УДК 533.916

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РАЗРЯДНЫХ КАМЕР ТЕРМОЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК С МАГНИТНЫМ УДЕРЖАНИЕМ ПЛАЗМЫ (Обзор)

В.М. Шаранов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Создание на поверхности первой стенки термоядерных установок защитных покрытий путём их плазмохимического осаждения с использованием химически активных газов (прекурсоров) остаётся до настоящего времени одним из основных способов защиты плазмы от охлаждающих её примесей. Этот метод эффективен и не требует дополнительного и дорогостоящего оборудования. При использовании в качестве прекурсора боросодержащего газа этот метод известен как «боронизация». В данной работе рассматриваются различные аспекты боронизации с использованием карборана: структура и свойства образующихся бороуглеродных плёнок; сравнение результатов боронизации на разных установках и с использованием разных прекурсоров; влияние боронизации на плазму рабочих импульсов; сравнение боронизации в низкотемпературной плазме тлеющего разряда и в высокотемпературной плазме рабочих импульсов термоядерных установок в режимах с омическим, ЭЦР- и ИЦР-нагревом плазмы; возможность использования боронизации в режиме рабочих импульсов.

Ключевые слова: плазма, боронизация, карборан, токамак, стелларатор, ЭЦР, ИЦР, омический нагрев плазмы, защитное бороуглеродное покрытие стенок камеры.

DISCHARGE CHAMBER PLASMA-CHEMICAL CONDITIONING IN MAGNETIC CONFINEMENT FUSION DEVICES (Review)

V.M. Sharapov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

Plasma-chemical deposition of a protective coating on the first wall of a fusion device using a chemically active gas (precursor) remains to date one of the primary ways to protect plasma against cooling impurities. This method has proved effective and does not require the use of additional and expensive equipment. The process in which a boron-containing gas is used as a precursor is referred to as boronization. This paper considers various aspects of using carborane for boronization, including the structure and properties of resultant boron-carbon films; boronization results for different fusion devices and different precursors; boronization effect on working plasma pulses; boronization in a low-temperature glow discharge plasma as compared to that in a high-temperature plasma of fusion devices at working pulses with ohmic, ECR and ICR plasma heating; a possibility of using boronization during fusion devices operation.

Key words: plasma, boronization, carborane, tokamak, stellarator, ECR, ICR, plasma ohmic heating, protective coating.

DOI: 10.21517/0202-3822-2020-43-2-5-12

Уже в самых первых экспериментах по управляемому термоядерному синтезу выяснилось, что материалы элементов разрядной камеры сильно влияют на температуру и время удержания плазмы и что проблема взаимодействия плазмы со стенкой станет одной из центральных при создании термоядерного реактора. Продукты эрозии материалов стенки и адсорбированных на ней примесных атомов из остаточного вакуума (преимущественно углерода, кислорода, воды), образующиеся в результате распыления стенки ускоренными ионами и нейтралами перезарядки, поступают в плазму и охлаждают её за счёт тормозных и рекомбинационных радиационных потерь. Эти потери пропорциональны Z^2 в первом и Z^4 во втором случае (Z — атомный номер примесного элемента) [1]. В некоторых случаях к этому добавляется процесс дугообразования в результате плазменных неустойчивостей, приводящих к срыву плазмы. Количество распыляемого материала определяется коэффициентом распыления ускоренными ионами и нейтралами перезарядки плазмы S . И поэтому минимальное значение параметров Z и S является основным критерием, ограничивающим круг кандидатных плазмоконтрактирующих материалов.

Конструктивные решения, такие как использование лимитеров и диафрагм, благодаря которым сокращалась поверхность взаимодействия плазмы со стенкой и в результате этого сокращалось общее поступление примесей в плазму, хотя и привели к уменьшению концентрации примесей в плазме и снижению эффективного заряда плазмы $Z_{\text{эф}}$, но кардинально не решали проблему.

Основными методами борьбы с адсорбированными примесями (что необходимо делать при любой конструкции стенки) долгое время были предварительная плазменная обработка стенки гелием и длительный высокотемпературный отжиг (эти методы часто совмещались).

Весьма плодотворным методом защиты плазмы от примесей (как от материала самой стенки, так и от адсорбированных на ней газовых примесей) стал метод плазмохимического осаждения плёнок из исходных веществ с малым атомным номером Z , который стал использоваться в 1980-е годы.

