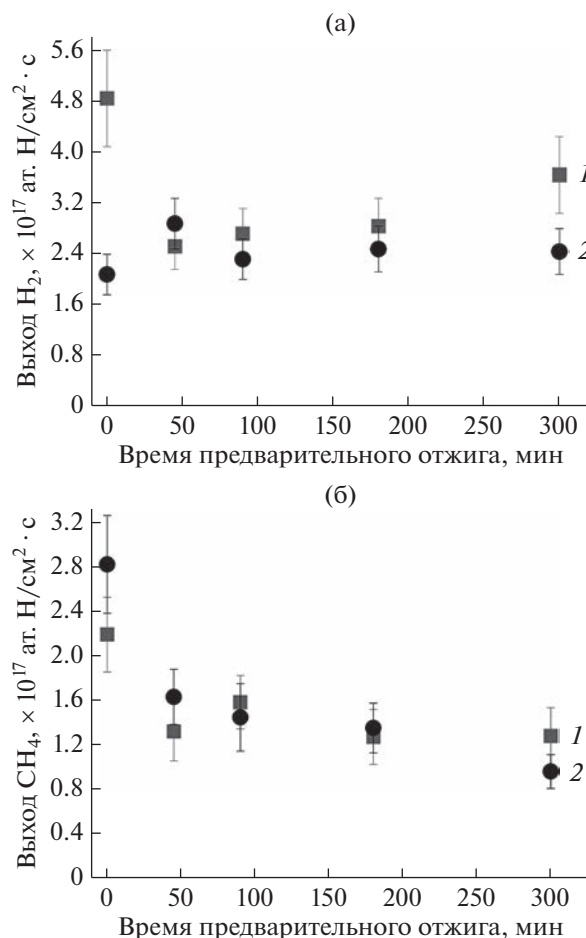


Рис. 5. Графики зависимости десорбции молекулярного водорода (а) и метана (б) из образцов графита SIGRAF/GT-15 от времени предварительного отжига, полученные методом ТДС при температуре предварительного нагрева 493 (1) и 673 К (2).

объеме графита, составлявшее до 30% его полного содержания в образцах.

Полученные зависимости обезгаживания приповерхностных слоев графита (удаления водорода из “низкотемпературных” ловушек) будут справедливы и при отжиге крупных по размерам контактирующих с плазмой графитовых элементов облицовки плазменной камеры, например, плиток дивертора. Однако степень уменьшения общего количества водорода в графите в этом случае окажется намного меньшей, в силу большего отношения объема облучаемого графитового элемента к объему его поверхностного слоя.

Захват водорода в обезгаженный графит при пребывании на атмосфере. Для выяснения характера захвата водорода из воздуха графитом SIGRAF/GT-15 после его обезгаживания с помощью прогрева до 1500 К образец с полностью деросбированным водородом после его остывания подвергали выдержке в атмосферном газе при нор-

мальных условиях в течение 30 мин, затем снова проводили ТДС. Результаты эксперимента представлены на рис. 6. Видно, что за время выдержки на атмосфере полностью обезгаженный графит захватил количество водорода, равное примерно 30% от его прежнего содержания. В то же время, наблюдалась лишь незначительная десорбция водорода в интервале температур 1100–1500 К из неотожженного графита (рис. 6б).

Количество метана, десорбировавшегося из образца после выдержки в атмосферном газе (рис. 6б), при этом практически равно нулю. Предполагая образование метана при диффузии к поверхности атомов водорода из глубины графита, факт отсутствия десорбции метана можно рассматривать как следствие улучшения структуры графита при прогреве до 1500 К и, соответственно, уменьшения вероятности образования C–H связей при диффузии водорода к поверхности.

Захват и удержание водорода остаточного газа в графите при его облучении ионами плазмы

Проведено сравнение захвата водорода в образцы, которые были полностью обезгажены прогревом в вакууме при 1500 К, при их выдержке на атмосфере и при облучении ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ/ат. и плотностью тока 2.5×10^{16} ион/см²·с. Основную часть облучающего потока ионов составляли ионы D₂⁺ (84% от общего количества ионов), остальное составляли ионы D⁺ и D₃⁺. Доза облучения в обоих случаях составляла 2.6×10^{19} ат./см², при расчете было сделано допущение, что ионный пучок полностью состоял из ионов D₂⁺. Давление остаточного газа во время облучения образцов не превышало 2×10^{-5} Па. После облучения ионами образцы выдерживали в атмосферном газе при нормальных условиях в течение 30 мин.

