

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Полозова Полина Алексеевна

КУРСОВАЯ РАБОТА

Исследование зависимости газовой выделенности керамики карбида бора от
температуры и времени нахождения в вакууме

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19310

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. А.А.Шошин
Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. А.А. Симонов
Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин
Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2020

Аннотация

Целью работы являлось изучение вакуумных свойств керамики карбида бора, которую планируется использовать в вакууме диагностических портов ИТЭР для нейтронной защиты. Для этой цели 638 керамические плиты общей площадью 4,56 м², после предварительной мойки в этиловом спирте, сушки и отжига, поместили в вакуум на длительное время. После прогрева системы, ее остывания и нагрева до 100 °С были записаны масс-спектры газовой выделенности всей установки с керамикой и отдельные спектры для керамики и установки. На основании полученных данных был сделан вывод, что данная керамика удовлетворяет требованиям ITER Vacuum Handbook [1].

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

Оглавление

Введение	4
Теоретическая часть [2]	5
Экспериментальная часть работы.	10
Методика расчётов	12
Обработка экспериментальных данных и основные результаты	13
Заключение	15
Список литературы	15

Введение

Масс-спектрометрия - метод исследования и идентификации вещества, позволяющий определять концентрацию различных компонентов в нём (изотопный, элементный или химический состав). Основой для измерения служит ионизация компонентов, позволяющая физически различать компоненты на основе характеризующего их отношения массы к заряду. Благодаря измерению интенсивности ионного тока, можно осуществлять отдельный подсчёт доли каждого из компонентов. В силу того, что химический состав позволяет судить о свойствах и происхождении вещества, масс-спектрометрия имеет большое значение в науке, промышленности и медицине. В частности, метод масс-спектрометрии используется в данной работе для изучения свойств керамики В₄С, используемой в вакууме в диагностических портах в ИТЭР.

Данная работа основана на изучении свойств керамики, а именно – на изменении ее свойств в зависимости от времени, проведенного в вакууме.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Ознакомиться с принципами методов исследования газовых смесей при помощи масс-спектрометрии.
2. Ознакомиться с методом регистрации масс-спектров.
3. Снять масс-спектры установки и керамики.
4. Посчитать удельный поток газовой выделенной для каждого из пиков, а также проверить еще несколько критериев, указанных в ITER Vacuum Handbook [1].
5. Сравнить результаты эксперимента с ранее полученными.

Теоретическая часть [2]

Процесс ионизации:

Часть атомов/молекул, находящихся в составе исследуемого газа, после электронного удара становится ионами. Так появляются одно- и многозарядные положительные ионы.

Энергия электронов сильно влияет на количество и на тип образующихся ионов. Уровень энергии, с которого начнётся процесс ионизации нейтральных частиц, должен быть выше потенциала ионизации. Количество возникающих ионов резко возрастает с повышением энергии электронов и достигает максимума при значениях 50-150 эВ, в зависимости от типа ионизируемого газа, а затем снова снижается при дальнейшем увеличении энергии. Выработка ионов, а вместе с тем и сила тока должны быть настолько большими, насколько это возможно. Поэтому в большинстве случаев используются электроны с энергией в диапазоне от 70 до 100 эВ.

