

УДК 537.534:621.039

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАТЕНЁННЫХ ОТ ПЛАЗМЫ ОБЛАСТЯХ ГЛАВНОЙ КАМЕРЫ ТОКАМАКОВ

А.Е. Городецкий, В.Л. Буховец, Р.Х. Залавутдинов, И.И. Архипов, А.П. Захаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

Одной из приоритетных научных и инженерных задач в современных токамаках и строящемся ИТЭР является поиск возможности подавления или контролируемого осаждения углеводородных радикалов и молекул в диверторе и откачивающем тракте с целью минимизации накопления трития в машине и устойчивой работы реактора. С помощью струевой техники выполнен сравнительный анализ закономерностей осаждения аморфных углеводородных (а-С:Н)-плёнок при температуре 300—1000 К из метильных радикалов, переносимых газом-носителем $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ ($\gamma = 2, 4, 6$), в кварцевой трубе с цилиндрическими вставками из Cu, Ni, Fe, W и нержавеющей стали (SS) как исходной, так и покрытой тонкими плёнками Pd или Rh. В нагретой части трубы с температурой от 300 до 1000 К процесс осаждения метила полностью подавлялся в секции трубы с температурой 380—800 К для всех перечисленных вставок. Интервал температур 400—800 К, в котором осаждение углеводородов из метильных радикалов отсутствовало, был назван «температурным транспортным окном» (ТТО). Наиболее эффективным катализатором реакции гидрирования оказалась SS. Радикалы и ненасыщенные углеводороды, способные к полимеризации при 300—400 К, полностью выводились из потока газа-носителя ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$) за несколько сотен соударений с поверхностью SS с температурой 420—470 К. Показана возможность создания рекомбинационного фильтра из SS для углеводородных радикалов (осуществления реакции гидрирования радикалов), переносимых ламинарным потоком $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$. Полученные данные могут быть использованы при выборе температурных режимов конструктивных элементов дивертора ИТЭР, изготовленных из вольфрама и нержавеющей стали.

Ключевые слова: токамак, углеводородные радикалы, углеводородные плёнки, гидрирование, подавление осаждения.

LABORATORY EXPERIMENTS ON MODELING OF TRANSFER AND DEPOSITION OF HYDROCARBONS IN TOKAMAK MAIN CHAMBER AREAS SHADOWED FROM PLASMA

A.E. Gorodetsky, V.L. Bukhovets, R.Kh. Zalavutdinov, I.I. Arkhipov, A.P. Zakharov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

One of the priority scientific and engineering tasks in the modern tokamaks and ITER is search of possibility of suppression or controlling deposition of hydrocarbon radicals and molecules in divertor and pump duct with the aim to minimize of tritium inventory in reactor and its stable operation. A stream technique was used for comparative analysis of the regularities of amorphous hydrogenated (a-C:H) film deposition from methyl radicals transferred by a carrier gas $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ ($\gamma = 2, 4, 6$) in a quartz tube with cylindrical inserts made of Cu, Ni, Fe, W, initial stainless steel (SS), and SS coated with Pd or Rh thin films. In a tube part heated from 300 to 1000 K the methyl deposition was fully suppressed in a tube section heated to 380—800 K with all the inserts specified. The temperature range of 400—800 K, in which the hydrocarbon deposition from methyl radicals was absent, was called as “temperature transport window” (TTW). The most effective catalyst of the hydrogenation reaction was stainless steel. Radicals and unsaturated hydrocarbons capable of polymerization at 300—400 K were fully removed from the carrier gas flow ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$) after several hundreds of collisions with the SS surface heated to 420—470 K. The possibility of creating an SS recombination filter for hydrocarbon radicals (reaction of radical hydrogenation) transferred by $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ laminar flow was demonstrated. The data obtained could be used to select temperature conditions and mutual arrangement for the construction elements of an ITER divertor made of tungsten and stainless steel.

Key words: tokamak, hydrocarbon radicals, hydrocarbon films, hydrogenation, deposition suppression.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия при получении высокотемпературной плазмы с низкими радиационными потерями с успехом использовались в качестве материала диафрагм, диверторных мишеней и облицовочных плиток первой стенки композиционные материалы на основе графита [1]. Углеродные композиты предполагается применять в особо энергонапряжённых узлах дивертора (зоны приёма отработанной D/T/He-плазмы в нижней части тороидальной камеры) строящегося термоядерного реактора ИТЭР на первом этапе его эксплуатации (около 10 лет) [2]. При взаимодействии с водородной плазмой углеродные материалы образуют широкий спектр летучих углеводородных радикалов и молекул. Большая часть

радикалов будет вновь осаждаться на поверхности диверторных мишеней [2]. Однако такие радикалы, как метил (CH_3) и этанил (C_2H_5), способны к вторичному осаждению в затенённых от плазмы местах реактора и откачивающем тракте. Осаждённые углеводородные плёнки могут содержать значительные количества «омертвённого» трития, предельное количество которого не должно превышать 700 г [2]. Основными недостатками углеродных материалов являются большие скорости эрозии, формирование легко отслаивающихся и превращающихся в пыль углеводородных плёнок, а также накопление трития в этих плёнках. Дальнейшее использование углеродных материалов в будущих реакторах типа токамак может быть успешным, если удастся создать композиты (например, алмазную облицовку [3, 4]) или разработать режимы эксплуатации машины (повышение температуры мишени до 1000 °С [1]) с значительно пониженной скоростью химической эрозии.

