

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Черепанова Софья Львовна

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование газовой выделения карбида бора
методом масс-спектрометрии**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18304

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Шошин А. А.

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Максимов В. В.

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В. Т.

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск, 2019 г.

Аннотация

Целью работы являлось исследование керамики карбида бора на наличие загрязняющих примесей и измерение удельного газовыделения. Необходимо было показать, что керамика удовлетворяет требованиям, изложенным в ITER Vacuum Handbook. Для этого были исследованы масс-спектры карбида бора через 5, 24 и 29 часов после нагрева керамики на 100°C и предварительной очистки. В результате проведенного эксперимента было показано, что содержание загрязняющих примесей и газовыделение не превышают установленных требований.

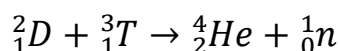
Ключевые слова: карбид бора, масс-спектрометрия, газовыделение, ионизация.

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Теоретическая часть	5
2.1. Масс-спектрометрия.....	5
2.2. Вакуумметры.....	9
3. Экспериментальная часть	12
4. Заключение	17
5. Список литературы	18

1. Введение

Одной из приоритетных задач современной физики является запуск Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР. Основной целью постройки ИТЭР является демонстрация возможности использования термоядерной энергии. Высокоэнергетичные нейтроны являются продуктами большинства термоядерных реакций, в том числе и в реакции дейтерия и трития:



Данная реакция будет использована на ИТЭР для саморазогрева уже горячей плазмы. Некоторые элементы реактора, например порт-плаги, в которые интегрированы диагностические системы ИТЭР, и с помощью которых контролируется плазма, имеют непосредственный выход в горячую часть реактора, поэтому очень важной является задача защитить оборудование от нейтронного излучения, а также снизить радиационный фон после выключения реактора, чтобы персонал мог обслуживать и ремонтировать оборудование. Необходимо подобрать такие материалы, которые способны тормозить и улавливать нейтроны, переводя их кинетическую энергию в теплоту, которая отводится системой охлаждения. Одним из веществ, хорошо зарекомендовавших себя в защите от нейтронного излучения, является керамика из карбида бора B_4C .

Выбор в качестве материала для пластин защитного слоя именно керамики из карбида бора обусловлен её физическими и химическими свойствами (а именно низкой плотностью и высоким сечением захвата нейтронов), однако, для того, чтобы утверждать, что этот материал подходит для его использования в вакуумной камере ИТЭР необходимо показать, что в нем не содержится никаких загрязняющих примесей, и он отвечает требованиям, заявленным в ITER Vacuum Handbook. В первую очередь – это требование по удельному газовыделению:

- по водороду $10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{с} \cdot \text{м}^2) = 10^{-10} \text{ мбар} \cdot \text{л} / (\text{с} \cdot \text{см}^2)$;

- по остальным газам $10^{-9} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{с} \cdot \text{м}^2) = 10^{-12} \text{ мбар} \cdot \text{л} / (\text{с} \cdot \text{см}^2) [1];$

Один из способов продемонстрировать соответствие требованиям – нагреть керамику до рабочей температуры порт-плагов ИТЭР (около 100°C) и качественно и количественно исследовать вещества, выделившиеся с поверхности керамики в результате гажения. Для исследований данного рода прибегают к масс-спектрометрии, или «взвешиванию молекул». Перед измерениями объект подготавливается (очищается), а затем помещается в вакуумную камеру, где впоследствии создается высокий вакуум.

Таким образом, целью данной работы – показать, что керамика карбида бора удовлетворяет требованиям ITER Vacuum Handbook. Для этого были поставлены следующие задачи:

- получение масс-спектров карбида бора при рабочей температуре порт-плагов ИТЭРа после нагрева и спустя несколько часов нахождения при данной температуре;
- обработка и анализ полученных данных.

2. Теоретическая часть

2.1. Масс-спектрометрия

В основе масс-спектрометрии лежит определение отношения массы иона m к его заряду e . Но так как вещества состоят из нейтральных молекул, то, прежде всего, молекулы вещества необходимо ионизировать. Поэтому, молекулы исследуемого вещества, движущиеся от своего источника к детектору под действием втягивающего электромагнитного поля, в первую очередь попадают в область ионизации.

Процесс ионизации зависит от рода исследуемого вещества, но в основном их можно разделить на два типа – в одном ионизация производится за счет присоединения к молекуле заряженной частицы (например, электрона), а во втором за счет диссоциации молекулы на составляющие её ионы.

Ко второму типу относится самый распространенный и наиболее универсальный (в том числе используемый в RGA200, который был

использован в эксперименте [2]) метод ионизации газообразных веществ - электронный удар. Молекулы, попадая в источник ионов, бомбардируются электронами с низкой энергией. Электроны можно получить с поверхности специальной металлической нити или ленты (катод) в результате термоэлектронной эмиссии. Под действием напряжения (в диапазоне 10-100 В [3]) электроны движутся к другой такой же ленте (аноду). Количество и тип образующихся ионов напрямую зависит как от энергии электронов, так и от энергии ионизации молекулы. Так, при малых энергиях порядка ~ 10 эВ ионы могут не образоваться вообще. При увеличении этой энергии вероятность перехода атома в возбужденное состояние, с последующим разрывом связи становится больше, так как в определенный момент энергия атома в возбужденном состоянии превысит энергию диссоциации. При этом молекула распадается вплоть до осколочных ионов, атомов и свободных радикалов, т.е. чем больше и сложнее молекула, тем больше различных типов ионов будет на выходе и тем больше пиков будет в масс-спектре, что в свою очередь упрощает задачу определения состава вещества. Так, молекула, состоящая из трех частей, может ионизироваться как минимум 7 способами [4]: $ABC + e^- \rightarrow$