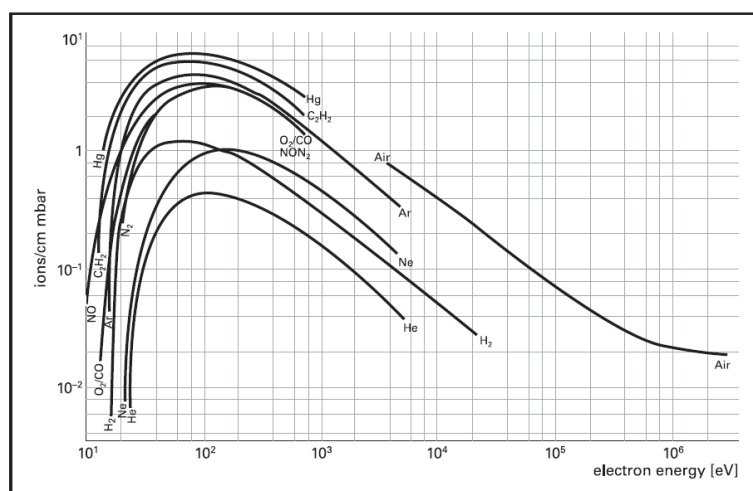


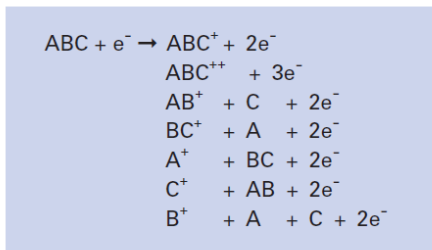
Рис.1. Зависимость выработки ионов от энергии электронов.

Ионный ток i_k^+ газовой компоненты k может быть вычислен по формуле:

$$i_k^+ = i^- * I * s * p_k [A]$$

где: i^- = электронный ток [A], I = длина свободного пробега электронов [cm],
 s = эффективность ионизации [1/(cm*mbar)], p_k = парциальное давление, создаваемое частицами k [mbar]

Количество возможных видов ионов увеличивается с ростом числа атомов в молекулах. В дополнение к одно- и многозарядным молекулярным ионам, возникают отдельные осколки, которые в дальнейшем могут ассоциировать, образуя ионы, подобные AC^+ .



Относительное количественное превосходство отдельных видов ионов зависит от характеристик молекул, что является одним из ключевых моментов в дальнейшем газовом анализе.

Как показано на рис.2, путём изменения энергии электронов мы можем модулировать количество ионов с разными зарядами. Например, используя электроны низких энергий (< 43 эВ для аргона), мы сокращаем число многозарядных ионов.

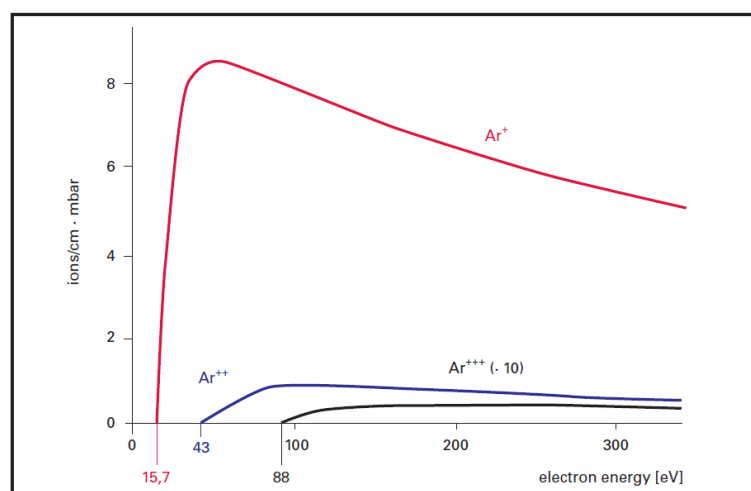


Рис.2. Зависимость количества одно- и многозарядных ионов от энергии электронов (на примере аргона).

Проблема наложения ионных токов разного происхождения (от молекул с разными массовыми числами) возникает, когда исследуемый газ состоит из нескольких компонентов, что происходит довольно часто.

Работа ионного источника:

