

石墨第一壁化学腐蚀的温度特性

朱毓坤 王明旭 王志文 邓冬生
(核工业西南物理研究院, 成都 610041)
(收稿日期 1996-05-06)

TEMPERATURE CHARACTERISTICS OF CHEMICAL EROSION OF GRAPHITE FIRST WALL

Zhu Yukong Wang Mingxu Wang Zhiwen Deng Dongsheng
(Southwestern Institute of Physics, Chengdu 610041)

Abstract: The chemical sputtering of graphite was carried out in an ultrahigh vacuum chamber of a secondary ion mass spectrometry. An incident energetic deuterium ion beam was used singly or combined with a neutralization electron beam to simulate plasma radiation. The temperature of the graphite sample was regulated from room temperature to 1 000 K. The sputtering products ranged from m/e 2~44 as a releasing molecule beam from the radiated graphite sample were analyzed in situ with a quadruple mass spectrometer SQ¹⁵⁶. The temperature characteristic of the releasing deuterio-methane CD_4 from graphite SMF-800 sample bombarded by a deuterium ion beam of 1.3 $\mu A/3 keV$ was observed. The releasing peak of CD_4 due to the enhanced chemical sputtering is sited in temperatures around 780 K.

Keywords: Deuterium beam, Graphite, Chemical erosion, Temperature characteristic.

摘 要: 石墨的化学腐蚀实验是在 LAS-2000 二次离子质谱仪的分析室中进行的, 入射高能氘离子束单独轰击或和一中和电子束联合轰击石墨以模拟等离子体辐照。石墨样品的温度从 300~1000 K 可调。石墨样品是从进行过氢离子辐照实验的 SMF-800 石墨第一壁组件上切割下来的, 它在氘束轰击下释放的产物($m/e=2\sim 44$ 范围内)用四极质谱探头 SQ¹⁵⁶ 进行原位的分子束质谱分析, 得到了在 1.3 $\mu A/3 keV$ 氘束轰击下石墨样品释放氘甲烷(CD_4)的温度特性, 在 780 K 温区有一个因增强的化学腐蚀而形成的释放高峰。分析研究了氘甲烷的温度特性。

关键词: 氘束、石墨、化学腐蚀、温度特性。

石墨和碳基材料因其低原子序数和良好的热性能, 已成为目前核聚变研究装置中常用的一种面向等离子体的第一壁材料。石墨和碳基第一壁在氢/氘等离子体辐照下的腐蚀, 尤其是形成碳氢化合物的化学腐蚀是高温等离子体的重要杂质源之一。

文献^[1~5]等对石墨的化学腐蚀进行了研究, 指出了纯石墨在 高能氢离子作用下的化学腐蚀在靶温 800 K 处呈现出增强腐蚀峰。Erents 等^[1,2]提出了化学腐蚀形成甲烷的产额比例于石墨表面的氢浓度的经验模型。

我国 HL-1 托卡马克使用的 G³ 石墨轨道型活动孔栏表现出了良好的抗热冲击性能。石墨孔栏边缘没有发生被等离子体轰击而溶化的现象^[6], 在李片石墨探针边缘观察到化学腐蚀和辐照增强升华后的表面形貌^[7]。新建成的 HL-1M 托卡马克第一壁采用了 SMF-800 石墨, 它是上海碳素材料厂生产的高纯高强度石墨。本工作是在 G³ 和 SMF-800 石墨第一壁样品高温热

解出气后^[8],进行了高能氙离子辐照实验。本文主要描述氙离子束辐照石墨形成氙甲烷的温度特性的实验结果,提出了氙甲烷的产额除和表面氙密度有关外,还和氙甲基(CD_3)的表面密度有关的理论解释。

1 实验安排

石墨的辐照实验是在 LAS-2000 SIMS 系统^[8]的分析室中进行的。氙离子束、电子束、石墨靶和四极质谱探头的空间配置如图 1 所示。氙离子束在水平面内以 45° 入射角轰击石墨靶。可供选用的一个中和电子束在 ZOE 垂直平面内以 30° 掠射角轰击石墨靶。石墨靶面释放物,由正对的相距约 1 cm 处的四极质谱探头 SQ156 检测。

分析室的本底真空可达 $P_0 = 2 \times 10^{-8}$ Pa。依靠离子枪的差动泵抽气,离子枪引入氙气后的工作气压 $P_1 = 3.5 \times 10^{-4}$ Pa,分析室仍可维持在 $P_2 = 5.9 \times 10^{-7}$ Pa 超高真空。氙来自超纯氢发生器(DCH-400),它是由重水电离后经钽膜过滤纯化而得到的,从而获得了较纯的氙离子束。轰击石墨的氙束为 $\sim 1 \text{ } \mu\text{A}/3\text{keV}$,剖面半高峰宽为 4.5 mm,中心电流密度 i_0 为 $0.62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,相应的中心离子通量为 4×10^{15}