- $ABC^+ + 2e^-$
- $ABC^{++} + 3e^-$
- $AB^+ + C + 2e^-$
- $BC^+ + A + 2e^-$
- $A^+ + BC + 2e^-$
- $C^+ + AB + 2e^-$
- $B^+ + A + C + 2e^-$

При слишком больших энергиях электронов наоборот почти не образуются молекулярные ионы, поэтому оптимальной является энергия порядка 70-100 эВ, так как именно в этом диапазоне вероятность образования всех типов ионов примерно одинакова [4].

Из области ионизации молекулы вытягиваются под действием напряжения, приложенного между ионизационной камерой и специальной вытягивающей линзой, а далее ускоряются под действием напряжения уже между ионизационной камерой и, так называемой, коллимирующей линзой, после чего попадают непосредственно в масс-анализатор.

Квадрупольные масс-спектрометры измеряют парциальное давление ионов в высоком вакууме по принципу ионизационных вакуумметров, в которых находится квадруполь – система из четырех стержней, находящихся в вершинах квадрата со стороной $\sqrt{2}r_0$ (r_0 – расстояние от центра квадрата до стержня). На эти стержни попарно в обратной полярности подается напряжение, имеющее постоянную U и переменную $V\cos\omega t$ составляющие. Ионы, влетая в поле и двигаясь вдоль оси аппликат, параллельной осям стержней, начинают колебаться вдоль осей абсцисс или ординат в зависимости от заряда. Высокий вакуум обеспечивает ионам беспрепятственное движение внутри устройства.

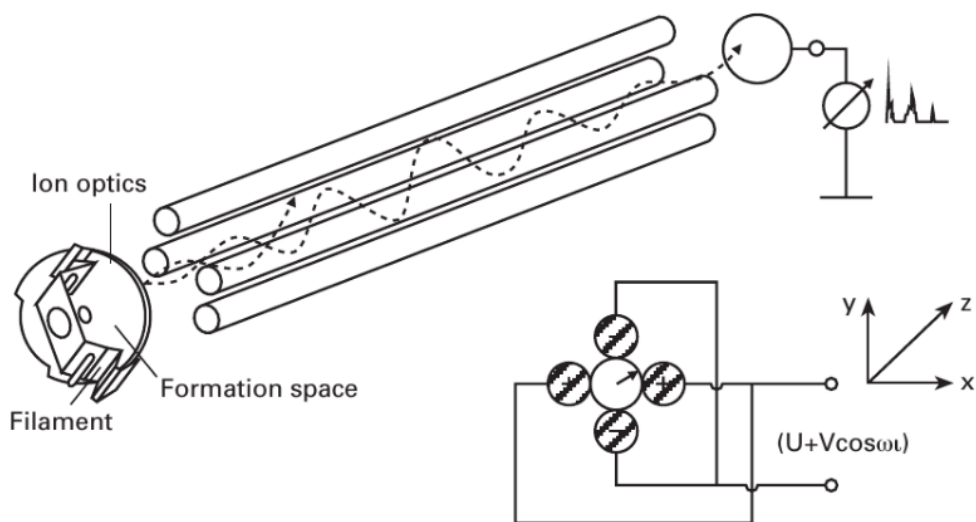


Рис.1 Схема прохождения ионами квадруполя [4]

Потенциал такого поля имеет вид $\varphi = \frac{U-V\cos\omega t}{r_0^2}(x^2 - y^2)$. Тогда уравнения движения иона в системе стержней запишется в каноническом виде уравнения Маттье:

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{d\xi^2} + \left(\frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} + \frac{8eV}{mr_0^2\omega^2} \cos 2\xi \right) x = 0; \\ \frac{d^2y}{d\xi^2} - \left(\frac{8eU}{mr_0^2\omega^2} + \frac{8eV}{mr_0^2\omega^2} \cos 2\xi \right) y = 0; \\ \frac{d^2z}{d\xi^2} = 0; \end{cases}$$

где $\xi = \frac{\omega t}{2}$ [3].

В устойчивой области можно подобрать значения V , U , r_0 и ω так, чтобы только ионы с определенным соотношением m/e могли достичь детектора, т.е. только такие ионы в поле стержней будут иметь устойчивую ограниченную амплитуду колебаний (так называемые резонансные ионы). Амплитуда прочих ионов изменяется во времени и, в конце концов, становится слишком большой, и тогда они осаждаются на стержнях при столкновении с ними или вылетают за пределы системы стержней (нерезонансные ионы). Задавать отношение m/e можно как с помощью изменения частоты, т.к. $m/e \sim 1/\omega^2$, так и с помощью изменения напряжения, т.к. $m/e \sim V$.

После прохождения системы стержней, ионы необходимо детектировать. Однако ионные токи слишком малы, и прежде чем их измерять необходимо их усилить. Существует несколько способов усиления ионного тока, но самым распространенным является вторично-электронный умножитель (ВЭУ). В нем есть последовательность специальных полых цилиндров – динодов. Материал для них специально подбирается таким образом, чтобы его коэффициенты вторичной ионно- и электронно-электронной эмиссии были большими и не портились при контакте с атмосферой.