На рис. 7 представлены спектры десорбции водорода и дейтерия из образцов после облучения ионами. Видно, что формы обоих спектров дейтерия (рис. 7а) соответствуют представленному выше описанию особенностей их формирования в случае облучения графита ионами. Ионы дейтерия захватываются в основном ловушками в приповерхностной области (при энергии ионов 100 эВ) и ловушками, созданными за счет кинетической энергии ионов, (при энергии ионов 800 эВ) и затем диффундируют в ловушки с большими энергиями связи в незатронутых облучением участках зоны торможения ионов и в глубине графита. Сравнение спектров десорбции водорода до и после облучения ионами дейтерия (рис. 7а) показывает, что облучение ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ обезгаженного и затем выдержанного на атмосфере образца сопровождается увеличе-

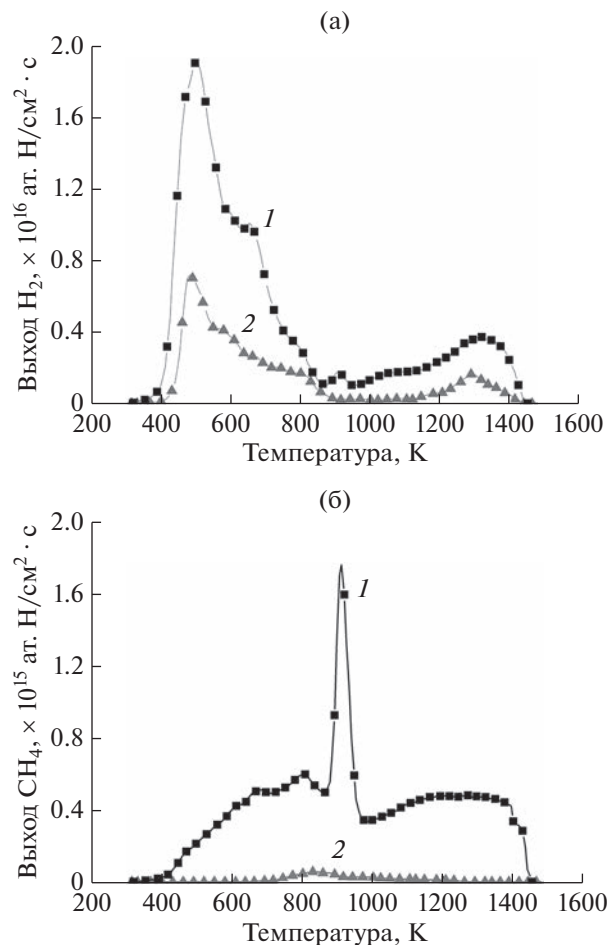


Рис. 6. Сравнение спектров десорбции водорода (а) и метана (б) из образца графита SIGRAF/ГТ-15, полученного от производителя (1) и отожженного образца, выдержанного в атмосферном газе в течение 30 мин (2).

нием количества водорода до, соответственно, примерно 42 и 70% от количества водорода, присутствовавшего в нем при поступлении от производителя.

Во всех трех экспериментах (без облучения, под облучением ионами с энергией 100 и 800 эВ) захват водорода, в основном, происходит ловушками в приповерхностных слоях. Вместе с тем, следует отметить, что правая часть спектров термодесорбции водорода при облучении ионами с энергией 800 эВ увеличивается относительно правой части спектра водорода из необлученного образца в большей степени, чем при облучении ионами с энергией 100 эВ. То есть, атомы водорода, захватываемые из остаточного газа при облучении графита ионами с большими энергиями, занимают ловушки с большими энергиями связи, в том числе, по-видимому, ловушки, создаваемые облучающими ионами за счет их кинетической энергии в более глубоких слоях.