Первая операция по созданию плазмохимическим методом защитных покрытий с использованием смеси метана и гелия, получившая название «карбонизация», была выполнена на токамаке TEXTOR (в Центре ядерных исследований, г. Юлих, ФРГ) [2]. На внутренней поверхности разрядной камеры были осаждены аморфные углеродные а-С:Н-плёнки, что привело к существенному улучшению плазменных характеристик. Был получен разряд с низким и стационарным примесным уровнем кислорода. Металлические примеси были практически подавлены, а радиационные потери значительно уменьшены. Также уменьшился эффективный заряд плазмы $Z_{эф}$.

В нашей стране карбонизация также успешно использовалась в экспериментах по ЭЦР-нагреву плазмы на токамаке Т-10 [3—4]. Существенно увеличивались электронная температура и плотность плазмы в пристеночной области и эффективность ЭЦР-нагрева.

Однако при этом во всех экспериментах (как за границей, так и в нашей стране) отмечалось, что после карбонизации в плазме в значительных концентрациях были зарегистрированы углеводороды и окись углерода — результат химического распыления углеродных плёнок ионами изотопов водорода, что обуславливает недостатки этого метода, несмотря на явное преимущество использования а-С:Н-плёнок по сравнению с незащищённой металлической поверхностью.

Успех карбонизации явился сильным толчком для поисковых исследований в направлении создания защитных покрытий с улучшенными параметрами. В первую очередь внимание привлекали элементы с малым Z и, в частности, бор как добавка к углероду, снижающая его активность по отношению к химическому распылению протонами. В [5] было показано, что легирование пироуглеродных материалов карбидом бора (углеситаллы УСБ-15) существенно уменьшает их химическую эрозию. Исследование карбида бора B_4C в виде толстых плёнок, наносимых на элементы конструкции токамака, также подтвердило перспективность использования бороуглеродных материалов для защиты плазмы от примесей [6]. Аналогичные исследования проводились также за рубежом, и в [7] было предложено использовать бороуглеродные материалы для плазмоконтактирующих элементов.

Первые эксперименты по боронизации, т.е. по осаждению таких плёнок плазмохимическим методом на стенку разрядной камеры, были проведены на токамаке TEXTOR с использованием диборана B_2H_6 в смеси 80% He, 10% CH_4 и 10% B_2H_6 [8]. В результате боронизации заметно снизилась интенсивность линий углерода и кислорода (до 8 раз) по сравнению с аналогичными параметрами в карбонизированной камере. Вследствие этого уменьшились эффективный заряд плазмы и радиационные потери. Затем эта операция с успехом стала применяться и на других термоядерных установках [9—11] с аналогичными результатами по улучшению параметров плазмы.

Существенным недостатком этого метода является то, что B_2H_6 очень токсичное и взрывоопасное вещество, работа с которым требует особых мер предосторожности и специального оборудования, что приводит к необходимости значительной модификации стандартной газовой и вакуумной аппаратуры и накладывает жёсткие требования на её эксплуатацию.

И уже вскоре в качестве исходного вещества (прекурсора) для боронизации стали использовать бортриметил $B(CH_3)_3$ и бортриэтил $B(C_2H_5)_3$ [12, 13]. Эти вещества гораздо менее токсичны, чем диборан, но и они самовозгораются на воздухе. Поэтому и в этом случае необходимо принимать специальные меры предосторожности при работе с этими веществами, хотя и не такие жёсткие, как при использовании диборана.

Исследование структуры плёнок, полученных с использованием этих прекурсоров, показало, что это аморфные бороуглеродные а-В/С:Н-плёнки с различным отношением бора, углерода и водорода, зависящим от условий осаждения. Были изучены также некоторые свойства плёнок.

В России в Институте физической химии АН СССР (ИФХ) (в настоящее время Институт физической химии и электрохимии РАН) для боронизации в 1990 г. было предложено использовать карбораны. Карбораны — малотоксичные, взрыво- и пожаробезопасные вещества, работа с которыми не требует каких-либо специальных мер безопасности. В их состав входят углерод, бор и водород $C_xB_yH_z$. У различных типов карборанов соотношение бора и углерода может меняться от 1,5 до 5 [14], что, в принципе, позволяет изменять это соотношение и в плёнках. В экспериментах использовались два изомера карборана $C_2B_{10}H_{12}$: орто- и мета-клезе-додекарборан. При комнатной температуре это твёрдые порошкообразные вещества, имеющие высокое давление насыщенных паров [15]. При 370 К оно равно 5 торр для орто-карборана и 10 торр для метакарборана, при 420 К оно равно соответственно 30 и 100 торр, что обеспечивает возможность их использования в камерах с большим объёмом.