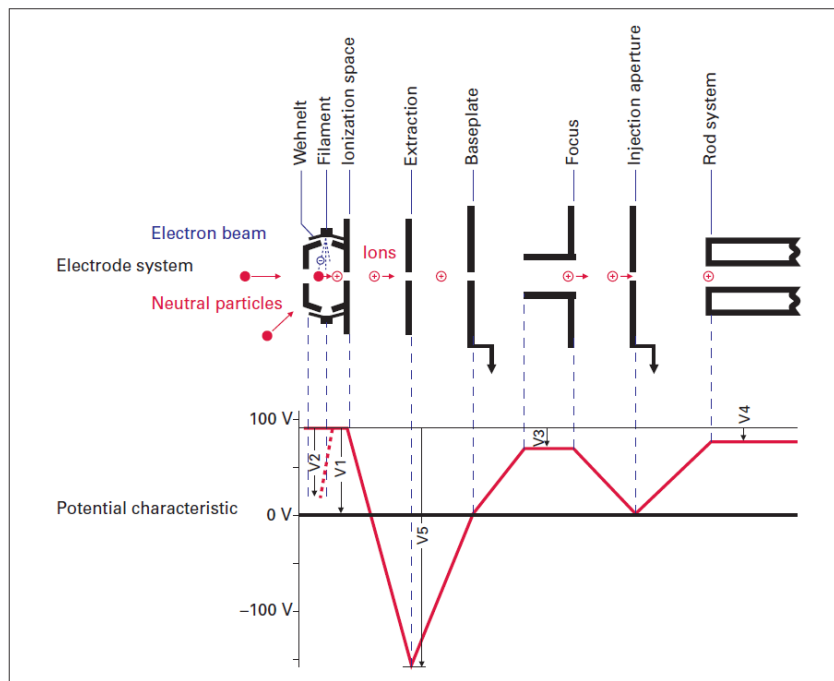


Рис.4. Схема электродов и распределение потенциала внешнего приложенного поля.

Нейтральные частицы поступают в формирующий зазор, ионизируются посредством электронов, эмитируемых нитью накала, и разгоняются. Из распределения потенциала на рис.4. очевидно, что электроны поступают только в формирующий зазор, не выходя в окружающую среду. Образовавшиеся положительные ионы ускоряются, вылетая из формирующего зазора, а затем приложенным электрическим полем замедляются до энергий, соответствующих потенциалу.

Разделение по массе:

Мы можем разделить ионы по их m/q соотношению, если поместим их в высокочастотный переменный квадрупольный потенциал, созданный 4 цилиндрическими стержнями. Для описания движения ионов в квадрупольном поле используются функции Матьё:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + [a - 2q * \cos(2x)] * y = 0$$

Где a и q – параметры, от которых зависит поведение решения (устойчивое/неустойчивое).

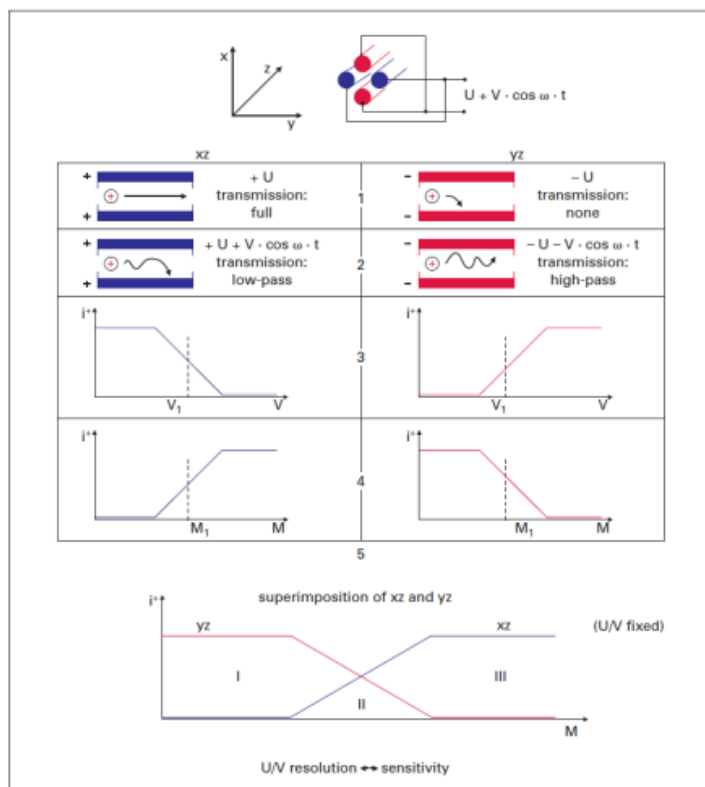


Рис.5. Принцип разделения ионов по их m/q соотношению.

Если постоянное напряжение будет равным 0, стержни будут работать как фильтр масс, при достаточно низкой частоте потенциала система будет пропускать практически все ионы, которые изначально двигались по прямой траектории. Данный прием используется при необходимости измерить полное давление газа. При увеличении частоты переменного потенциала ионы с наименьшими массами отклоняются.