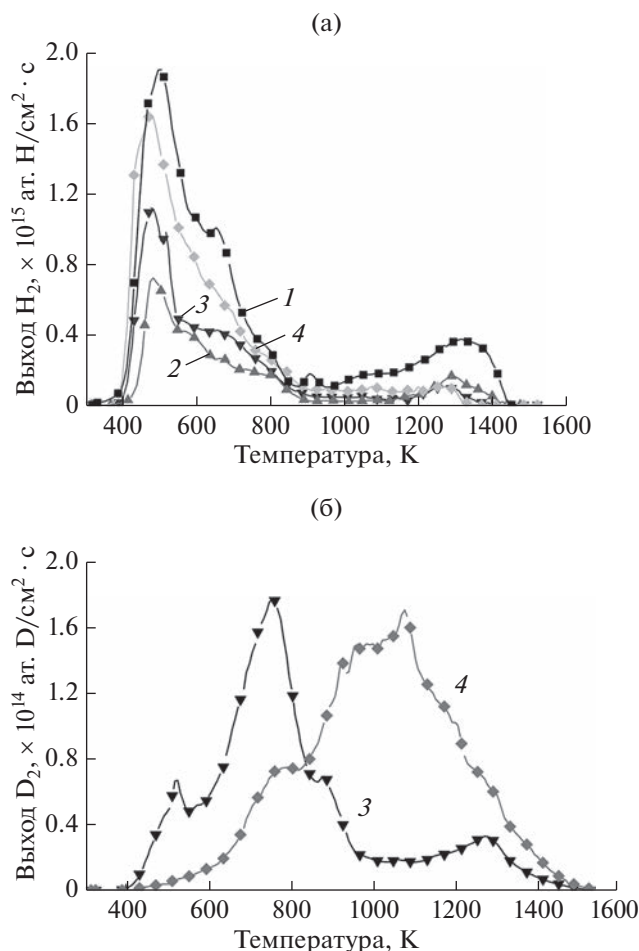


Рис. 7. Спектры термодесорбции водорода (а) и дейтерия (б) из образцов графита SIGRAF/ГТ-15, отожженных (1) и затем либо выдержанных в атмосферном газе в течение 30 мин (2), либо облученных ионами дейтерия с энергией 100 (3) или 800 эВ/ат. (4).

Десорбция водорода и дейтерия при температурах 1000–1400 К (рис. 7б) свидетельствует о том, что водород также, как и дейтерий, независимо от условий внедрения диффундирует в незагрязненные ионным облучением участки зоны торможения ионов и в глубину графита и захватываются там в ловушки с большой энергией связи. Захват изотопов водорода именно этими ловушками может создать проблемы при попытке детритизации термоядерных установок, использующих тритий в качестве рабочего газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены характеристики мелкозернистого графита марки R6510P100D01, выбранного для использования в качестве материала контактирующих с плазмой элементов токамака Т-15МД: плотность, пористость, температуропроводность, теплопроводность, размеры кристал-

лических зерен и количество примесей в графите. Показано, что измеренные параметры графита марки R6510P100D01, в основном, незначительно отличаются от соответствующих параметров графитов МПГ-6, МПГ-7 и МПГ-8.

Измерено количество водорода и метана в поступившем от поставщика графите. Изучены особенности удержания и десорбции водорода и метана из графита. Показано, что концентрация “технологического” водорода в его объеме составляет примерно 1.6×10^{18} ат./см³ (температура десорбции 1000–1400 К). Концентрация водорода, захваченного из атмосферы приповерхностными ловушками составляет примерно 3.1×10^{17} ат./см² (температура десорбции 400–1000 К).

Определены приемлемые режимы и температуры отжига для удаления большей части захваченного водорода из поступившего от производителя графита. Отжиг в режиме 0 мин при 673 К, либо в течение 45 мин при температуре 493 К приводит к удалению ~80% водорода, содержащегося в приповерхностной зоне. Повышение температуры отжига до 948 К (в режиме 0 мин прогрева) сопровождается практически полным удалением водорода из приповерхностной зоны. Ни один из использованных режимов отжига не влияет существенно на концентрацию “технологического” водорода в объеме графита. Полное обезгаживание графита происходит при его нагреве до 1400–1500 К.