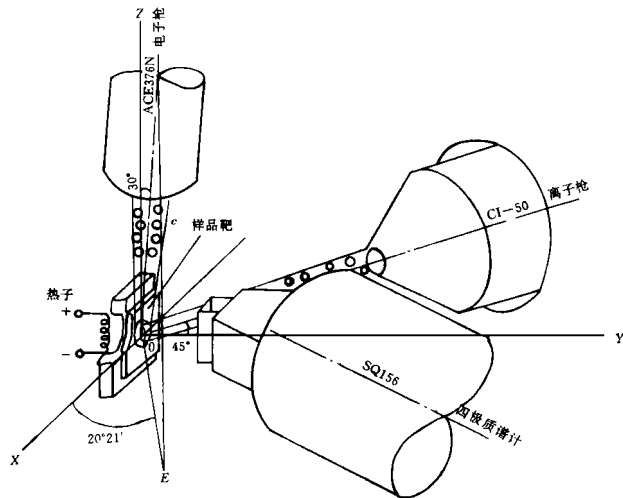


图1 实验安排示意图

$\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

石墨第一壁曾经历的氢离子辐照参数为:离子能量 $0.5 \sim 2.1 \text{ keV}$,辐照剂量 $8.35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$,第一壁温度 350°C 。切割下来的石墨样品尺寸为 $12.1 \text{ mm} \times 11.8 \text{ mm} \times 1.96 \text{ mm}$,表面抛光。靶由热丝加热可达 1000 K 。靶温测量系统曾用直接置于样品背面的 NiCr-NiSi 热偶标定过的^[9]。本实验所测石墨靶温的误差在 5% 以内。

2 实验结果

石墨样品在真空高温去气后,进行了 $1.8 \text{ } \mu\text{A}/3\text{keV}$ 的氙离子束的 45° 入射轰击。用 SQ156 四极探头检测到的石墨表面释放物质处于 $Me^{-1} = 2 \sim 44$ 的质谱范围内,它们是氙/氢碳化合物系列的质谱族。图 2 示出了在化学腐蚀增强温区内的 823 K 时,石墨释放的离子轰击感生的气体质谱(实棒),以及离子束断流瞬间的气体质谱(空棒)。

对比于离子束断流时的质谱峰高,氙束轰击下石墨释放出的 D_2 ($Me^{-1} = 4$) 组分的计数减少了 195 s^{-1} ,相对减少了 8.8%;而 DH ($Me^{-1} = 3$) 组分的计数增加了 150 s^{-1} ,相对增加了 5.9%。其余碳氢氙化合物的组分计数大多是增加的。这表明大约有 9% 的 D_2 束在石墨表面被动态俘获,这和文献^[1]指出在化学反应增强温区有 9% 氙束被石墨俘获的实验结果相一致。被

俘氘束中的 38%转化为 DH 而释离表面,其余 62%转化为 C_nD_m 等化合物而释离表面。图 2 中示出氘束轰击下质谱峰高有明显增长的为 $Me^{-1} = 14, 15, 16, 18, 20, 26, 28, 44$ 等。表 1 列出了氘束轰击感生的主要氘化合物的相对增长率 δ 。 $\delta = \Delta i_n / i_n$, i_n 为氘束断流时的 n 组分的计数。

表 1 反映了在石墨化学腐蚀增强温区,氘束轰击石墨不仅形成 CD_n 系列产物,而且还有 C_2D_m 系列。其中 $CD (Me^{-1} = 14)$ 的产额虽是较小的,但其相对增长率 δ 却为最大,达 1.1。这说明尽管氘次甲基 ($CD\equiv$) 滞留在石墨表面时有三对共价键与表面相联,束缚能很大,但在 823 K 和氘束轰击下已有足够的激活能使 CD 克服表面束缚而释放到空间。再加上 CD_n 和 C_2D_m 在四极质谱探头的电离室中均能被离解而产生 CD ,使 CD 的相对增长率 δ 为最大的。