Внутри динода ион выбивает из его стенок вторичные электроны, которые уже в следующем диноде выбивают еще больше вторичных электронов. Количество динодов (n), среднее число выбитых ионом электронов (A) и коэффициент электронно-электронной эмиссии (B) однозначно определяют коэффициент усиления: $K = AB^n$. Эта величина, как правило, варьируется от

10^6 до 10^{11} и зависит от формы и состава исходной молекулы, электронной конфигурации падающего иона и от напряжения между каскадами ВЭУ [3].

Главное достоинство ВЭУ перед другими методами – это возможность точно регистрировать практически непрерывные потоки ионных пакетов. Это позволяет подключать электрометрический усилитель постоянного тока и измерять интегральный ионный ток на аноде ВЭУ, получая необходимый масс-спектр.

2.2. Вакуумметры

При проведении эксперимента был использован вакуумметр IONIVAC IM540, который позволяет использовать четыре различных датчика для измерения давления: датчик Пирани, ёмкостный мембранный датчик, датчик Байярда-Альперта и экстракторный датчик [5, 6]. В эксперименте был использован датчик с горячим катодом типа Байярда-Альперта, позволяющий измерять давление в пределах от 10^{-2} до 2×10^{-11} мбар с точностью до 1% [6].

Датчик Пирани является терморезисторным датчиком, главным элементом которого является платиновая нить толщиной 5-20 мкм, подвешенная в цилиндрической трубке диаметром 10-30 мм в вакуумной системе. К нити присоединен источник питания, пропускающий через неё ток, в результате чего на нити выделяется тепло: $Q = IUt$. Молекулы газа при столкновении с нитью охлаждают её, причем, чем больше молекул в системе, тем сильнее нить охлаждается и её сопротивление падает. Так как давление системы пропорционально числу молекул в ней, то измеряя сопротивление нити при заданной температуре, мы можем рассчитать давление.

Измерение давления в ёмкостном мембранном датчике основано на измерении изменения ёмкости конденсатора. Чувствительная мембрана разделяет пространство между обкладками конденсатора, в то же время разделяя пространство внутри датчика на две части – одна откачана и изолирована, вторая соединена с вакуумной камерой, давление в которой необходимо измерить. Из-за разности давлений мембрана прогибается в

сторону меньшего давления, изменяя ёмкость конденсатора. Ёмкость конденсатора можно измерить по изменению тока в цепи переменного тока, получая давление в вакуумной камере. Это очень чувствительный метод, позволяющий измерять малые перепады давления.

Датчик Байярда-Альперта и экстракторный датчик относятся к ионизационным вакуумметрам. Они состоят из катода, анодной сетки и коллектора ионов. Эмитируемые на катоде электроны летят в направлении анода, но в виду того, что анодная сетка имеет очень большой шаг, большинство из них пролетает её, попадая в пространство между анодом и коллектором ионов, где сталкиваясь с молекулами газа, ионизируют их. Между анодом и коллектором приложено большое напряжение, которое сильно тормозит электроны и притягивает ионы. При осаждении ионов на коллекторе возникает ионный ток, который соответствует давлению в вакуумной камере.

Однако при столкновении электронов с веществом, они выпускают фотоны (рентгеновские лучи), количество которых пропорционально числу электронов. Фотоны же, в свою очередь, выбивают фотоэлектроны, способные при наличии достаточного электрического поля покинуть материал. И в ионизационном вакуумметре такое поле есть на коллекторе ионов. Количество фотоэлектронов, так же как и количество выбивающих их фотонов, пропорционально количеству электронов, в результате чего получается некоторая постоянная фотоэлектронная добавка к ионному току, в результате чего показания давления расходятся с действительностью.

Чтобы избавиться от этого эффекта была предложена следующая конструкция датчика, сейчас называемого датчиком Байярда-Альперта (рис. 2а). В данном датчике снижение влияния рентгеновских лучей достигается за счет использования коллектора ионов с малой площадью поверхности – чаще всего это тонкая нить С ($d \sim 10$ мкм) расположенная на оси цилиндрической анодной сетки В. Катод А располагается снаружи от анода. Такая конструкция обеспечивает предел влияния рентгеновских лучей около $10^{-8} - 10^{-9}$ Па. Однако особенности этой конструкции приводят к тому, что ионы могут выходить

вдоль оси цилиндра. Для этого им достаточно иметь достаточную кинетическую энергию в тангенциальном направлении, чтобы вращаться вокруг коллектора, не сталкиваясь с ним, и ненулевую осевую составляющую скорости, чтобы вылететь вдоль оси. При высоких давлениях будут происходить столкновения, которые влияют на чувствительность датчика.