Другой аспект этой проблемы заключается в необходимости разработки технологии подавления осаждения образовавшихся при взаимодействии плазмы с графитом летучих углеводородных радикалов с помощью каталитического гидрирования радикалов и превращения их в метан [5] или инъекции в дивертор и откачивающий тракт токамака специальных газов-ингибиторов процесса осаждения [6—8].

Необходимость подавления или контролируемого осаждения углеводородных радикалов и молекул в диверторе и откачивающем тракте ИТЭР с целью минимизации накопления трития в машине и устойчивой работы реактора остается одной из приоритетных научных и инженерных задач в современных токамаках и строящемся ИТЭР [9—11].

Одним из возможных решений перечисленных задач является попытка осуществить реакцию гидрирования углеводородных радикалов и ненасыщенных углеводородных молекул на выходе из диверторного объёма при столкновении с поверхностью откачного тракта и превращении их в метан.

Почему желательно преобразовать радикалы (и другие ненасыщенные углеводороды) именно в метан? Потому что метан является одним из наиболее удобных углеродсодержащих газов с точки зрения технологических манипуляций с отработанным термоядерным топливом. При 300—500 К метан химически не взаимодействует с материалами вакуумной камеры ИТЭР. Только при $T > 500$ К возможна диссоциативная хемосорбция метана с очень низким коэффициентом осаждения 10^{-8} — 10^{-6} . В то же время метан эффективно поглощается активированным углём при 100 К и десорбируется при более высокой температуре (150—170 К), чем дейтерий и тритий (70—90 К) [12]. Такое поведение метана является удобным при криогенной откачке отработанной D/T/He/ CH_4 -смеси и дальнейшей её переработке.

В связи со сказанным задачей данного исследования являлся поиск катализатора гидрирования метила и превращения его в метан в потоке отработанного термоядерного топлива.

Эксперименты были начаты и в значительной степени осуществлены при участии С.П. Внукова, скоропостижно скончавшегося в 2006 г.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения процессов транспорта, конденсации и рекомбинации CH_3 -радикалов была использована цилиндрическая кварцевая труба радиусом 1 см и длиной 100 см (рис. 1). Источником нейтральных радикалов являлся высокочастотный (ВЧ, частота 10 МГц) индукционный разряд на входном конце трубы в протоке метана (давление CH_4 30 Па при расходе 6,9 мл(н)/мин). Удельный энерговклад составлял около 10 эВ/частицу при электрической мощности, выделяемой в плазме, около 5 Вт. Средняя линейная скорость потока составляла 120 см/с. Разряд был ограничен стальной сеткой с размером ячейки в несколько десятых мм [13, 14]. За сеткой, в направлении газового потока, выделенная часть трубы с нейтральной смесью протяжённостью 15 см могла нагреваться передвижной цилиндрической печью до 1000 К. Если при определённых условиях (температура, состав газовой смеси) углеводородные плёнки покрывали стенки трубы, то имело место

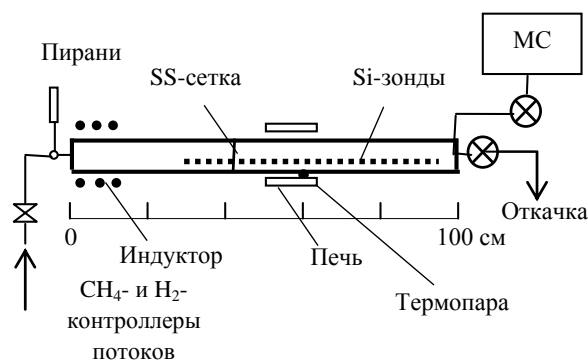


Рис. 1. Схема установки

взаимодействие радикалов с углеводородной плёнкой. В отсутствие осаждения (такая ситуация имеет место при 380—800 К) можно анализировать реакции рекомбинации радикалов, сталкивающихся с поверхностью конкретного материала, с помощью измерения массы углеводородных осадков в холодной части трубы, расположенной за вставкой вниз по течению. В монографии [15] описанный метод определения вероятности гибели активных частиц является одним из вариантов струевых методов. Далее мы будем употреблять термин углеродные плёнки, так как использованный нами метод электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) позволяет определять только содержание углерода в плёнках.

Перед опытом по всей длине трубы размещались кремниевые образцы размером 10×5×0,3 мм. После опыта образцы Si извлекались из трубы и массовая толщина углеродных плёнок (мкг/см² или ат.·С/см²) определялась методом РСМА по интенсивности излучения линии углерода СК_α с энергией гамма-кванта 282 эВ.