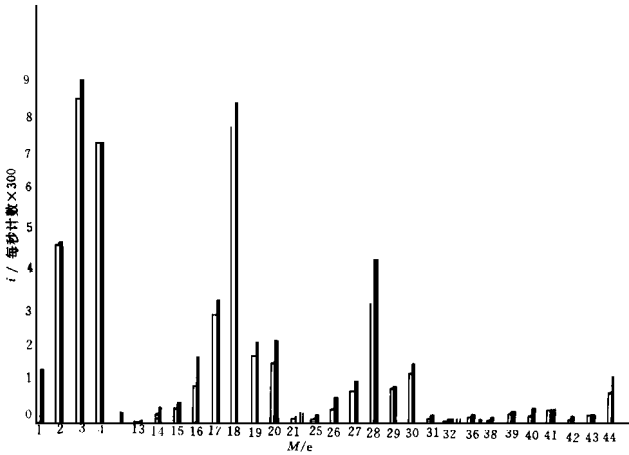


图 2 氘离子束轰击石墨释放气体的质谱(实棒),离子束断流时的气体质谱(空棒)

氘束 1.8 $\mu A/3keV$,石墨 SMF800 第一壁,石墨靶温 823 K

表 1 823 K 下氘束轰击石墨释放物的相对增长率

释放物质谱 M/e	12	13	14	15	16	20	26	28	44
释放组分	C	CH	CD	CDH	CD ₂	CD ₄	C ₂ D	C ₂ D ₂	C ₃ D ₄
相对增长率/%	~0	0.4	1.1	0.43	0.74	0.35	0.91	0.35	0.47

质荷比 $Me^{-1} = 20$ 的讯号是氘束轰击石墨感生 CD_4 的特征讯号,其讯号强度反映了氘甲烷 (CD_4) 的产额。图 3 示出了准热平衡下,氘束轰击石墨感生氘甲烷的温度特性。可以看到在 780 K 附近有一个明显的峰区。这与文献^[3,4]所指出的在 800 K 附近有形成碳氢化合物的化学腐蚀增强温区的实验结果相一致。有关这个释放 CD_4 的增强温区的机理论论将在第三节中讨论。

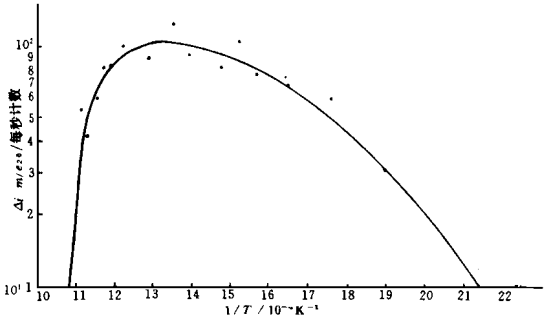


图 3 氘束轰击石墨感生氘甲烷的温度特性氘束 1.3 $\mu A/3keV$,石墨 SMF800 第一壁

图 4 示出了氘束轰击石墨释放 D_2 和 CD_3 的温度特性。在室温至 1 000 K 的温区内, D_2 的释放率缓慢地下降了 15%;而氘甲基 (CD_3, Me^{-1}

$=18$) 的释放则在 870 K 处存在峰值, 870 K 以后随温度升高而急剧下降。氘分子释放率和氘甲基释放率的相乘积在 800 K 处有峰值, 这正好与甲烷的释放率的峰值温区相符。

G³ 高纯石墨是自贡东新电碳厂的产品。用 2.3 $\mu\text{A}/3\text{keV}$ 氢离子束和相应的中和电子束从不同的方位角联合同时轰击 G³ 石墨靶(图 1)。在室温至 400 °C 温区内测试了石墨释放甲基(CH_3 , $Me^{-1}=15$)、乙烯(C_2H_4^+ , $Me^{-1}=28$)和丙烷(C_2H_6^+ , $Me^{-1}=44$)的温度特性。电子束的协同轰击, 使石墨释放出较多的碳氢化合物, 例如, 甲基产额的增长系数在 1.2~1.7 之间。

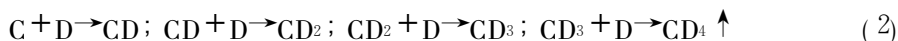
3 氘束轰击石墨释放氘甲烷的机理讨论

文献^[1,2]总结了前人的实验研究, 提出了甲烷产额 γ 的一个经验模型,

$$\gamma = f(n_s) F(T) \propto n_s \exp(-E_R/RT) \quad (1)$$

式中, $F(T) = A \exp(-E_R/RT)$ 是甲烷的化学反应速率, E_R 是化学反应的激活能, A 是常数; 而 $f(n_s)$ 是决定于石墨表面氢浓度的一个函数。Erents 等认为甲烷的形成是被俘获的氢和石墨表面相互作用的结果^[1], 甲烷产额是甲烷化学反应率随温度增加和表面氢居留时间随温度减小的综合结果。