Десорбция водорода в составе молекул метана примерно в 5–6 раз меньше (в пересчете на атомы водорода) десорбции в виде молекул H₂ и наблюдается во всем диапазоне температур термодесорбции. Мы предполагаем, что в области температур 1000–1400 К формирование молекул CH₄ происходит при диффузии атомов водорода из объема графита к поверхности, а узкий пик в спектре термодесорбции метана в области 850–950 К является результатом процесса кристаллизации в приповерхностной области графита.

Полностью обезгаженный графит при выдержке на атмосфере в течение 30 мин захватывает (преимущественно в приповерхностную область) количество водорода, равное примерно 30% от его начального содержания. При облучении графита в течение того же времени ионами дейтерия с энергиями 100 и 800 эВ образцом захватывается, соответственно, примерно 42% и 70% от его начального содержания.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Договора № 09-03/19/223/75 с НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорович С.Д., Карпов А.В., Бубаев В.П., Грашин С.А., Губкин М.К., Слива А.П., Мартыненко Ю.В., Марченков А.Ю., Лукашевский М.В., Заклецкий З.А., Васильев Г.Б., Рогозин К.А., Чан Куанг В. // Физика плазмы. 2021. Т. 47. Вып. 4. С. 316. <https://doi.org/10.31857/S0367292121030069>
2. Хвостенко П.П., Анашкин И.О., Бондарчук Э.Н., Инютин Н.В., Крылов В.А., Левин И.В., Минеев А.Б., Соколов М.М. // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2019. Т. 42. № 1. С. 15. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2019-42-1-15-38>
3. Maruyama K., Jacob W., Roth J. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 264. P. 56. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00481-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00481-4)
4. Winter J., Gebauer G.J. // J. Nucl. Mater. 1999. V. 266–269. P. 228. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00526-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00526-1)
5. Rubel M., Cecconello M., Malmberg J.A., Sergienko G., Biel W., Drake J.R., Hedqvist A., Huber A., Philipps V. // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. P. 1087. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/8/312>
6. Philipps V., Wienhold P., Kirschner A., Rubel M. // Vacuum. 2002. V. 67. P. 399. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00238-5)
7. Zhitlukhin A., Klimov N., Landman I., Linke J., Loarte A., Merola M., Podkovyrov V., Federici G., Bazylev B., Pestchanyi S., Safronov V., Hirai T., Maynashev V., Levashov V., Muzichenko A. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 363–365. P. 301. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.027>
8. Будаев В.П. // ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2015-38-4-5-33>
9. Budaev V.P., Khimchenko L.N. // Physica A. 2007. V. 382. P. 359.
10. Federici G., Skinner C.H., Brooks J.N., Coad J.P., Grisolia C., Haasz A.A., Hassanein A., Philipps V., Pitcher C.S., Roth J., Wampler W.R., Whyte D.G. // Nucl. Fusion. 2001. V. 41. P. 1967. <https://doi.org/10.1088/0029-5515/41/12/218>
11. Linke J. // Phys. Scr. 2006. V. 45. P. T123. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2006/T123/006>
12. Иванов Б.В., Ананьев С.С. ВАНТ. Серия: Термоядерный синтез. 2021. Т. 44. № 4. С. 5.
13. Жмуриков Е.И., Бубненко И.А., Дремов В.В., Самарин С.И., Покровский А.С., Харьков Д.В. Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Издательство Сибирского отделения РАН, 2013. 193 с.
14. Сковорода А.А., Спицын А.В., Петров В.С., Полунина А.А., Провоторов М.В., Трушкова Т.Н. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2008. № 3. С. 61. http://vant.iter.ru/vant_2008_3/4.pdf
15. Визгалов И.В. и др. // Атомная энергия. 1990. Т. 69. № 3. С. 187. http://elib.biblioatom.ru/text/atomnaya-energiya_t69-3_1990/go,60/
16. Нищев К.Н., Новопольцев М.И., Беглов В.И., Окин М.А., Лютова Е.Н. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2015. № 4. Вып. 36. С. 101. [https://izvuz-fmn.pnzgu.ru/files/izvuz-fmn.pnzgu.ru/10\(5\).pdf](https://izvuz-fmn.pnzgu.ru/files/izvuz-fmn.pnzgu.ru/10(5).pdf)
17. Айрапетов А.А., Беграмбеков Л.Б., Довганюк С.С., Каплевский А.С. // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 6. С. 48. <https://doi.org/10.7868/S0207352818060100>
18. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф.: Справочник по углеграфитовым материалам. Л.: Химия, 1974. 208 с.
19. Станкус С.В., Савченко И.В., Агаджанов А.Ш., Яцук О.С., Жмуриков Е.И. // ТВТ. 2013. Т. 51. № 2. С. 205. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13010173>
20. Baranov V.G., Devyatko Y.N., Tenishev A.V., Khlunov A.V., Khomyakov O.V. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2010. V. 1. № 2. P. 167. <https://doi.org/10.1134/S2075113310020164>
21. Жмуриков Е.И., Савченко И.В., Станкус С.В., Тесchio L. // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2011. Т. 6. № 2. С. 77. http://www.phys.nsu.ru/vestnik/catalogue/2011/02/Vestnik_NSU_11T6V2_p77_p84.pdf
22. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир, 1965. 256 с.
23. Cezairliyan A., Righini F. // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1975. V. 12. № 2. P. 124.
24. Канель Г.И., Безручко Г.С., Савиных А.С., и др. // ТВТ. 2010. Т. 48. № 6. С. 845. <https://doi.org/10.1134/S0018151X10060064>
25. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. Атомиздат, 1968. 484 с.
26. Taylor R.E., Groot H. // High Temp. High Press. 1980. V. 12. P. 147.
27. Ayrapetov A.A., Begrambekov L.B., Dovganyuk S.S., Grunin A.V., Kaplevskiy A.S., Puntakov N.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1058. P. 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1058/1/012002>
28. Begrambekov L.B., Ayrapetov A.A., Sadovskiy Ya.A., Shigin P.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 669. P. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/669/1/012003>
29. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. М.: Наука, 1966.
30. Airapetov A., Begrambekov L., Brosset C., Gunn J.P., Grisolia C., Kuzmin A., Loarer T., Lipa M., Monier-Garbet P., Shigin P., Tsitrone E., Zakharov A. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 390–391. P. 589. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.118>