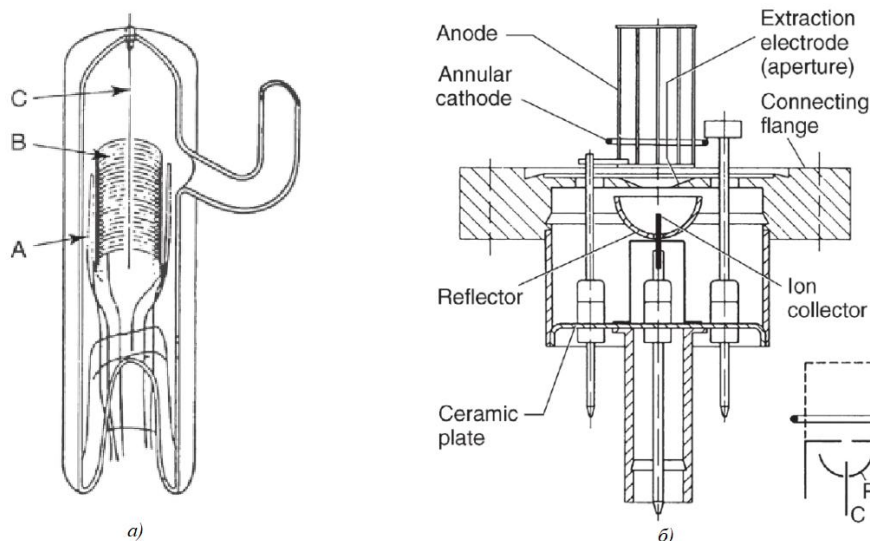


Рис.2 Ионизационные вакуумметры: а) Датчик Байярда-Альперта. А –катод, В – анодная сетка, С – коллектор ионов;

б) Экстракторный вакуумметр. А - анод, К - катод, Е – экстракторный электрод, R – отражающий электрод, С – коллектор ионов [7]

С целью еще сильнее уменьшить влияние рентгеновских лучей в экстракторном датчике коллектор ионов помещается отдельно от объема, в котором образуются ионы и фотоны, а ионы извлекаются в эту камеру особым образом (рис. 2б).

Кольцевой катод охватывает нижнюю часть цилиндрического анода, нижний конец которого расположен точно напротив катода экстрактора. Над экстрактором установлен небольшой проволочный коллектор, окруженный отражающим электродом, с потенциалом как у анода. При таком расположении электродов экстрактор фокусирует ионы, вылетевшие из анодной сетки, на коллектор ионов. Данная конструкция позволяет снизить влияние рентгеновских лучей до 10^{-10} Па [7].

3. Экспериментальная часть

Основной целью эксперимента была необходимость показать, что керамика пригодна для её использования на ИТЭР, т.е. удовлетворяет условиям, изложенным в ITER Vacuum Handbook. Для этого необходимо показать, что керамика не содержит загрязняющих примесей. Так требуемый масс-спектр должен удовлетворять следующим условиям (класс VQC 1 [1]):

- $\Sigma(39+41+42+43+45+\dots)/\Sigma(\text{все пики}) \leq 0,1$
- $\Sigma(69+77)/\Sigma(\text{все пики}) \leq 0,01$
- $\Sigma(35+37)/\Sigma(\text{все пики}) \leq 0,01$

С учетом условий по газовыделению (не более 10^{-7} Па*м³/(с*м²) для водорода и не более 10^{-9} Па*м³/(с*м²) для всех остальных газов) необходимо показать, что в полученных масс-спектрах сигнал каждого отдельно пика должен быть не менее чем в 100 раз ниже пика водорода.

Измерение удельного газовыделения основано на измерении перепада давления на элементе вакуумной камеры, проводимость которого известна для каждого газа (рис. 3), а так же на сравнении параметров с открытой и перекрытой камерой с образцами. Тогда удельное газовыделение можно рассчитать как $Q = \frac{U(p_1-p_2)}{S} K$, где U – известная молекулярная проводимость (11,2 л/с для водорода и 3 л/с для азота при 100°C), p_1 – давление в системе, p_2 – давление на вакуумном насосе, S – суммарная площадь образцов, $K=2,4$ – калибровочный коэффициент. Установка собрана таким образом, что при перекрытой камере с образцами в системе отсутствуют какие-либо источники газа, так как объем соединительных труб много меньше объема камеры с образцами. Поэтому при перекрытом вентиле $V1$ вакуумметр показывает давление насоса p_2 , а при открытом вентиле давление p_1 .

По той же причине разница снятых масс-спектров установки с открытым вентилем $V1$ и с перекрытой камерой с образцами есть искомый спектр карбида бора.

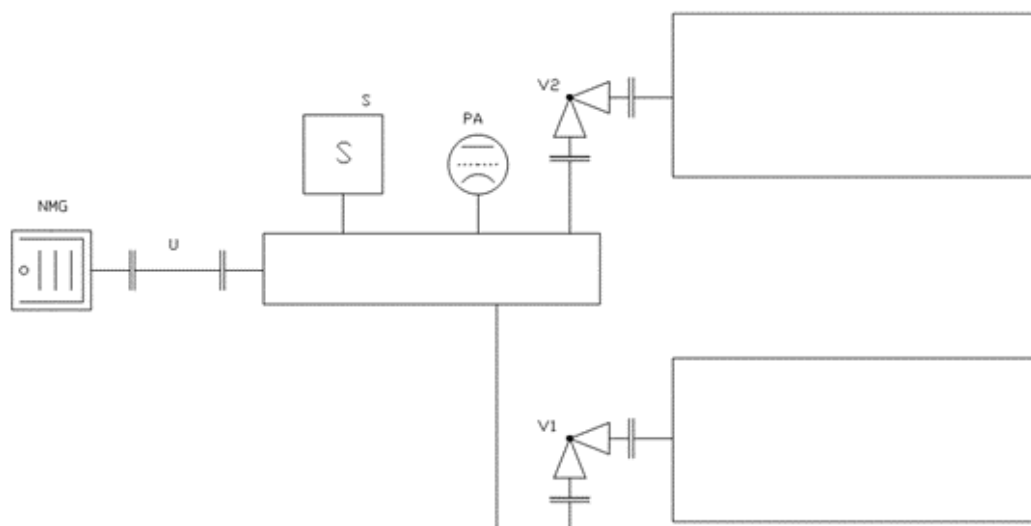


Рис.3 Схема установки: NMG – ионно-геттерный насос, S – квадрупольный масс-спектрометр RGA200, PA – вакуумметр IONIVAC IM540 с датчиком IONIVAC-Sensor IE 414, U – элемент вакуумной камеры с известной проводимостью, V1 – вентиль, регулирующий поток газа из камеры с образцами, вентиль V2 перекрыт на протяжении всего эксперимента