早期的工作指出^[10], 甲烷是由表面多级化学合成反应产生的, 即



在一定的温度和高能氘束轰击下所激活的石墨表面, 碳和氘(表面俘获的氘原子)逐级合成 CD , CD_2 , CD_3 和 CD_4 。最终产物 CD_4 将全部释离表面, CD_4 的释放率 γ 就等于其化学合成速率; 中间产物 CD , CD_2 , CD_3 等因具有未饱和的共价键而被表面所束缚, 在一定的激励下只是部分地释离表面, 它们在表面的居留时间将因热和粒子轰击等激励而缩短。根据化学反应动力学和式(2), CD_4 的释放率 γ 应比例于居留在石墨靶表层的氘原子密度 n_D 和氘甲基密度 n_{CD_3} , 有

$$\gamma = A n_D n_{\text{CD}_3} \exp(-E_R/RT) \quad (3)$$

式中, E_R 是 CD_4 化学合成反应的激活能, A 是常数。这个模型得到了氘束轰击石墨实验结果(图 4)的支持。在室温至 1 000 K 温区内, 氘离子束轰击石墨时, 石墨表面的氘密度相对变化在 15% 以内, 但氘甲基 CD_3 的表面密度却是经历了先是随着温度因 CD_3 化学合成而增加, 又随着更高的温度下因 CD_3 急剧释离表面而减少。由此造成氘甲烷产额先是随着温度而上升, 又随着较高的温度而急剧地下降, 使 CD_4 的释放在 780 K 处形成尖锐的高峰。780 K 后更高的温度, 释放 CD_4 下降了, 但入射氘束被俘获后形成更多的 CD , CD_2 , CD_3 并直接释放至空间。所以总的氘束溅射产额基本上是随着温度而上升的, 一直至 1 850 °C 以上发生辐照增强升华现象^[11]。这样石墨的化学腐蚀温区的 CD_4 释放率 γ 仍可用经验公式^[2]表达为

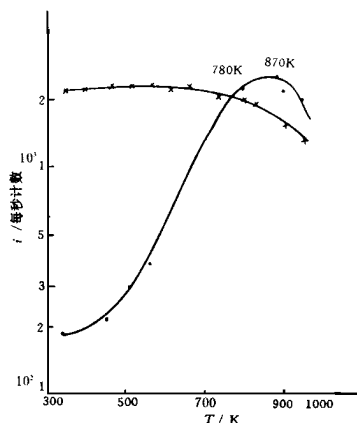


图 4 1.3 $\mu\text{A}/3\text{keV}$ 氘离子束轰击下, 石墨 SMF800 第一壁释放氘(D_2 , $Me^{-1}=4$)和氘甲基(CD_3 , $Me^{-1}=18$)的温度特性

$$\gamma = \frac{J_0 A \exp(-E_R/RT)}{J_0 \sigma + K_0 \exp(-E_1/RT)} \quad (4)$$

式中, J_0 为稳态下入射氘离子束通量, σ 为 D 与 CD_3 的离子感生脱附的综合截面积, E_1 为 D 与 CD_3 热脱附的综合激活能, K_0 是一常数。实验拟合出 CD_4 化学合成激活能 E_R 为 $32.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 D 与 CD_3 热脱附的综合激活能 E_1 为 $137.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于 D 和 CD_3 均有共价键为表面所束缚, 所以 E_1 值较大。

未经氢离子辐照过的 SMF-800 石墨样品, 其 E_R 为 $41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_1 为 $158.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1[12]}$ 。

4 小结

在室温至 $1\,000 \text{ K}$ 温度范围内, 对 $1.3 \text{ MA}/3\text{keV}$ 氘束轰击 SMF-800 石墨第一壁的释放物, 用 SQ 156 四极质谱探头进行了原位分子束检测。在石墨第一壁样品慢速线性升温 ($0.065 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) 过程中, 连续扫描记录了氘束轰击下和无氘束轰击下 $Me^{-1} = 2 \sim 44$ 范围内的释放物质谱。氘离子束斩波间隔为 200 s (即扫描 $Me^{-1} = 2 \sim 44$ 全谱二次的时间)。这样获得了 $1.3 \text{ MA}/3\text{keV}$ 轰击下石墨第一壁释放物的释放速率的温度特性。 CD_4 在 780 K 处有释放峰。 CD_3 在 870 K 处有释放峰。氘 (D_2) 的释放从室温至 $1\,000 \text{ K}$ 温区内是缓慢下降的。这表明入射氘束随温度升高而被俘获的几率升高, 在石墨表面合成释放更多的碳氘化合物。这样, 高温 800 K 以上, 释放氘甲烷的单项产额虽然急剧下降了, 但总体讲来, 石墨的总的化学腐蚀率并非随温度而急剧下降的。