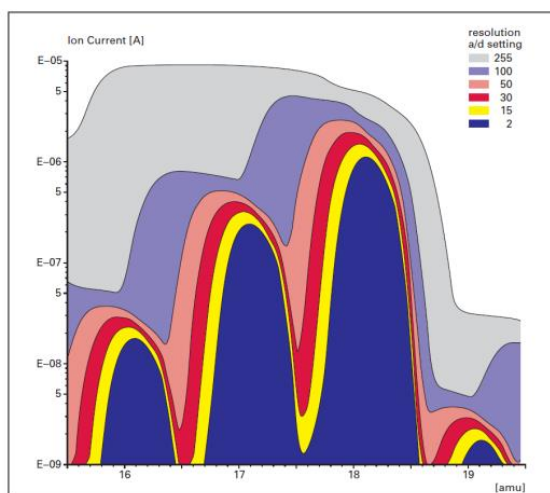


Рис.6. Зависимость ионного тока от отношения переменного и постоянного потенциала

Отношение U/V является функцией массового числа M , т.е. разрешение масс-спектрометра увеличивается пропорционально M , но при этом уменьшается пропускная способность стержней.

Качество квадрупольного фильтра масс зависит от диаметра стержней r , частоты переменного потенциала f и длины стержней L .

Еще один критерий размеров стержней – чем больше диаметр и длина, тем выше у фильтра пропускная способность.

Детектирование ионов:

Ионы, будучи разделенными по соотношению m/q , могут быть зарегистрированы следующими детекторами: 1) Цилиндр Фарадея. 2) Вторично-электронный умножитель (динод). Выбор детектора основывается на требуемой чувствительности и скорости распознавания. В используемом для данной работы масс-спектрометре установлен цилиндр Фарадея, распознающий только положительные ионы.

Экспериментальная часть работы.

Экспериментальная установка и масс-спектрометрия

Полтора года назад была проведена подготовка керамики к вакуумным измерениям. Перед экспериментом провели мойку защитной кассеты в этиловом спирте, затем мойку в ультразвуковой ванне в дистилляте в течение 10 минут. После - отжиг в вакуумной печи при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Керамика, которая будет использована в портах ИТЭР, пройдет такую же очистку. После этого образцы были помещены в вакуумную камеру измерительного стенда, упрощенная схема которого показана на Рис.8.

Измерение газовыделения производилось в два этапа: **1.** Измерение газовыделения с поверхности пустого объема. По результатам измерений получили вклад газового потока, созданного гажением пустого тестируемого объема. **2.** Измерение газовыделения с поверхности объема с керамикой внутри.

Используя результаты измерений первого этапа, получим газовыделение содержимого тестируемого объема;

Подготовка к измерениям:

1. Нагрев тестовых объемов с комнатной температуры до 200 °С в течение 10 часов. Измерительная часть не прогревается. Выдерживание при этой температуре 11 часов.
2. Нагрев измерительной части (насос, датчик давления, масс-спектрометр и прочее).
3. Нагрев тестовых объемов до 240 °С в течение 1 часа. Выдерживаем сутки.
4. Охлаждение до комнатной температуры в течение 18 часов.
5. Нагрев до 100 °С в течение 3 часов и проведение измерений.

Затем каждые несколько месяцев измерения повторялись:

1. Образцы нагревались до 100 °С и выдерживались 5 дней
2. Нагрев измерительной части (насос, датчик давления, масс-спектрометр и тд)
3. Проведение измерений при температуре образцов 100 °С.
4. Охлаждение до комнатной температуры.

Контроль давления в установке осуществляется датчиком давления с горячим катодом (предельный вакуум до 10^{-12} Торр) и квадрупольным масс-спектрометром с пределом измерения 200 а.е.м. Давление в системе достигается при помощи комбинированного насоса (магниторазрядный насос и титановый испаритель) с суммарной скоростью откачки до 1000 л/с по водороду. Наружные стенки стенда прогревались резистивным методом. Внутри образцы нагреваются излучением и контактной теплопроводностью со стенками. Контроль температуры выполнялся термопарами (хромель/копель).