В водородно-метановом ВЧ-разряде, кроме радикалов — метила и атомарного водорода, присутствовали углеводороды C₂H_γ и C₃H_γ, где γ = 2, 4, 6, 8. Содержание указанных газов в смеси определяли в опытах с азотной ловушкой. Газы C₂H_γ и C₃H_γ конденсировались при температуре жидкого азота. При контролируемом повышении температуры охлаждённого участка до 300 К упомянутые углеводороды вновь переходили в газообразное состояние. Одновременное измерение температуры выделенного участка трубы и давления до 10 Па позволяло получить спектры термодесорбции и идентифицировать углеводороды. Мы полагали, что углеводородный осадок, оставшийся после повышения температуры до 300 К, был сформирован СН₃-радикалами, так как их содержание в метановой плазме намного превосходит содержание других углеводородных радикалов [10]. Коэффициент осаждения метильных радикалов при 77 К близок к единице.

Совокупность данных по осаждению углеродных плёнок и данных по испарению углеводородных конденсатов при 77—300 К в условиях стационарного входного потока чистого метана позволила установить примерный состав газовой смеси, вытекающей из ВЧ-источника. В зоне ВЧ-разряда около одной десятой части метана превращалась в углеводороды C₂H_γ (γ = 2, 4, 6) и C₃H_γ (γ = 6, 8). Примерно одна сотая часть метана трансформировалась в метил (СН₃), покидающий зону разряда и переносимый газовым потоком на десятки сантиметров в область послесвечения. Из-за чрезвычайно низкого коэффициента осаждения углеводородные молекулы типа C₂H_γ и C₃H_γ [16] не давали заметного вклада в осаждение а-С:Н-плёнок при температуре выше 300 К. Основной вклад в формирование первичных осадков в области послесвечения давали, главным образом, СН₃-радикалы. После прохождения нагреваемого участка трубы часть СН₃-радикалов трансформировалась (как будет показано далее) в более тяжёлые углеводороды.

«ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТРАНСПОРТНОЕ ОКНО» ДЛЯ МЕТИЛА (380—800 К)

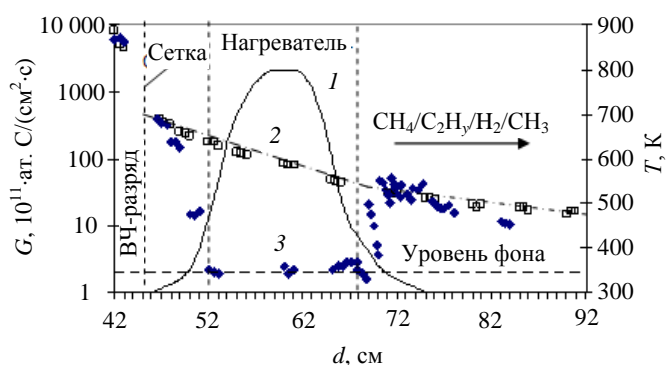


Рис. 2. Изменение скорости осаждения углерода G вдоль кварцевой трубы при переносе метила потоком $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_y/\text{H}_2$ (массив точек 3 — чёрные ромбы) сквозь нагретую кварцевую секцию; время осаждения $t = 9$ ч; 2 — пространственное распределение скорости осаждения углерода при комнатной температуре стенки реактора (время осаждения $t = 4$ ч); 1, правая шкала — температура стенки секции трубы, прогреваемой внешней цилиндрической печью

В многократно повторённых опытах при комнатной температуре стенок скорость осаждения метила в области послесвечения была пропорциональна концентрации радикалов и экспоненциально уменьшалась в направлении потока вдоль трубы (белые квадраты на рис. 2, кривая 2). Процесс осаждения описывался двумя экспонентами с транспортными длинами $L_1 = 11$ см и $L_2 = 28$ см [17]. Вычисляя длину L (см) и зная коэффициент диффузии активных частиц D (см²/с) в газовом потоке, имеющем среднюю линейную скорость V (см/с) [15, 18], можно определить вероятность (или коэффициент) гибели частиц $\beta = s + \gamma + t \approx 0,0005$ при столкновении с поверхностью (рис. 3) [17] по методике, изложенной в работе [18]. Согласно закону сохранения массы $\beta + r = 1$. Величины

γ , t , s , r определяются как коэффициенты рекомбинации, превращения, прилипания (осаждения) и отражения.

Кривая 2 при 300 К была принята за эталонную кривую осаждения. Она показана на других рисунках с профилями осаждения. Сплошная кривая 1 на всех представленных рисунках показывает изменение температуры стенки в секции трубы, нагреваемой внешней цилиндрической печью.

Общее количество и поток CH_3 -радикалов, покидающих зону ВЧ-разряда (300 К), были измерены в опытах по осаждению а-С:Н-плёнок в выделенной секции области послесвечения, охлаждённой до 77 К. С учётом результатов этих опытов [19] были вычислены концентрация радикалов на выходе из плазмы и коэффициент осаждения метила $s = 0,0001$ для комнатной температуры, а следовательно, и сумма коэффициентов рекомбинации и превращения $\gamma + t = 0,0004$. Параметр t — коэффициент превращения метила в более тяжёлые углеводороды при столкновении с поверхностью (рис. 3). Величины γ , t , s , r в литературе и далее по тексту также определяются как коэффициенты рекомбинации, превращения, прилипания (осаждения) и отражения.