Первые эксперименты по плазмохимическому осаждению плёнок с использованием карборанов были проведены в ИФХ на лабораторной установке. Для изучения химического состава, структуры и некоторых физических свойств плёнок были использованы различные аналитические методы. Содержание бора, углерода, кислорода и массовая толщина плёнок определялись методом электронно-зондового микроанализа, распределение элементов по толщине было изучено методом масс-спектрометрии вторичных ионов, для определения линейной толщины были использованы профилометрия, эллипсометрия и просвечивающая электронная микроскопия [16]. Состав покрытий зависит от давления паров карборана. Соотношение В/С в плёнке при увеличении давления от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ торр возрастает с 1,6 до 3,6, приближаясь к соотношению В/С в исходном веществе (В/С = 5). Масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы до и во время осаждения показал, что основным газовым компонентом является водород. Содержание водорода в плёнках, оцененное с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов, оказалось высоким — 30—40% ат.

В некоторых экспериментах осаждение плёнок проводилось из смеси паров карборана и гелия. Анализ покрытий, полученных из смеси с соотношением давления карборана и гелия 1:1, показал, что содержание углерода и бора в них такое же, как и в плёнках, полученных из чистого карборана при том же давлении. Однако содержание водорода при использовании смеси было ниже.

Структурный анализ плёнок [17—20] показал, что они имеют аморфную структуру. Контраст на плёнках наблюдался только при очень больших увеличениях, когда обнаруживались структурные детали размером 1—3 нм. По мере увеличения отношения В/С преобладающим элементом структуры становится икосаэдр, характерный как для карбидов бора [21], так и для исходного вещества карборана [14]. Анализ химических связей, выполненный методами рентгеноспектрального микроанализа и электронной спектроскопии для химического анализа, привёл к заключению, что ближний порядок в плёнках характеризуется примерно равной вероятностью существования связей С—С, В—С и В—В для плёнок с соотношением В/С = 1. Для плёнок с В/С = 4 наблюдаются, в основном, связи В—В и В—С. Анализ формы рентгеновских эмиссионных спектров показал, что независимо от соотношения В/С в плёнках между атомами бора и углерода устанавливаются sp^3 -связи. Такой тип связи атомов углерода характерен для алмазоподобных углеродных плёнок и определяет их химическую инертность.

Бороуглеродные плёнки обладают высокой устойчивостью к химической эрозии. В работе [22] для а-В/С:Н-плёнок, осаждённых с использованием карборана, при распылении дейтериевой плазмой с энергией ионов 50 эВ и ионным потоком $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ получены коэффициенты эрозии $(5—6) \cdot 10^{-4}$ ат./ион, не зависящие от температуры в диапазоне 370—820 К.

Эти коэффициенты почти на порядок ниже, чем для графита УСБ-15, легированного бором. Возможно, это связано с тем, что в бороуглеродных плёнках содержание бора может превышать содержание углерода вплоть до 4 раз, тогда как в УСБ-15 количество бора только ~15%. Близкие результаты приводятся в работе [23] для плёнок, полученных с использованием диборана. В этой работе исследовалась зависимость скорости эрозии от соотношения бора и углерода в диапазоне $2 < \text{В/С} < 6$. Коэффициенты эрозии оказались минимальными для плёнок состава B_3C . Они почти в 40 раз меньше скорости эрозии чисто углеродных материалов и в 3 раза меньше скорости эрозии чистого бора.

Плёнки имеют заметную микропористость (~40%) с размером пор в диапазоне от 10 до 100 нм. Их плотность зависит от давления паров прекурсора и параметров разряда и обычно составляет 1,5—1,6 г/см³. Высокая пористость плёнок способствует также подавлению плазменного распыления [24].

Электрическое сопротивление плёнок велико и в зависимости от условий осаждения меняется в диапазоне 10^9 — 10^{11} Ом·см. Оптические измерения показали, что коэффициент поглощения в видимой области мал 0,01 для плёнок с соотношением В/С = 2 и увеличивается с ростом содержания бора [17].

Проведённый анализ показал, что получаемые с помощью карборана плёнки по структуре и свойствам аналогичны тем, которые получаются другими способами и с другими прекурсорами.

Использование для боронизации малотоксичного и невзрывоопасного вещества — карборана сделало метод получения бороуглеродных покрытий экспрессным, широкодоступным и сравнительно дешёвым, и он стал применяться для боронизации российских токамаков. Первая операция боронизации была выполнена в ТРИНИТИ на токамаке Т-11М и в НПО «Энергия» на токамаке Т-3М [25]. Затем эта обработка первой стенки и других элементов разрядной камеры была проведена на токамаках Т-10 в РНЦ «Курчатовский институт» (Москва) [26] и ТУМАН-3 в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (С.-Петербург) [27]. Результаты этих экспериментов были представлены на 11-й Международной конференции по взаимодействию плазмы с поверхностью в установках термоядерного синтеза (PSI-11, Япония, 1994 г.) и обобщены в работе [28].