При проведении эксперимента было использовано 638 образцов керамики размерами $55 \times 55 \times 5$ мм, общей площадью 4.56 м^2 производства компании Вириал. Прежде чем производить измерения, необходимо было очистить и подготовить керамику. Очистка проводилась в три этапа: сначала этиловым спиртом, затем дистиллированной водой с помощью ультразвука, и в конце в вакуумной печи при температуре 1000°C . После этого образцы были загружены в вакуумную камеру для подготовки к измерениям, включавшей в себя:

- 1) Нагрев до 200°C (10 ч.)
- 2) Нахождение при температуре 200°C (11 ч.)
- 3) Нагрев до 240°C (1 ч.)
- 4) Нахождение при температуре 240°C (24 ч.)
- 5) Охлаждение до комнатной температуры (18 ч.)
- 6) Нагрев до 100°C (3 ч.)
- 7) Нахождение при температуре 100°C для измерений (около 29 ч.)

Масс-спектры на рис.4, рис.5 и рис.6 сняты через 5, 24 и 29 часов после нагрева на 100°C соответственно. На них хорошо видно, что во всех трех случаях пик водорода выше остальных более чем в 100 раз, особенно заметна

разница на масс-спектре снятом через 29 ч. (рис.6). В таблице 1 приведены данные о соответствии масс-спектров условиям по наличию загрязняющих примесей.