提出了氘束轰击石墨释放氘甲烷的产额除了和表面氘原子密度有关外, 还应和表面氘甲基密度有关, 即

$$\gamma = A n_D n_{CD_3} \exp(-E_R/RT)$$

根据实验结果, 拟合出氘甲烷的化学合成激活能为 $E_R = 32.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, CD_3 和 D 热脱附的综合激活能为 $E_1 = 137.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。未经氢离子辐照过的 SMF-800 石墨样品的 E_R 为 $41.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, E_1 为 $158.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这说明石墨第一壁氢离子辐照后, 导致表层结构疏松, 化学腐蚀率增加。

对 G^3 石墨, 进行了 $2.3 \text{ MA}/5\text{keV}$ 氢离子束和中和电子束的联合同时辐照。电子束的协同辐照, 使 G^3 石墨释放出更多的碳氢化合物, 其中甲基 (CH_3) 产额的增加系数在 $1.2 \sim 1.7$ 之间 (室温至 400°C 温区)。

等离子体辐照涉及离子、电子和光子等粒子同时轰击而引起的协效应。它产生的壁腐蚀远大于各单个粒子轰击所造成的腐蚀的线性叠加。因此, 在托卡马克中进行等离子体辐照石墨的原位实验研究, 并探索第一壁优化处理和杂质控制的新技术是必要的。

参 考 文 献

- 1 Erents S K, Braganza C M, McCracken G M. Methane formation during the interaction of energetic protons and deuterons with carbon. J. Nucl. Mater., 1976, (63): 399
- 2 Braganza C M, Erents S K, McCracken G M. Interactions of $5 \sim 30 \text{ keV}$ deuterons with a carbon surface. J. Nucl. Mater., 1978, (75): 220

- 3 Vietzke E, Erdweg M, Flaskamp F et al. Synergistic effects in chemical erosion of first wall components. Proc. 1X, IVC-VICSS. Madrid: 1983, 627
- 4 Garcia-Rosales C, Roth J. Chemical sputtering of pyrolytic graphite and boron doped graphite USB 15 at energies between 10 and 1 000 eV. J. Nucl. Mater., 1992. (196-198):573
- 5 Balooch M, Olander D R. Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. III. hydrogen. J. Chem. Phys., 1975, 63(11):4772
- 6 朱毓坤,王明旭,孙守祁等.HL-1 托卡马克真空室的运行状态分析.核聚变与等离子体物理,1995,15 (3):30
- 7 朱毓坤,李国栋,王明旭等.HL-1 托卡马克等离子体刮削层中的热量和表面腐蚀实验.真空科学与技术,1992,12(4):322
- 8 朱毓坤,严东海,房开金等.微型环流器孔栏的表面分析.核聚变与等离子体物理,1983,3(4):208
- 9 Zhu Yukun, Yan Donghai, Fang Kaijin. Experimental study of thermal desorption from GH³⁹ stainless steel. J. Nucl. Mater., 1984,(128-129):784
- 10 Zhu Yukun, Feng Guangze, Yan Donghai et al. Plasma-surface interaction studies in the HL-1 Tokamak. J. Nucl. Mater., 1988, (162-164):488
- 11 Reichle R, Summers D D R, Stamp M F. Carbon yields and influxes as a function of target temperatures in JET X-point discharges. J. Nucl. Mater., 1990, (176-177):375
- 12 王明旭,朱毓坤,邓冬生等.石墨及其涂层材料性能的研究.待发表

作者简介: 朱毓坤,核工业西南物理研究院研究员,国内著名的核真空物理学家。四川省真空学会理事长。

神经痛的低温治疗器

日本一家公司研制成功一种专治神经痛的低温治疗器,配有一种特殊的低温治疗针。5年前他们曾研制了一种低温神经止痛疗法。新的疗法不仅仅作用于皮层表面,还可以作用到人体内部的神经上。可以治疗坐骨神经痛、肌肉疼痛,还可以清除神经压迫和脸部的疼痛。接受治疗的时间为几周,治疗过程中不使用止痛药。制冷剂用液氮。低温治疗针可以刺激有关的神经,从而达到止疼的效果。

(张肇富摘编自《医学と器械》(日)1996(1))