Позже боронизация была успешно проведена на токамаке «Глобус-М» в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН [29, 30] и стеллараторе Л-2М в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН (Москва) [31, 32].

Процедура боронизации была одинаковой для всех установок. Сначала в разрядной камере зажигали тлеющий разряд в гелии, а затем постепенно открывали вентиль, соединяющий камеру с контейнером, содержащим карборан. Контейнер подогревался до 330—390 К в зависимости от размера камеры, чтобы создать в ней необходимое давление паров карборана. Отношение давления гелия к давлению паров карборана изменялось от 1 до 0, когда разряд горел только в парах карборана. Наилучший результат был получен, когда это отношение было около 1.

Для контроля за образующимся покрытием в камеру помещались зонды, которые после окончания процедуры боронизации извлекались из камеры, и их состав анализировался методом рентгеновского микроанализа. Анализ осаждённых в термоядерных установках а-В/С:Н-плёнок показал, что они аналогичны плёнкам, полученным в лабораторных условиях. Плотность плёнок была 1,5—1,6 г/см³, отношение В/С изменялось в пределах 2,0—3,7. Скорость осаждения плёнок была около 150 нм/ч. При времени боронизации 1—2 ч (обычно столько времени занимала процедура боронизации на всех токамаках) получались покрытия толщиной 150—300 нм.

Стойкость покрытий к воздействию плазмы оценивалась с помощью аналогичных зондов, которые исследовались после определённого количества рабочих импульсов. На всех токамаках покрытия сохранялись в течение нескольких сотен импульсов. Деградация покрытия коррелирует с деградацией параметров плазмы.

Водород, выделяющийся из покрытия во время первых (после боронизации) рабочих импульсов, затрудняет контроль плотности плазмы. Но этот водород может быть легко удалён из покрытия. Нагрев стенок камеры во время боронизации и обработка стенок после боронизации тлеющим разрядом в гелии уменьшают содержание водорода и улучшают контроль плотности.

Наилучший результат был достигнут при температуре стенок камеры во время боронизации 420—470 К и последующем их нагреве до 570—620 К и обработке тлеющим разрядом в гелии в течение 1—2 ч.

Основным результатом боронизации является уменьшение концентрации примесей в плазме за счёт снижения их поступления с энергонапряжённых узлов (лимитеров, диафрагм) и стенок камеры. Это относится как к тяжёлым (металлическим), так и к лёгким (углерод, кислород) примесям. Снижение поступления примесей приводит к следующим изменениям рабочих характеристик плазмы:

- существенному уменьшению радиационных потерь плазмы;
- уменьшению эффективного заряда плазмы $Z_{эф}$;
- снижению напряжения на обходе;
- увеличению критической плотности плазмы, обычно в 1,5—2 раза;
- расширению диапазона устойчивой работы токамака в сторону больших плотностей плазмы и меньших значений параметра q ;

— подавлению примесных потоков, появляющихся после включения дополнительного нагрева плазмы, что позволяет увеличить предельную мощность, идущую на нагрев, в несколько раз и таким образом увеличить эффективность нагрева плазмы с помощью ионного и электронного циклотронного резонанса.

Важным следствием боронизации является также существенное уменьшение времени очистки камеры токамака до её рабочего состояния.

Как было сказано, уже в первых экспериментах по боронизации в TEXTOR отмечалось значительное (в 6—8 раз) уменьшение содержания примесного кислорода в плазме, что отмечалось и на других токамаках после боронизации, и это является замечательным свойством бороуглеродных плёнок. В [3—34] при анализе бороуглеродных плёнок с различным содержанием кислорода методом электронно-зондового микроанализа были рассмотрены вопросы механизма захвата кислорода и его влияния на стабильность и время жизни плёнок, а также возможный механизм их деградации. Показано, что кислород не оказывает влияние ни на форму, ни на положение максимума эмиссионной рентгеновской линии углерода, что указывает на то, что кислород не оказывает влияние на химическое состояние углерода. В то же время рентгеновский спектр бора претерпевает существенные изменения. С увеличением содержания кислорода в плёнке происходят уширение линии и смещение её максимума в направлении линии оксида бора B_2O_3 . Это говорит о том, что в процессе плазменного осаждения образуются окислы бора с использованием кислорода из остаточного вакуума.