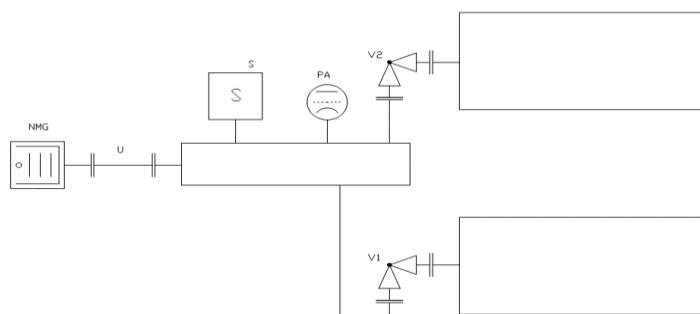


Рис.8. Упрощенная схема измерительного стенда. NMG – насос ионно-геттерный, S – масс-спектрометр, PA – высоковакуумный датчик давления с горячим катодом, U – элемент вакуумной камеры с известной молекулярной проводимостью.

Методика расчётов

Метод измерения основан на измерении перепада давлений на элементе с известной молекулярной проводимостью. Газовый поток может быть вычислен следующим образом:

$$Q = U \times (P1 - P2) \times K$$

где U – известная молекулярная проводимость трубопровода (см. рис. 1), равная 11 л/с для водорода и 3 л/с для азота при температуре 100°C; $P1$ – давление в измерительной системе; $P2$ – давление у вакуумного насоса, K – коэффициент калибровки для датчика давления, равный 2,3. Проводимость $U \ll S$ скорости откачки вакуумного насоса, поэтому $P2 \ll P1$ и выражение примет вид:

$$Q = K * P_1 * K$$

Открывая и закрывая вентили V1 (Рис. 8) возможно вычислить газовый поток тестируемого объема.

$$Q1 = U * (P1 - P0) * K = U * \Delta P * K$$

где Q_1 – газовый поток из тестируемого объема; P_1 и P_0 давления в измерительной системе с открытым и закрытым вентилем V_1 .

В итоге для удельного газового потока имеем формулу:

$$q = \frac{K * \Delta P * U}{S_{\text{всей керамики}}}$$

Обработка экспериментальных данных и основные результаты

Критерий прохождения теста (согласно ITER Vacuum Handbook [2]):

Удельное газовыделение имеет следующие величины: по водороду менее 10^{-7} Па*м³/с/м²; по остальным газам менее 10^{-9} Па*м³/с/м² (для каждого отдельного пика).

Газовыделение измеряется при температуре тестовых образцов 100 °С. Дополнительные требования к спектру остаточных газов, демонстрирующие отсутствие загрязнения запрещенными в вакуумной камере ИТЭР веществам (например, содержащих хлор):

1) Сумма пиков (39+41+42+43+45+ выше, кроме следующих пиков: 69, 77, 132, 129, 131, 84, 86, 83), деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше или равна 0,1; 2) Сумма пиков (69 и 77), деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше или равна 0,01; 3) Сумма пиков (35 и 37), деленная на сумму всех пиков, должна быть меньше или равна 0,01.