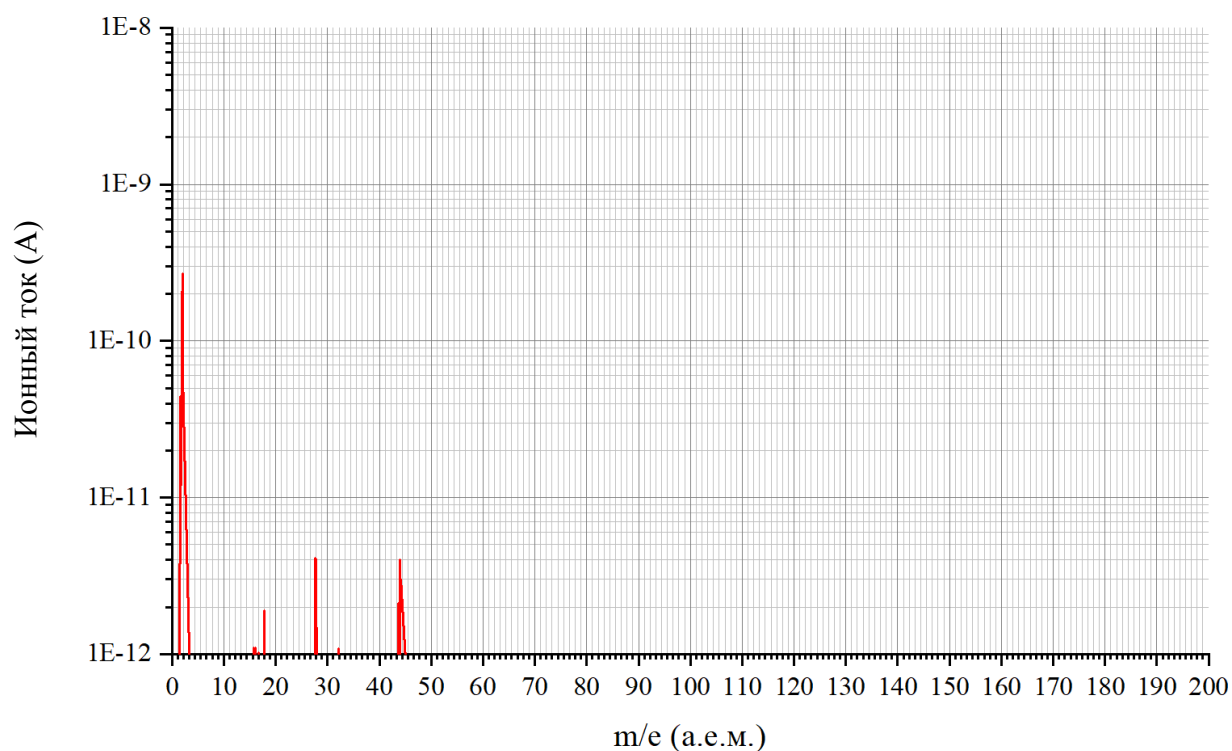


Рис.4 Масс-спектр карбида бора через 5 часов после выхода на температуру 100°C

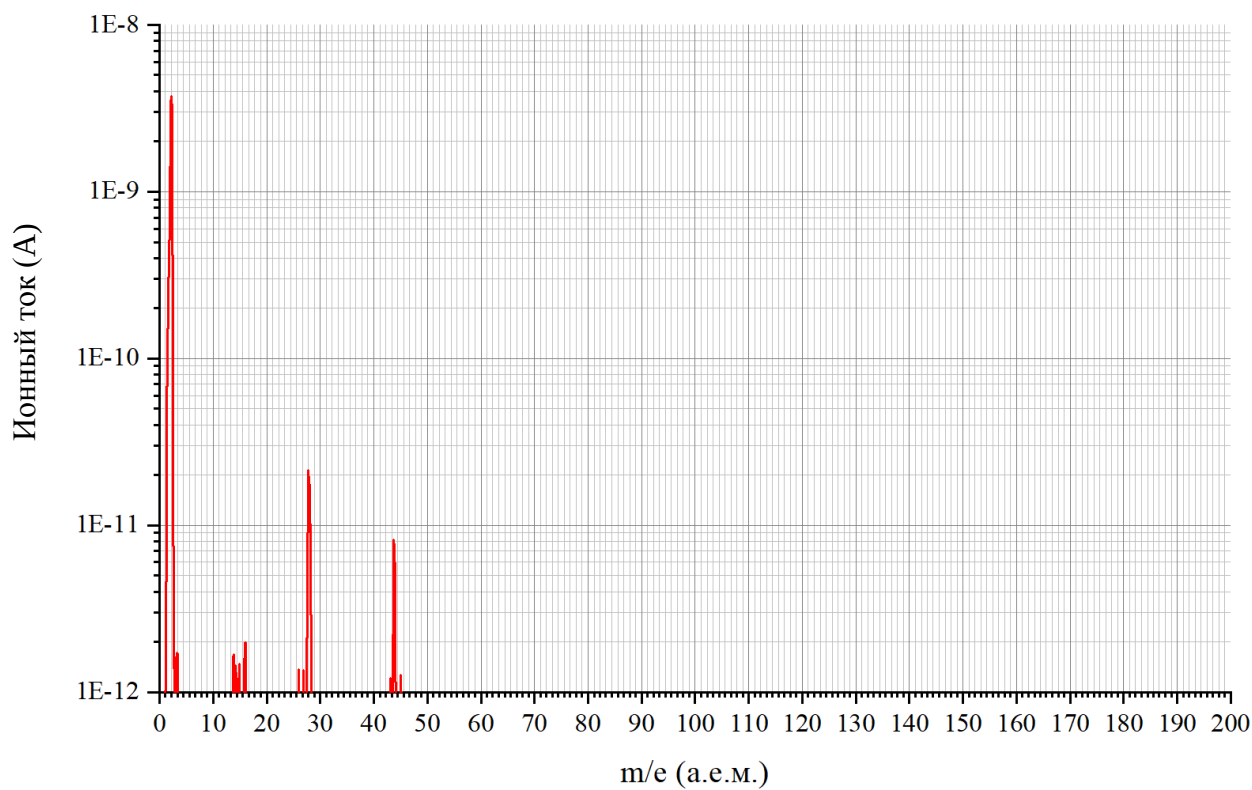


Рис.5 Масс-спектр карбида бора через 24 часа после выхода на температуру 100°C

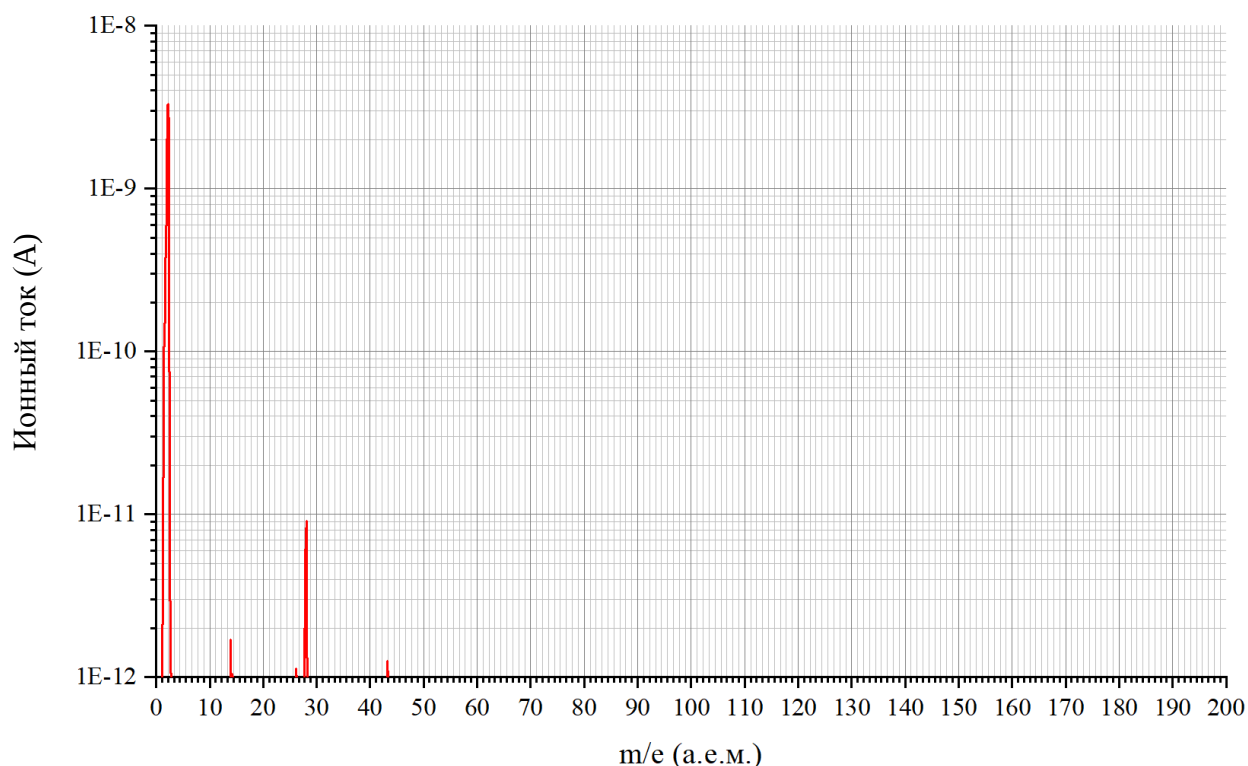


Рис.6 Масс-спектр карбида бора через 29 часов после выхода на температуру 100°C

Таблица 1. Концентрация загрязняющих примесей в керамике

	Разрешенная концентрация	После 5ч. при 100°C	После 24ч. при 100°C	После 29ч. при 100°C
Общие загрязнители (39, 41-43, 45,... а.е.м.)	0,1	~7E-03	~3E-04	~4E-04
Перфтор и полифенил эфиры (69, 77 а.е.м.)	0,01	~1,2E-03	~1,3E-04	~1,2E-04
Хлорированные в-ва (35, 37 а.е.м.)	0,01	~3E-03	~1,1E-04	~1,4E-04

В таблице 2 приведены данные об удельном газовыделении водорода. Из-за особенностей конструкции датчика давления типа Баярда-Альперта и, вследствие того, что удельное газовыделение линейно зависит от разности измеряемых давлений, которые напрямую зависят от точности измерения ионного тока, то погрешность измерения удельного газовыделения зависит от погрешности измерения ионного тока. Датчик IONIVAC Sensor IE 414 и