Этот вывод косвенно подтверждается данными об образовании окислов бора при облучении боро-содержащих материалов ускоренными ионами кислорода [35]. В работе [36] при исследовании карбидов бора было установлено, что эти материалы не взаимодействуют с молекулярным водородом, но интенсивно захватывают кислород во время их плазмохимического осаждения. Было показано, что захват кислорода в условиях взаимодействия с плазмой происходит даже в ультравысоких вакуумных условиях, когда при общем давлении углеводородов, используемых при осаждении плёнок, в ионном источнике $1 \cdot 10^{-3}$ мбар парциальное давление кислорода составляло $2 \cdot 10^{-7}$ мбар, т.е. на четыре порядка меньше. При этом плёнки содержали 4% ат. кислорода.

Эти данные согласуются с приведённым в [34] результатом, что при хранении плёнки на воздухе при комнатной температуре в течение года содержание кислорода в ней постепенно возрастало с 3 до ~20% ат., а содержание бора и углерода и их соотношение при этом не менялись, т.е. никаких химических превращений в этом случае не происходило, а кислород накапливался в порах.

В [37, 38] при исследовании взаимодействия боронизованных графитов и карбида бора с водяным паром было установлено, что при высокой температуре сначала образуется оксид бора B_2O_3 , который затем при реакции с молекулами воды образует летучую метаборную кислоту HBO_2 , которая также при взаимодействии с водой превращается в ортоборную кислоту H_3BO_3 :

В нашем случае окись бора образуется при плазменном воздействии и для этого не требуются высокие температуры. А затем при взаимодействии окиси бора с молекулами воды, которые присутствуют либо в адсорбированном виде на стенке камеры, либо в газовой фазе остаточного вакуума, образуются летучие молекулы борной кислоты. Такая эволюция происходит с бороуглеродной плёнкой после длительной работы, включающей в себя неоднократные процедуры боронизации, рабочие импульсы и открывание вакуумной камеры на воздух для выполнения различных процедур, что и приводит к её постепенному разрушению. Таким образом, кислород, захватываемый бороуглеродной плёнкой во время работы термоядерной установки, в итоге её и разрушает.

В выполненном исследовании фрагментов разрушенных бороуглеродных плёнок, собранных со стенок термоядерной установки стелларатор Л-2М [39], обнаружено, что действительно в них присутствует фаза ортоборной кислоты, что доказывает справедливость такого механизма разрушения бороуглеродных плёнок.

В настоящее время боронизацию используют, в основном, для предварительной очистки камер термоядерных установок от примесей, загрязняющих плазму. На отечественных установках для этого применяют обычный тлеющий разряд, когда анодом является выдвижной электрод, а катодом — внутрен-

ная стенка камеры. На зарубежных токамаках часто используются комбинированный тлеющий и радиочастотный разряды. Это различие практически не сказывается ни на процедуре, ни на качестве плёнок. Время жизни таких покрытий обычно составляет несколько сотен рабочих импульсов, что вынуждает проводить операцию боронизации довольно часто.

В работе [40] для боронизации токамака TEXTOR впервые была использована высокотемпературная плазма рабочих импульсов с омическим нагревом в дейтерированном бортриметиле $B(CD_3)_3$. На основе выполненных экспериментов был сделан вывод о возможности восстановления бороуглеродных покрытий *in situ* в режиме рабочих импульсов путём контролируемого впрыскивания бортриметила в камеру в моменты, когда параметры плазмы начинают деградировать. При этом «ремонтные» импульсы были совместимы с рабочими импульсами в дейтерии.

В нашей стране первая боронизация в режиме рабочих импульсов с омическим нагревом плазмы в карборане была выполнена на токамаке T-11M [41]. Позже боронизация в рабочих импульсах была проведена на стеллараторе Л-2М сначала также в омическом режиме [42], а затем в режиме ЭЦР-нагрева плазмы [43]. В [44] для боронизации была использована плазма, полученная с помощью ионного циклотронного резонанса (ИЦР) в парах карборана. Во всех работах отмечается, что покрытия, полученные в высокотемпературной плазме, отличаются от покрытий, формирующихся в тлеющем разряде, более высокой адгезией и большим временем жизни (большим количеством рабочих импульсов до следующей боронизации). В плане влияния на параметры дейтериевой плазмы эффект от боронизации в обоих случаях оказался примерно одинаковым.