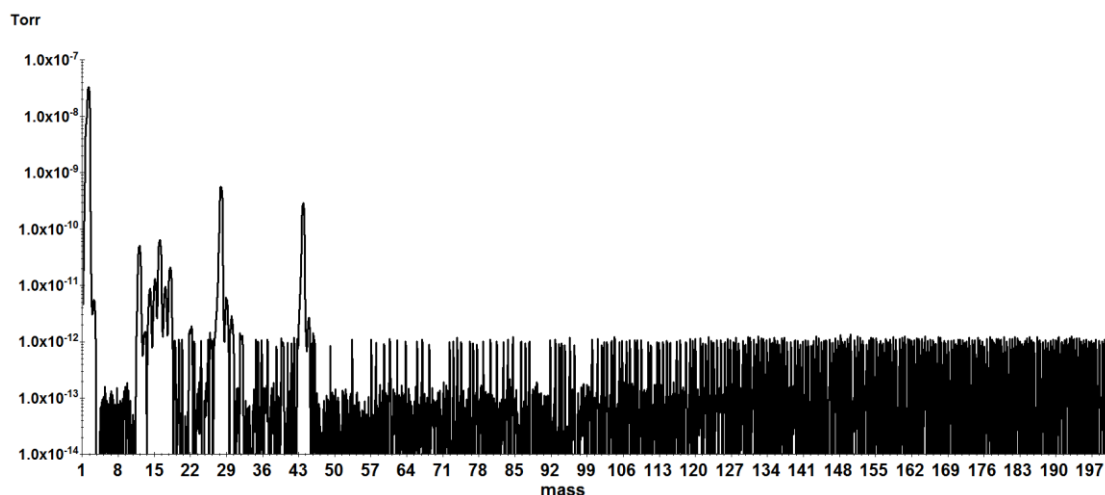


Рис.9. Спектр остаточных газов керамики карбида бора и установки.

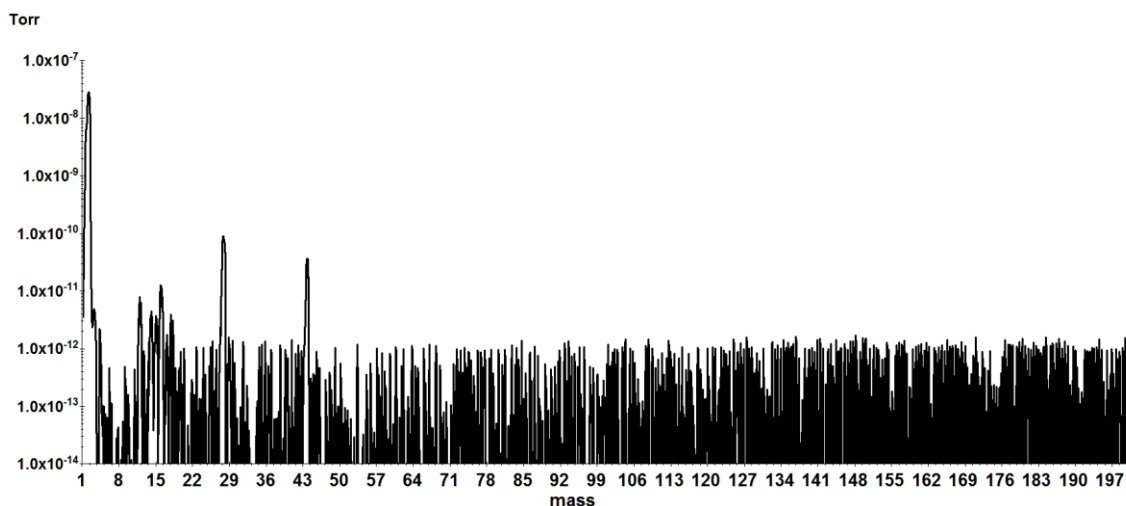


Рис.10. Спектр остаточных газов керамики карбида бора.