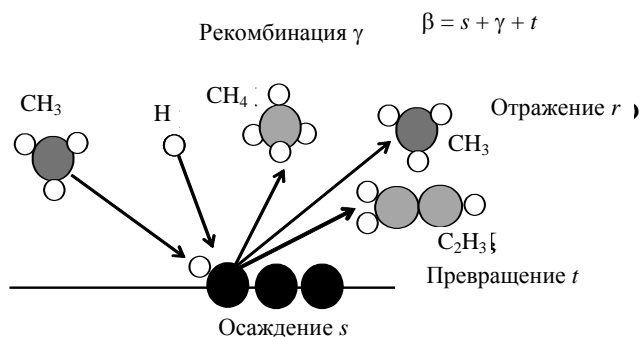


Рис. 3. Реакции, происходящие при столкновении метильного (CH_3) и водородного (H) радикалов с поверхностью углеводородной плёнки: рекомбинация с вероятностью γ ; превращение в более сложные углеводороды с вероятностью t ; встраивание в углеводородную плёнку с вероятностью s ; отражение радикала CH_3 с вероятностью r

Эксперименты по осаждению углеродных плёнок в области послесвечения с выделенной нагретой секцией (длина 15 см) и комнатной температурой на концах трубы выявили необычную закономерность. В секции трубы 45—49 см, граничащей с зоной разряда, с температурой стенки 300 К скорость осаждения углерода, коэффициенты β и s активных частиц, формирующих плёнку, оставались неизменными (см. рис. 2, чёрные ромбы, массив точек 3). Когда поток частиц проходил через секцию трубы с температурой выше 380 К (координаты 52—68 см), скорость осаждения падала более чем на порядок величины. Коэффициент осаждения метила s уменьшался от 10^{-4} до $(1-5)10^{-6}$. В то же время коэффициенты β и $(\gamma + t)$ для метила на поверхности кварца практически не менялись ($s < (\gamma + t)$). Это следует из факта совпадения скоростей осаждения углерода в двух анализируемых опытах в координате 70 см и примерно равных наклонах в изменении скоростей осаждения на длине реактора 70—80 см. При последующем поступлении газа в секцию трубы с температурой стенки, близкой к комнатной, процесс осаждения углерода возобновлялся. Коэффициент s возвращался к прежнему значению. Отсутствие осаждения углерода на кварце и кремнии имело место в прогреваемой секции трубы с температурой стенки 380—800 К. При дальнейшем повышении температуры прогреваемой секции (800—1000 К) процесс осаждения углерода восстанавливался, а коэффициент s приближался к значению 10^{-4} .

Температурный интервал 380—800 К, в котором отсутствовало осаждение а-С:Н-плёнок, была названа «температурным транспортным окном» (ТТО) [20].

Следует отметить, что уменьшение скорости осаждения CH_3 или других углеводородных радикалов при повышении температуры от 300 до 500 К отмечалось в работах [21, 22]. Однако дальнейшая судьба радикалов после контакта газового потока с горячей поверхностью не рассматривалась.

На выходе потока из горячей зоны (68—75 см) мы наблюдали осцилляции скорости осаждения углерода. Можно предположить, что при прохождении смеси сквозь горячую зону метил или просто отражался от поверхности, или продукты химического превращения метила переходили в газовую фазу, не успевая сформировать зародыши твёрдых углеводородных плёнок на нагретой поверхности трубы. Однако появившиеся новые газообразные углеводороды могли конденсироваться при их переносе в газе-носителе в более холодные секции трубы. Соотношение между потоками отражённого и трансформированного в новые углеводороды метила зависело от материала вставки и условий переноса (состава смеси, скорости потока, температуры и градиента температуры на выходе из горячей зоны).

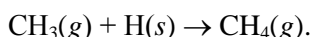
Существование ТТО для метила, т.е. интервала температур, в котором отсутствует осаждение радикалов на нагретой стенке, создало предпосылки для поиска катализатора гидрирования радикалов (т.е.

увеличения коэффициента ($\gamma + t$). Такой катализатор должен препятствовать формированию углеродных плёнок и обеспечить ускоренную рекомбинацию радикалов и водорода с образованием метана при столкновении частиц с поверхностью.

ВЫБОР МАТЕРИАЛА ПОКРЫТИЯ И ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛА В МЕТАН В ТТО

В связи с отсутствием осаждения α -C:H-плёнок в области ТТО была сформулирована задача поиска катализатора гидрирования метила, осуществляющего эту реакцию в интервале температур 380—800 К в движущейся смеси $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2/\text{CH}_3$.

Наиболее простая схема гидрирования реализуется в случае, если поверхность металла покрыта адсорбированным водородом и налетающий радикал, например, CH_3 (метил), присоединяет один атом водорода и десорбируется в виде метана:



Однако даже в случае этой простой реакции имеются конкурентные реакционные каналы, затрудняющие гидрирование метила. Адсорбированный метил может потерять один или несколько атомов водорода и превратиться в атом углерода, прочно связанный с поверхностью. Такой атом (или CH -комплекс) может оказаться зародышем углеводородной плёнки. Реакции между поверхностными комплексами могут приводить к образованию летучих ненасыщенных углеводородов.