В [45] были выполнены эксперименты по осаждению бороуглеродных покрытий в плазменной установке PISCES-B, параметры плазмы которой близки к аналогичным параметрам диверторной плазмы токамака DIII-D. На разных подложках были получены покрытия толщиной от 0,2 до 20 мкм при времени осаждения от 2 до 30 мин. По сравнению с боронизацией в тлеющем разряде скорость осаждения оказалась очень высокой — до 30 нм/с. Авторы связывают это с тем, что в высокотемпературной плазме PISCES-B (электронная температура ~ 40 эВ) степень ионизации и диссоциации карборана значительно выше, чем в плазме тлеющего разряда ($T_e < 1$ эВ).

Все эти результаты подтверждают сделанный в [40] вывод о возможности контролируемого возобновления боросодержащих покрытий непосредственно во время работы термоядерных установок.

Несмотря на то, что уже в течение нескольких лет в Кадараше (Франция) ведутся работы по строительству международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР и определены обращённые к плазме материалы, в материаловедческой программе остаётся много нерешённых вопросов, связанных со сроком службы материалов и их заменой.

Использование защитных бериллиевых тайлов первой стенки предполагает их замену по мере разрушения. Из-за высокой токсичности бериллия, а также радиоактивности при использовании трития для этих целей планируется использовать сложную роботизированную технику с остановкой работы реактора и, возможно, с размораживанием сверхпроводящих обмоток магнитного поля. Конструкция дивертора, элементы которого планируется изготавливать из вольфрама и углеграфитовых композитов, более сложная, и ремонтные работы здесь будут более трудными и длительными.

Развиваемая в настоящее время концепция использования для защиты элементов первой стенки капиллярно-пористой литиевой системы [46] также потребует создания для этой цели специального оборудования.

В отличие от этих способов защиты первой стенки боронизация, проводимая *in situ* в режиме рабочих импульсов, не требует какого-либо дополнительного оборудования, располагаемого в разрядной камере, и остановки работы реактора.

При боронизации с использованием диборана — токсичного и взрывоопасного вещества, необходимо соблюдение жёстких мер и использование специального оборудования по технике безопасности. При использовании карборанов — малотоксичных и взрывобезопасных веществ требования к технике безопасности минимальны.

Поэтому вполне возможно, что идея использования плазмонапыляемых плёнок для защиты элементов разрядной камеры токамаков может быть востребована в будущем пусть даже в качестве временной вспомогательной меры. Например, при использовании вместо токсичного бериллия тайлов из карбида

бора [6] плазмохимическая боронизация с использованием карборана на стадии дейтериевого эксперимента стала бы естественным и неконфликтным способом поддержания первой стенки в рабочем состоянии без перерыва в работе токамака.

В заключение хотелось бы поблагодарить активного инициатора боронизации отечественных термоядерных установок С.В. Мирнова за дискуссию и полезные замечания по работе.