Measurements of the Characteristics of Fine Grain Graphite Used as a First Wall Material for the T-15MD TOKAMAK

L. B. Begrambekov¹, N. A. Puntakov^{1, *}, A. A. Ayrapetov¹, A. V. Grunin¹, S. S. Dovganyuk¹,
A. M. Zakharov¹, N. O. Savvin¹, S. A. Grashin², I. I. Arkhipov³

¹National Research Nuclear University “MEPhI”, Moscow, 115409 Russia

²National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: np9293@my.bristol.ac.uk

In this work, properties of fine grain graphite that will be used as a plasma-facing material in the T-15MD Tokamak are measured and studied. Density and porosity, thermal diffusivity and thermal conductivity, as well as the crystal grain size and impurity content of graphite are measured. The measurement results were compared to the corresponding parameters of MPG-6, MPG-7 and MPG-8 graphites. Characteristics of hydrogen and methane retention in graphite and conditions of their desorption depending on temperature of preliminary annealing, its duration, exposition of fully annealed samples in atmospheric gas at normal conditions. Influence of irradiation of the samples by deuterium ions with different energies on the characteristics of hydrogen trapping and desorption. In all cases, attention was paid to the possibility of influence of experimental conditions on trapping and desorption of hydrogen left in graphite after its production, as well as the one trapped from the atmosphere. Based on the data obtained and the expected conditions in the T-15MD's plasma chamber, optimal modes for annealing of graphite received from producer and temperatures of the tokamak's plasma-facing elements that assist in removal of hydrogen from graphite are determined.

Keywords: T-15MD, parameters of graphite, hydrogen trapping temperature, annealing of graphite, thermal conductivity, thermal diffusivity, impurities, porosity, crystal grain size, desorption of methane, desorption of hydrogen.