В методическом плане эффективность материала как катализатора гидрирования метила проверялась следующим образом. В кварцевую трубу помещалась цилиндрическая вставка из исследуемого материала длиной $\Lambda = 14$ см. Вставка могла прогреваться внешней цилиндрической печью. Каждый радикал, двигаясь внутри вставки, испытывал до 1000 столкновений с поверхностью (коэффициент диффузии радикала в газовом потоке $D = 500\text{—}1000$ $\text{см}^2/\text{с}$, средняя линейная скорость потока $V \approx 100$ $\text{см}/\text{с}$, давление метана на входе в трубу $P \approx 30$ Па, $T = 300\text{—}800$ К). После прохождения радикалами нагретой вставки и поступления газа-носителя в секции трубы с понижающейся температурой стенки процесс осаждения углерода восстанавливался. Эффективность поверхности катализатора гидрирования оценивалась по отношению площадей под кривыми осаждения 3 и 2 (см. рис. 2) в конечной секции трубы с координатами 68—92 см.

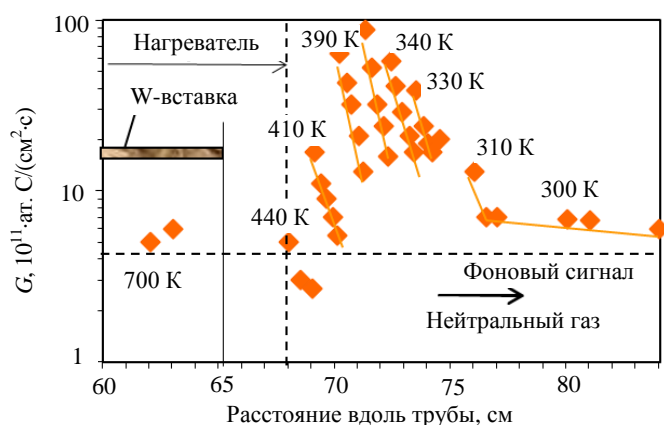


Рис. 4. Колебания скорости осаждения углерода на кремниевых пластинах в области послесвечения после прохождения продуктов CH_4 -разряда сквозь вольфрамовую вставку, нагретую до 800 К

На верхней границе ТТО (при $T \approx 800$ К) эффективность вставки из W или прогреваемого отрезка кварцевой трубы (SiO_2) (рис. 4) по отношению к реакции рекомбинации метила оказалась пониженной. В продуктах газовой смеси, вытекающей из секции трубы с повышенной температурой, появлялись углеводороды, конденсирующиеся по мере поступления смеси в секции трубы с более низкой температурой (500—350 К).

Достаточно высокая температура конденсации плёнок указывала на появление относительно тяжёлых ненасыщенных углеводородов. Появление тяжёлых углеводородов в процессе гидрирования крайне нежелательно. Они затрудняют получение высокого вакуума и при температуре ниже 380 К конденсируются и полимеризуются [23].

Полимерные осадки могут накапливать значительные количества трития. Для подавления процессов образования ненасыщенных углеводородов дальнейшие опыты проводились на нижней границе ТТО в интервале температур 380—470 К.

Известно [24], что ацетилен на меди можно превратить в этан. Однако одновременно происходит значительная полимеризация ацетилена. Можно выделить три особенности кривых осаждения углерода на меди при температуре вставки 470 К (рис. 5): резкое падение скорости осаждения и, соответственно, коэффициента s непосредственно на входе вставку; значительные осцилляции в осаждении на кремниевых пластинах при выходе смеси из вставки и прохождении сквозь секции с понижающейся температурой; экспоненциальное падение скорости осаждения с транспортной длиной $L = 28$ см на конечном, выходном участке трубы. Величина L типична для CH_3 -радикалов, формирующих α -С:Н-плёнки при 300 К. Это означает, что радикалы достигали конца трубы.

В опытах со вставками из чистого железа или чистого никеля поверхностные процессы дегидрирования радикалов с последующей полимеризацией происходили достаточно эффективно. На выходе из указанных вставок, когда углеводородная смесь двигалась по трубе с температурой стенки 350—300 К, скорость осаждения α -С:Н-плёнок претерпевала заметные колебания.

Вольфрамовая вставка при 470 К обладала в 2—3 раза лучшей селективностью по отношению к реакции рекомбинации метила с выходом летучих неконденсирующихся углеводородов, чем при 800 К. Однако осцилляции скорости осаждения углерода на конечном участке трубы с температурой стенки 380—320 К имели место. Как показал анализ состава и структуры поверхностного слоя с помощью РСМА и дифракции электронов на отражение, в отсутствие осаждения внутренняя поверхность вольфрамовой вставки не оставалась чистой и металлической. На ней формировалась тонкая, масштабом 1 нм, плёнка аморфной углеродсодержащей фазы (рис. 6) [25]. На поверхности этого «карбидизированного» слоя и протекали реакции рекомбинации радикалов и формирования новых углеводородных молекул. Карбидизация поверхности в отсутствие осаждения углерода наблюдалась также в опыте с призматической вставкой из шести пластин Si(111) длиной 70 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,3 мм, закреплённых на вольфрамовом каркасе.