REFERENCES

1. **Plasma diagnostics**. Ed. by Haddlstone R. and Leonardo S. — M.: Mir (World), 1967. 516 p. (in Russian).
2. **Winter J., Waelbroeck F., Wienhold P. et al.** Surface conditioning of liners and limiters of TEXTOR by plasmachemical carbon deposition. — *J. Nucl. Mater.*, 1984, vol. 122—123, pp. 1187—1192.
3. **Grashin S.A., Notkin G.E., Sokolov Yu.A. et al.** Liner carbonization for ECRH experiments on T-10 tokamak. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 1988, issue 2, pp. 68—69 (in Russian).
4. **Chicherov V.M., Esipchuk Yu.V., Grashin S.A. et al.** Carbonization of the T-10 Tokamak liner for ECRH experiments. — *J. Nucl. Mater.*, 1989, vol. 162—164, pp. 737—742.
5. **Busharov N.P., Gusev V.M., Guseva M.I.** Sputtering and blistering of inconel, SiC + C alloy and uglestall under irradiation by H^+ and He^+ ions. — *Atomnaya energiya (Atomic energy)*, 1977, vol. 42, pp. 486—489 (in Russian).
6. **Buzhinskij O.I., Semenets Yu.M.** Thick boron carbide coatings for protection of tokamak first wall and divertor. — *Fusion Engineering and Design*, 1999, vol. 45, pp. 343—360.
7. **Veprék S., Hague M.R., Oswald H.R.** — *J. Nucl. Mater.*, 1976, vol. 63, p. 405.
8. **Winter J., Esser H.G., Könen L. et al.** Boronization in TEXTOR. — *J. Nucl. Mater.*, 1989, vol. 162—164, pp. 713—723.
9. **Schneider U., Paschenreider W., Bessenrodt M. et al.** Boronization of ASDEX. — *J. Nucl. Mater.*, 1990, vol. 176—177, pp. 350—356.
10. **Hollenstein Ch., Duval B.P., Dubok de Wit T. et al.** Cold boronization in TCA. — *Ibid.*, pp. 343—350.
11. **Dylla H.F., Bell M.G., Hawryluk R.J. et al.** Effects of boronization of first wall in TFTR. — *Ibid.*, pp. 337—342.
12. **Winter J., Esser H.G., Reimer H. et al.** Borontrimethyl $B(CH_3)_3$ — a less hazardous substance for boronization. — *Ibid.*, pp. 486—490.
13. **Esser H.G., Fielding S.J., Hanks S.D. et al.** Boronization of COMPASS. — *Ibid.*, 1992, vol. 186, pp. 217—226.
14. **Grayms R.** Carboranes. — M.: Mir (World), 1974. 264 p. (in Russian)
15. **Westrum E.F. Jr., Henriquez S. Jr.** Interphase transitions and thermophysics of ortho- and meta-carboranes. — *Mol. Cryst. and Liquid Cryst.*, 1976, vol. 32, N 1/4, pp. 31—35.
16. **Kanaev A.I., Sharapov V.M., Zakharov A.P. et al.** Structure and composition of boron-carbon films, obtained by plasma-chemical deposition. — *RAS USSR. Ser. Technical physics*, 1991, vol. 318, № 2, pp. 342—344 (in Russian)
17. **Sharapov V.M., Kanaev A.I., Zakharov A.P., Gorodetsky A.E.** Plasma deposited boronized carbon films. — *J. Nucl. Mater.*, 1992, vol. 191—194, pp. 508—511.
18. **Zakharov A.P., Kanaev A.I., Sharapov V.M., Gorodetsky A.E.** Plasma assisted deposition and characterization on a-B/C:H films. — *Le Vide, les Couches Minces*, 1992, № 261, pp. 103—111.
19. **Alimov V.Kh., Bogomolov D.B., Churaeva M.N. et al.** Characterization of a-B/C:H films deposited from different boron containing precursors. — *J. Nucl. Mater.*, 1992, vol. 196—198, pp. 670—675.
20. **Zalavutdinov R.K., Gorodetsky A.E., Zakharov A.P.** Study of chemical bonds in a-B/C:H films by Electron Probe Microanalysis. — *Mikrochimica Acta*, 1994, vol. 114/115, pp. 533—537.
21. **Bor.** Production, structure, properties. Materials of symposium. Ed. by Tavadze F.N. — Tbilisi: Metsniereba, 1974. 173 p. (in Russian).
22. **Sharapov V.M., Kanaev A.I., Rybakov S.Yu., Gavrillov L.E.** Erosion of a-B/C:H films under deuterium plasma irradiation. — *J. Nucl. Mater.*, 1995, vol. 220—222, pp. 930—933.
23. **Veprék S., Rambert S., Heitze M. et al.** Development of plasma CVD and feasibility study of boron carbide in-situ coatings for tokamaks. — *J. Nucl. Mater.*, 1989, vol. 162—164, pp. 724—731.
24. **Sharapov V.M., Kanaev A.I., Rybakov S.Yu., Gavrillov L.E.** Influence of boron-carbon films porosity on erosion and diffusion processes. — *ZhFKh (JPhCh)*, 1996, vol. 70, № 1, pp. 145—148 (in Russian).
25. **Buzhinsky O.I. and T-11M team, Kanaev A.I. and IPC RAS team, Vasilyev A.A. and T-3M team.** A simple boronization technique for T-3M and T-11M tokamak chamber. — *J. Nucl. Mater.*, 1992, vol. 191—194, pp. 1413—1416.
26. **Grashin S.A., Bogdanov V.F., Vasin N.L. et al.** The effective plasma charge and density limit in boronized and unboronized T-10 vessel. — In: *Proc. 20th Eur. Conf. on Contr. Fusion and Plasma Phys.* Lisboa, 1993, vol. 17C, part I, pp. 331—334.
27. **Askinazi L.G., Golant V.E., Kanaev A.I. et al.** Transport studies in ohmic H-mode before and after boronization in TUMAN-3. — *Ibid.*, part IV, pp. 1509—1513.
28. **Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al.** Boronization of Russian tokamaks from carborane precursors. — *J. Nucl. Mater.*, 1995, vol. 220—222, pp. 730—735.
29. **Gusev V.K., Aleksandrov S.V., Burtseva T.A. et al.** Plasma formation and first OH experiments in Globus-M tokamak. — In: *Proc. 18th IAEA Fusion Energy Conf.* Sorrento, Italy, 4—10 October 2000. IAEA-CN-77/EXP1/03.
30. **Gusev V.K., Burtseva T.A., Dech A.V. et al.** Plasma formation and first OH experiments in the Globus-M tokamak. — *Nucl. Fusion*, 2001, vol. 41, № 7, pp. 919—925.