вакуумметр IONIVAC IM 540 измеряют ионный ток с точностью до 1% [6], тогда погрешность измерения удельного газовыделения можно оценить ~2%.

Таблица 2. Удельное газовыделение водорода

Масс-спектр	Газовыделение водорода, $\text{Па} \cdot \text{м}^3 / (\text{с} \cdot \text{м}^2)$
После 5ч. при 100°C	$1,04\text{E-}08 \pm 0,02\text{E-}08$
После 24ч. при 100°C	$1,00\text{E-}08 \pm 0,02\text{E-}08$
После 29ч. при 100°C	$9,96\text{E-}09 \pm 0,2\text{E-}09$

Так же, можно заметить, что с течением времени керамика начинает меньше газить. Для сравнения на рис.7 приведен масс-спектр установки через 24 часа после нагрева на 100°C, а масс-спектр на рис.8 снят при комнатной температуре после проведения эксперимента.

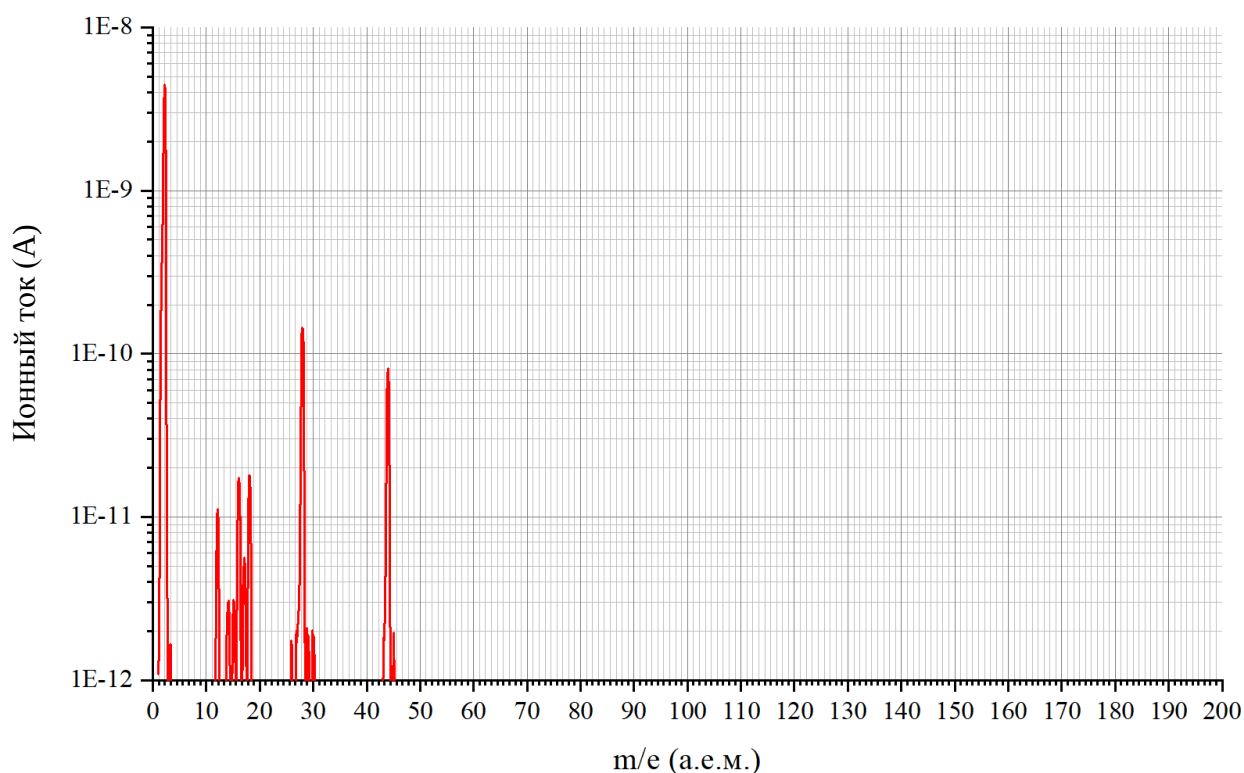


Рис.7 Масс-спектр установки с перекрытой камерой с образцами после 24 часов нахождения при температуре 100°C