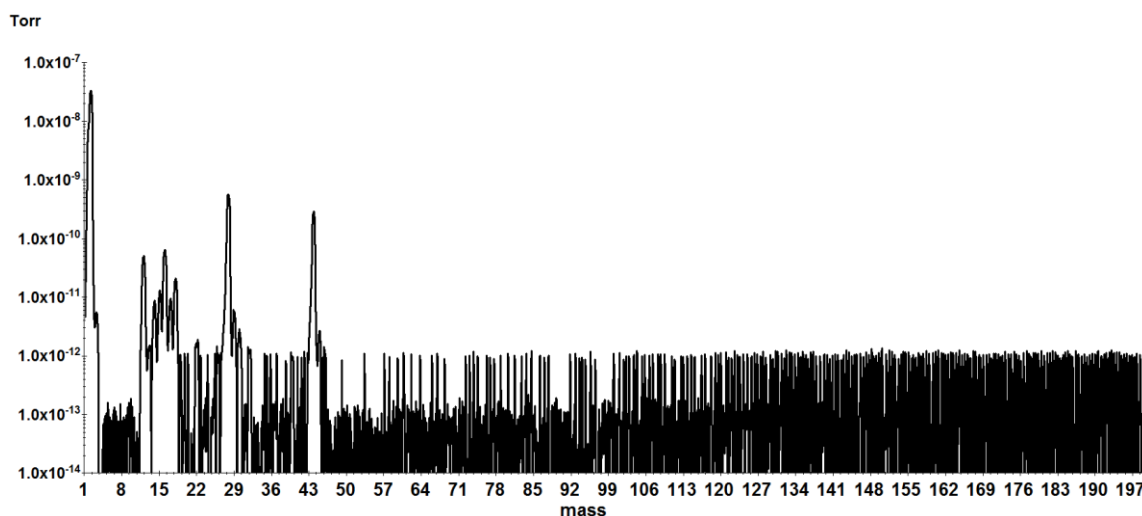


Рис.11. Спектр остаточных газов установки.

В результате эксперимента было вычислено удельное газовыделение водорода

$$Q_{H_2} = 4,1 * 10^{-9} \frac{\text{Па} * \text{м}^3}{\text{с} * \text{м}^2}. \text{ Что удовлетворяет требованиям ИТЭР [1].}$$

m	P'/P(H)
28	3,53*10 ⁽⁻³⁾
44	0,77*10 ⁽⁻³⁾
16	0,61*10 ⁽⁻³⁾
12	2,65*10 ⁽⁻⁴⁾

Табл.1. Отношение давлений пиков с разными массовыми числами и пика водорода.

Σ пиков 39+41+42+43+45+	Σ пиков 69, 77, 132, 129, 131, 84, 86, 83	Σ всех пиков	Σ пиков 69+77	Σ пиков 35+37
65*10 ⁽⁻¹²⁾	7,6*10 ⁽⁻¹⁴⁾	20118,4*10 ⁽⁻¹²⁾	0	5,2*10 ⁽⁻¹³⁾

Табл.2. Суммы различных пиков.

Отношение Σ пиков 39+41+42+43+45+ кроме Σ пиков 69, 77, 132, 129, 131, 84, 86, 83 к общей сумме пиков = 0,003. Отношение Σ пиков 69+77 к Σ всех пиков = 0. Отношение Σ пиков 35+37 к Σ всех пиков = $2,6 * 10^{-5}$. Полтора года назад в ходе эксперимента [3,4] были получены следующие данные по удельному газовыделению водорода из данной керамики:

$$Q_{H_2} = 1,04 * 10^{-8} \frac{\text{Па} * \text{м}^3}{\text{с} * \text{м}^2}$$

Удельное газовыделение остальных примесей было ниже удельного газовыделения водорода минимум на 2 порядка.

Заключение

Удельное газовыделение по водороду = $4,1 * 10^{-9} \frac{\text{Па} * \text{м}^3}{\text{с} * \text{м}^2} < 10^{-7} \frac{\text{Па} * \text{м}^3}{\text{с} * \text{м}^2}$. Из табл.1. делаем вывод, что пик водорода выше других более чем в 100 раз, поэтому по остальным газам удельное газовыделение будет менее $10^{-9} \frac{\text{Па} * \text{м}^3}{\text{с} * \text{м}^2}$ (для каждого отдельного пика). Отношение Σ пиков 39+41+42+43+45+ кроме Σ пиков 69, 77, 132, 129, 131, 84, 86, 83 к общей сумме пиков = 0,003, что $< 0,1$. Отношение Σ пиков 69+77 к Σ всех пиков = 0 $< 0,01$. Отношение Σ пиков 35+37 к Σ всех пиков = $2,6 * 10^{-5} < 10^{-2}$. Наблюдается сильное снижение газовыделения керамики в зависимости от времени, проведенного в вакууме под откачкой.

Данные образцы керамики полностью удовлетворяют критериям прохождения теста ITER Vacuum Handbook [1].

Список литературы

1. ITER Vacuum Handbook, (2019) ITER_D_2EZ9UM.
2. Mass-spectrometer, Pfeiffer Vacuum GmbH, 2005. 116 с.
3. A. Shoshin, A. Burdakov, M. Ivantsivskiy, et al., Qualification of boron carbide ceramics for use in ITER ports, IEEE T. Plasma Sci. 48 (6) (2020) 1474-1478.

4. Outgassing test report sintering boron carbide made by Virial, (2019)
ITER_D_X7RXSC.