31. Meshcheryakov A.I., Fedyanin O.I., Akulina D.K. et al. ECRH experiments with boronization in the L-2M Stellarator. — In: Proc. 30th EPS Conf. on Contr. Fusion and Plasma Phys. St. Petersburg, 7—11 July 2003. ECA, vol. 27A, P-4.4.
32. Meshcheryakov A.I., Akulina D.K., Batanov G.M. et al. Effect of vacuum chamber boronization on plasma parameters in L-2M stellarator. — *Fizika plazmy (Plasma Physics)*, 2005, vol. 31, № 6, pp. 496—505 (in Russian).
33. Rybakov S.Yu., Sharapov V.M., Gavrilov L.E. Oxygen effect on the stability of PECVD boron-carbon films. — *J. de Physique IV*, 1995, vol. 5, pp. C5-921—C5-926.
34. Sharapov V.M., Rybakov S.Yu., Gavrilov L.E., Kanaev A.I. Destruction of boron-carbon films in the presence of oxygen. — *ZhFKh (JPhCh)*, 1997, vol. 71, № 12, pp. 2153—2156 (in Russian).
35. Refke A., Philipps V., Vietzke E. et al. Interaction of energetic oxygen with boron/carbon materials. — *J. Nucl. Mater.*, 1994, vol. 212—215, pp. 1255—1259.
36. Zehring R., Künzli H., Oelhafen P., Hollenstein C. Oxidation behaviour of boron carbide. — *J. Nucl. Mater.*, 1990, vol. 176—177, pp. 370—374.
37. Woodley R.E. The reaction of boronated graphite with water vapor. — *Carbon*, 1969, vol. 7, p. 609—613.
38. Litz L.M., Mercuri R.A. Oxidation of boron carbide by air, water and air-water mixtures at elevated temperatures. — *J. Electrochem. Soc.*, 1963, vol. 110, pp. 921—925.
39. Meshcheryakov A.I., Sharapov V.M., Logvinenko V.P., Letunov A.A. Changes of boron-carbon films composition and structure during stellarator L-2M operation. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2012, issue 2, pp. 109—113 (in Russian).
40. Esser H.G., Winter J., Philipps V. et al. Wall treatment by reactive gas fuelling into TEXTOR plasma discharges. — *J. Nucl. Mater.*, 1994, vol. 212—215, pp. 1546—1551.
41. Buzhinskij O., Otroshchenko V., Barsuk V. Renewable boron carbide coating in plasma shots of tokamak T11-M. — *J. Nucl. Mater.*, 2009, vol. 390—391, pp. 996—999.
42. Meshcheryakov A.I., Berezhetskiy M.S., Logvinenko V.P. et al. Deposition of boron films under ohmic discharges in the L-2M stellarator using metacarborane. — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2011, issue 2, pp. 65—69 (in Russian).
43. Meshcheryakov A.I., Sharapov V.M., Grishina I.A. et al. Plasma interaction with protective boron-carbon coating of L-2M stellarator vacuum chamber. — *Uspekhi prikladnoy fiziki (Advances in applied physics)*, 2016, vol. 4, № 3, pp. 248—255 (in Russian).
44. Li J., Zhao Y.P., Gu X.M. et al. ICRF boronization — a new technique towards high efficiency wall coating for superconducting tokamak reactors. — *Nuclear Fusion*, 1999, vol. 39, № 8, pp. 973—977.
45. Buzhinskij O.I., Otroshchenko V.G., Whyte D.G. et al. Plasma deposition of boron films with high growth rate and efficiency using carborane. — *J. Nucl. Mater.*, 2003, vol. 313—316, pp. 214—218.
46. Vertkov A.V., Lyublinskiy I.E. Experience in the development of liquid metal plasma facing elements based on capillary pore structure for steady state operating tokamak (Overview). — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2017, vol. 40, issue 3, pp. 5—13 (in Russian).

AUTHORS

Sharapov V.M. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky prospect 31, 119071 Moscow, Russia; sharapov_v_sh@mail.ru

Received 15 April 2020

Revised 17 April 2020

Accepted 15 May 2020

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2020, vol. 43, issue 2, pp. 5—12