В опытах с нержавеющей сталью (SS) скорость осаждения углерода резко падала непосредственно на входе в вставку. Однако на выходе из прогретой зоны скорость осаждения уже не возрастала, а оставалась на уровне предельно измеримой скорости осаждения (рис. 7). Этот факт указывал на возрастание «эффективного» коэффициента рекомбинации γ метила на поверхности стали [20]. Радикалы полностью выводились из откачиваемой смеси ($\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$) за несколько сотен соуда-

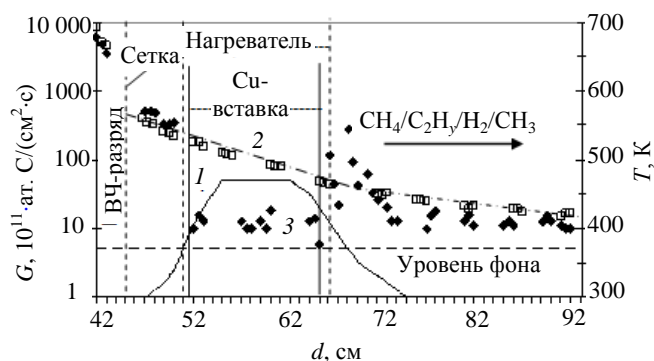


Рис. 5. Изменение скорости осаждения углерода G вдоль трубы с нагретой медной вставкой ($t = 2$ ч) при переносе метила потоком $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ (массив точек 3 — чёрные ромбы). Обозначения те же, что на рис. 2

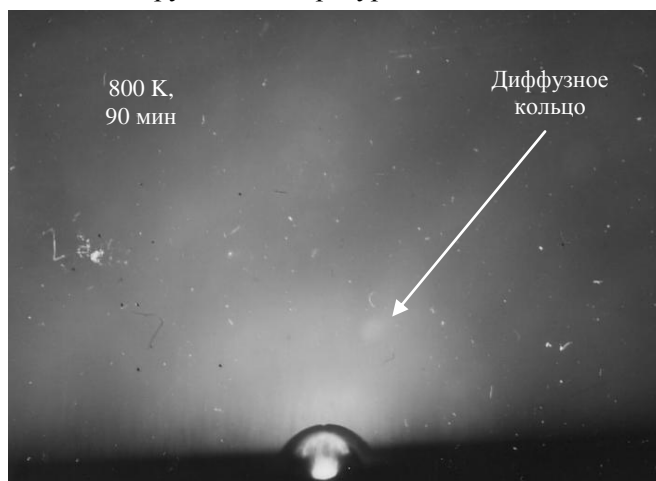


Рис. 6. Диффузное кольцо, свидетельствующее о присутствии аморфного углерода на поверхности вольфрама. Дифракция быстрых электронов на отражение. Энергия электронов 50 кэВ

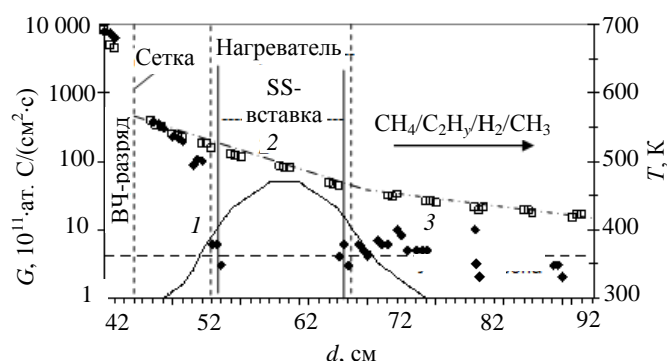


Рис. 7. Изменение скорости осаждения углерода G вдоль трубы с нагретой вставкой из нержавеющей стали (время осаждения $t = 4$ ч) при переносе метила потоком $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ (массив точек 3 — чёрные ромбы, - - - — уровень фона). Обозначения те же, что на рис. 2

рений с поверхностью ($\beta \approx \gamma \approx 5 \cdot 10^{-3}$). При выходе из вставки газ не содержал радикалов, и осаждение углеводородов при 300 К не происходило. Появившиеся в результате рекомбинации метила сравнительно легкие углеводороды не конденсировались и не осаждались при комнатной температуре.

Дополнительные опыты с укороченными вставками при температуре 420 К показали, что на основе нержавеющей стали можно сконструировать рекомбинационный фильтр CH_3 -радикалов, назначение которого — осуществление каталитической реакции гидрирования радикалов, переносимых в газовых потоках водород/метан. Конструкция фильтра должна обеспечить несколько сотен столкновений радикала с поверхностью. В откачном тракте ИТЭР каждая частица, двигаясь по тракту, может испытать до 10^4 столкновений с поверхностью, прежде чем она попадёт в крионасос [26]. Это означает, что удачная конструкция рекомбинационного фильтра практически не изменит пропускную способность откачивающего тракта.

После опытов с гидрированием радикалов на поверхности нержавеющей стали ($T = 420$ К) была предпринята попытка осуществить реакцию гидрирования при более низкой температуре (350—380 К) с минимальным выходом ненасыщенных углеводородов типа C_2H_x и C_3H_x . Известно [24], что существует определённая взаимосвязь между теплотой хемосорбции водорода и скоростью гидрирования углеводородов (рис. 8). Поэтому поверхность нержавеющей стали модифицировали тонкими покрытиями из палладия (Pd) или родия (Rh) толщиной около 10 нм.

Pd и Rh являются одними из самых эффективных катализаторов гидрирования. Примерный ряд относительной активности металлов в реакциях гидрирования этилена выглядит следующим образом [24]: $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Ta}$.