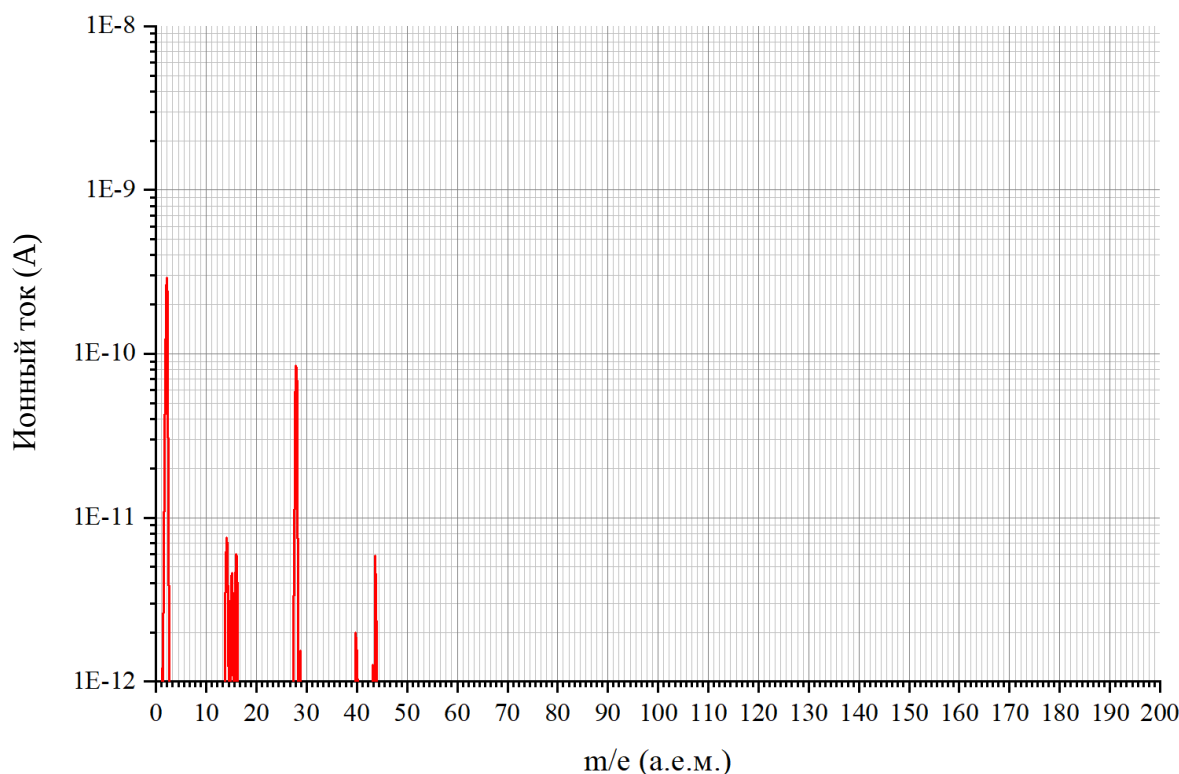


Рис.8 Масс-спектр карбида бора при комнатной температуре сразу после проведения измерений

4. Заключение

Таким образом, результаты, полученные в ходе исследования масс-спектров карбида бора полученных после нахождения керамики при температуре 100°C 5, 24 и 29 часов соответственно, показывают, что керамика карбида бора удовлетворяет требованиям, изложенным в ITER Vacuum Handbook. Удельное газовыделение составило $1.00\text{E-}08 \pm 0.02\text{E-}08 \text{ Па}\cdot\text{м}^3/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$. А концентрация загрязняющих примесей в керамике не превышает 0,1 для общих загрязнителей, 0,01 для перфтор и полифенил эфиров и для хлорсодержащих соединений, причем имеет большой запас – концентрация примесей как минимум в 10 раз меньше необходимого порога.

5. Список литературы

1. ITER Vacuum Handbook. Appendix 13. Guide to Cleaning and Cleanliness for the ITER Project. Revision 1.2. 2009. 14 с.
2. Operating Manual and Programming Reference. Models RGA100, RGA200 and RGA300. Residual Gas Analyzer. Revision 1.8. Sunnyvale, California: Stanford Research System, Inc., 2009. 362 с.
3. Сысоев Ф.Ф., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. М.:Атомиздат, 1977. 304 с.
4. Pfeiffer Vacuum. Mass-spectrometer catalog. Pfeiffer Vacuum GmbH, 2005. 116 с.
5. Leybold full line catalog. Vacuum Measuring, Controlling. Vacuum Gauges; Calibration Service. Cologne: Leybold GmbH, 2018. 102 с.
6. IONIVAC IM 540. Ionization gauge controller. Operating manual. Köln: LEYBOLD VAKUUM GmbH, 2004. 84 с.
7. Handbook of Vacuum Technology. Edited by Karl Jousten. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 1053 с.