При комнатной температуре скорость осаждения углерода на вставках из SS и Pd/SS мало различалась. В случае вставки из Pd/SS скорость осаждения углерода осциллировала при выходе газового потока с радикалами из вставки [5]. Как показали наши эксперименты, в отсутствие градиента температуры такие

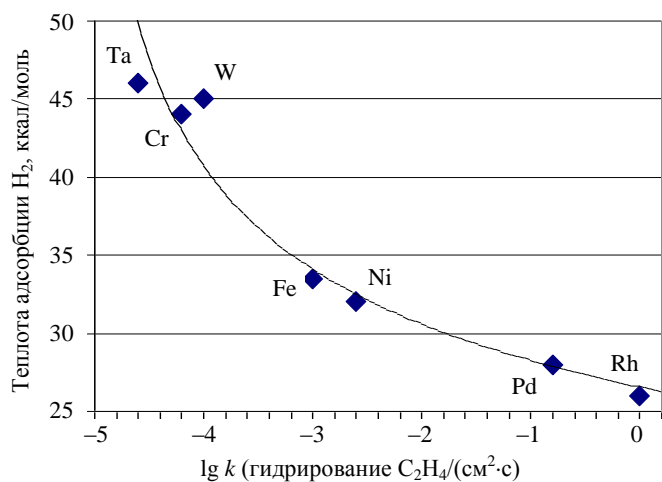


Рис. 8. Скорость гидрирования этилена (C_2H_4) и теплоты хемосорбции водорода [24]

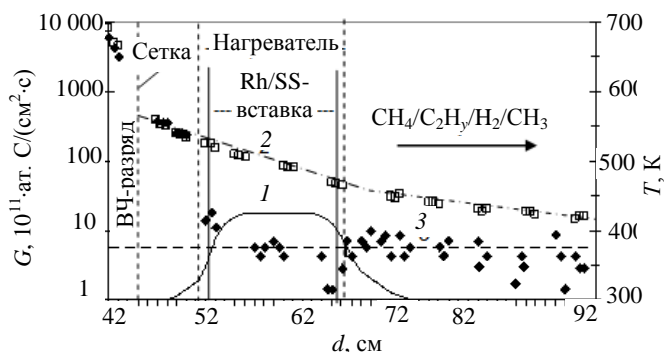


Рис. 9. Изменение скорости осаждения углерода G вдоль трубы с нагретой вставкой из Rh/SS (время осаждения $t = 2$ ч) при переносе метила потоком $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ (массив точек 3 — чёрные ромбы, - - - — уровень фона). Обозначения те же, что на рис. 2

осцилляции в скорости осаждения связаны с появлением новых, более тяжёлых углеводородов при столкновении радикалов с поверхностью Pd/SS.

Когда температура вставок была повышена до 420 К, осцилляции скорости осаждения углерода на выходе из вставки Pd/SS усиливались. На конце трубы эталонная и анализируемая кривые осаждения оказались параллельны одна другой. Палладиевое покрытие не было способно полностью вывести углеводородные радикалы из газовой смеси. В то же время это покрытие ускоряло процесс образования более тяжёлых углеводородов.

В опытах с цилиндрической вставкой Rh/SS скорость осаждения углерода в секциях трубы, расположенных за вставкой ниже по потоку, падала до фонового значения уже при температуре Rh/SS-стенки 380 К (рис. 9). Коэффициент осаждения s уменьшался до значения меньше $5 \cdot 10^{-6}$, коэффициент рекомбинации γ увеличивался до 0,01. Родиевое покрытие способствовало увеличению селективности процесса рекомбинации по отношению к образованию именно лёгких углеводородов при гидрировании метил-радикалов и других ненасыщенных углеводородов. Проведённые опыты показали, что родиевое покрытие оказалось в данном случае более удачным, чем палладиевое покрытие.

При разбавлении поступающей в ВЧ-разряд смеси водородом ($\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1:2$) процесс реком-

бинации метила на поверхности вставки Pd/SS облегчался. На образцах нержавеющей стали, размещённых внутри вставки, толщина предварительно осаждённых углеродных плёнок уменьшалась, т.е. происходило травление углеродных осадков. Каталитическая эффективность поверхности Pd/SS по отношению к реакциям рекомбинации углеводородных радикалов возрастала. Ещё более определённо по отношению к реакциям рекомбинации метила проявляла вставка с родиевым покрытием. Катализатор Rh/SS эффективно работал даже при температуре 380 К.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что CH_3 -радикалы, переносимые нейтральным газовым потоком (смесь $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_y/\text{H}_2$ ($y = 2, 4, 6$), давление 10—30 Па), практически не осаждались в секции кварцевой трубы с $T = 380$ —800 К. При последующем поступлении смеси в секции трубы с $T = 420$ —300 К процесс осаждения а-С:Н-плёнок восстанавливался. Дальнейшие опыты показали, что в интервале 380—800 К CH_3 -радикалы не осаждаются, но с некоторой вероятностью гибнут (превращаются в метан или более тяжёлые углеводороды) на поверхности вставок в трубе из Si, Fe, Ni, Cu, W, нержавеющей стали с осаждёнными на её поверхности плёнками Pd и Rh. Этот интервал температур был назван температурным транспортным окном (ТТО).

В отсутствие осаждения внутренняя поверхность вставок не оставалась чистой и металлической. На ней формировалась тонкая (~1 нм) плёнка аморфной углеродсодержащей фазы.

Наиболее эффективным катализатором процесса рекомбинации и гидрирования радикалов в ТТО оказалась нержавеющая сталь (SS). Нанесение на SS тонкой плёнки Rh увеличивало эффективность реакций гидрирования метила и других ненасыщенных углеводородов ($T = 380$ —420 К).

На основе SS предложена модель рекомбинационного фильтра CH_3 -радикалов с образованием метана. Конструкция фильтра должна обеспечить несколько сотен столкновений радикала с поверхностью и иметь температуру 420 К.

REFERENCES

1. **Philipps V.** — J. Nucl. Mater., 2011, vol. 415, pp. S2—S9.
2. **Roth J., Tsitrone E., Loarte A. et al.** — Ibid, 2009, vol. 390—391, pp. 1—9.
3. **Porro S., Temmerman G. De., Lisgo S. et al.** — Ibid, 2011, vol. 415, pp. S161—S164.
4. **Spitsyn B.V., Alexeenko A.E.** — In book: Works development on chemical crystallization of diamond in PhChI RAS. — M.: Pub. house «Granitsa», 2005, pp. 350—368 (in Russian).
5. **Gorodetskii A.E., Zalavutdinov R.Kh., Bukhovets V.L., Vnukov S.P., Zakharov A.P.** — Russian J. of Physical Chemistry A, 2008, vol. 82, № 13, pp. 2340—2345.
6. **Bukhovets V.L., Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Zakharov A.P.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2008, issue 4, pp. 48—56 (in Russian).
7. **Bohmeyer W., Tabares F.L., Baudach M., Markin A.V. et al.** — J. Nucl. Mater., 2009, vol. 390—391, pp. 560—563.
8. **Shimada M., Pitts R.A.** — Ibid, 2011, vol. 415, pp. S1013—S1016.
9. **Shimomura I.** — Ibid, 2007, vol. 363—365, p. 467.
10. **Kirschner A. et al.** — Ibid, 2011, vol. 415, pp. S239—S245.
11. **Stangeby P.C.** — Ibid, 2011, vol. 415, pp. S278—S283.
12. **Day C.** — Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, vol. 187—188, p. 187.
13. **Gorodetsky A.E., Arkhipov I.I., Zalavutdinov R.Kh. et al.** — J. Nucl. Mater., 2001, vol. 290—293, p. 271.
14. **Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Vnukov S.P. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2006, issue 4, p. 33 (in Russian).

15. **Krylov O.V., Shub B.R.** — In b.: Nonequilibrium processes in catalysis. — M.: Khimiya (Chemistry), 1990, p. 29 (in Russian).
16. **Tesner P.A.** Kinetics of pyrolytic carbon formation. — Chemistry and Physics of Carbon. Marcel Dekker, Inc., N.Y. and Basel., 1984, vol. 19, p. 65.
17. **Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Arkhipov I.I. et al.** — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2002, issue 1—2, p. 104 (in Russian).
18. **Gershenson Yu.M., Rozenshtein V.B., Spassky A.I., Kogan A.M.** — Doklady Akademii Nauk (Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR), 1972, vol. 205, № 4, p. 871 (in Russian).
19. **Arkhipov I.I., Bukhovets V.L., Buryak A.K. et al.** — J. Nucl. Mater., 2003, vol. 313—316, p. 342.
20. **Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Vnukov S.P., Zakharov A.P.** — Poverkhnost', Rentgen., Sinkhrotr. i Neytr. Issled. (Journal of Surface Investigations., X-ray, Synchrotr. and Neutr. Techniques), 2006, № 8, p. 17 (in Russian).
21. **Markin A.V.** — VANT. Ser. Termoyadernyy sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2004, issue 1, p. 21 (in Russian).
22. **Meier M., von Keudell A.** — J. Chem. Phys., 2002, vol. 116, p. 5125.
23. **Bruk M.A., Pavlov S.A.** Polymerization on solid surface. — M.: Khimiya (Chemistry), 1990. 183 p. (in Russian).
24. **Ashmor P.** Catalysis and chemical reactions inhibition. — M.: Mir (World), 1966. 504 p. (in Russian).
25. **Gorodetsky A.E., Zalavutdinov R.Kh., Bukhovets V.L. et al.** — Poverkhnost', Rentgen., Sinkhrotr. i Neytr. Issled. (Journal of Surface Investigations. X-ray, Synchrotr. and Neutr. Techniques), 2007, № 9, p. 107 (in Russian).
26. **Federici G., Mayer M., Strohmayer G., Chuyanov V., Day C.** — J. Nucl. Mater., 2005, vol. 337—339, p. 40.

AUTHORS

Gorodetsky A.E. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russia; gorodetsky@ipc.rssi.ru

Bukhovets V.L. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russia

Zalavutdinov R.Kh. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russia; rinadz@mail.ru

Arkhipov I.I. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russia; arkhipov@ipc.rssi.ru

Zakharov A.P. A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russia

Received 14 August 2012
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2012, issue 4, pp. 34—42.