

УДК 533. 924

ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА ПЕРЕНОС И ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ПОЛЫМ КАТОДОМ

*В.Л. Буховец, А.Е. Городецкий, Р.Х. Залавутдинов, А.П. Захаров
(Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)*

Рассмотрено влияние аммиака (NH_3) на скорость осаждения аморфных углеводородных (а-С:Н)-пленок в тлеющем разряде постоянного тока на основе проточной смеси водород—метан. Скорость осаждения измерялась *ex-situ*-методом рентгеноспектрального микроанализа. Добавление аммиака к потоку H_2 — CH_4 в количестве, равном потоку метана, полностью подавляло осаждение а-С:Н-пленок в полном катоде, уменьшало скорость роста пленок в области положительного столба, но увеличивало скорость их осаждения в области послесвечения. Масс-спектрометрический анализ газовых потоков в тлеющем разряде, расчет массового баланса газообразных и твердых продуктов плазмолиза показали, что подавление осаждения а-С:Н-пленок в полном катоде вызвано последовательными реакциями осаждения и эрозии пленок с образованием синильной кислоты ($\text{HC}\equiv\text{N}$).

Ключевые слова: тлеющий разряд, углеводородные пленки, осаждение, удаление, аммиак, токамак, дивертор.

AMMONIA INFLUENCE ON TRANSPORT AND DEPOSITION OF HYDROCARBON RADICALS IN DIFFERENT REGIONS OF GLOW DISCHARGE WITH HOLLOW CATHODE. V.L. BUKHOVETS, A.E. GORODETSKY, R.Kh. ZALAVUTDINOV, A.P. ZAKHAROV. The ammonia (NH_3) influence on deposition rate of amorphous hydrocarbon (a-C:H) films in a direct current glow discharge on the base of a flowing hydrogen/methane mixture has been considered. The deposition rate was measured *ex-situ* by electron probe microanalysis. The ammonia addition to the H_2 — CH_4 mixture in the amount equal to methane flow rate suppressed completely the a-C:H-films deposition in a hollow cathode, decreased a film growth rate in a positive column region but increased a film deposition rate in an afterglow region. The mass-spectrometry analysis of the gas flows in the glow discharge, a mass balance calculation of plasmolysis gaseous and solid products showed that a-C:H-films deposition suppression in the hollow cathode was caused by successive reactions of the film deposition and erosion with the formation of hydrocyanic acid ($\text{HC}\equiv\text{N}$).

Key words: discharge glow, hydrocarbon films, deposition, removal, ammonia, tokamak, divertor.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования, связанные с осаждением пленок аморфного углерода и, в частности, пленок гидрированного углерода (а-С:Н), продолжают уже как минимум три десятилетия. Один из наиболее полных обзоров этих работ представлен в [1]. Широко распространенным методом осаждения а-С:Н-пленок является метод осаждения из плазмы электрических разрядов (PECVD), в котором в качестве плазмообразующих газов используют различные углеводороды, часто в смеси с водородом, а также различные легирующие добавки. Целью этих исследований было получение покрытий с заданными свойствами при достаточно больших скоростях осаждения. Однако в последнее время в связи с использованием углеродных материалов в установках управляемого термоядерного синтеза возникла прямо противоположная задача — подавить либо существенно снизить скорость роста а-С:Н-пленок.

В опубликованном в 2007 г. перспективном плане развития работ в области термоядерного синтеза [2] сообщается, что в качестве материала приемных мишеней отработанного D—T—He-топлива в токамаках нового поколения с большой длительностью рабочих импульсов будут использоваться углеродные композиты. Проблема максимального подавления или контролируемого осаждения углеводородных радикалов и молекул в диверторе и откачивающем тракте термоядерного реактора остается одной из приоритетных научных и инженерных задач даже на этапе строительства и начала эксплуатации экспериментального реактора ИТЭР.

Одно из возможных решений указанной проблемы — осуществление реакции гидрирования углеводородных радикалов и ненасыщенных углеводородных молекул во время их переноса в смеси с отработанным D—T—He-топливом из диверторного объема в сорбционные насосы. В работе [3] найдены оптимальные условия прохождения смеси сквозь диверторные устройства и откачивающий тракт, обеспечивающие гидрирование углеводородов и превращение их в метан или этан. Показано, что последовательно соединенные каналы из вольфрама и нержавеющей стали являются хорошо совместимыми материалами по отношению к реакциям гидрирования радикалов. Однако эти каналы должны иметь вполне определенную температуру (примерно 600 и 400 К соответственно) и температурные градиенты (около 10 К/см) в направлении движения отработанного топлива.

В соответствии с общей направленностью экспериментов авторов — разработкой технологии максимального подавления процессов осаждения углеводородных пленок на поверхностях диверторных устройств токамаков — желательно проверить влияние некоторых газов, специально вводимых в H₂—CH₄-смесь, на процессы переноса и осаждения углеводородных радикалов в откачиваемых смесях водород—метан.

В настоящее время в литературе широко обсуждается возможность использования азота в качестве ингибитора формирования углеводородных пленок на поверхности металлов, контактирующих с низкотемпературной H₂—CH₄-плазмой [4, 5]. Однако аммиак имеет более высокую реакционную способность по сравнению с азотом [6]. Во-первых, энергия диссоциации азота равна 9,85 эВ, тогда как для образования каждого из радикалов NH₂, NH и N из молекулы NH₃ требуется энергия не более 4,5 эВ. Во-вторых, при одинаковом ускоряющем поле энергия, приходящаяся на один атом азота в молекулярном ионе N₂⁺, примерно в два раза меньше, чем в NH₃⁺.

В работах [7, 8] исследовали осаждение а-С(N):Н-пленок из смесей метан—азот и метан—аммиак на катоде при потенциале относительно плазмы 370 В, общем давлении 8 Па и изменении содержания азота до 50% и аммиака до 12%. Оказалось, что скорость осаждения падает с увеличением доли аммиака в смеси, причем гораздо резче, чем с увеличением доли азота.

В представленной работе анализируется возможность использования аммиака в качестве ингибирующей добавки, подавляющей осаждение углеводородных радикалов на катоде, в плазме тлеющего разряда (положительный столб) и в области послесвечения при температуре, близкой к комнатной.

Подавление процесса осаждения углеводородных пленок с помощью вводимых в газ ингибиторов наряду с предложенными методами гидрирования углеводородных радикалов на поверхности нержавеющей стали при температуре 400—500 К может расширить возможности использования углеродных материалов в качестве приемных мишеней для отработанной термоядерной плазмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

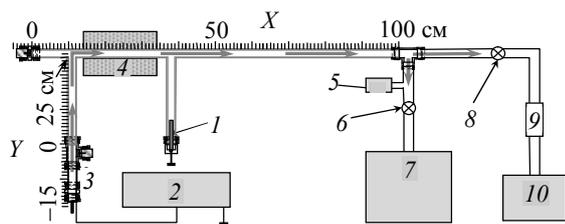


Рис. 1. Принципиальная схема установки для исследования процессов переноса углеводородов и осаждения а-С:Н- и а-С(N):Н-пленок: 1 — заземленный анод; 2 — высоковольтный источник постоянного тока; 3 — полый катод; 4 — печь сопротивления; 5 — датчик манометра Пирани; 6 — вентиль тонкой регулировки подачи газовой смеси в масс-спектрометр с дифференциальной откачкой (7); 8 — вентиль регулировки скорости откачки; 9 — азотная ловушка; 10 — форвакуумный насос

В описываемых экспериментах источником химически активных углеводородных частиц, способных к осаждению и образованию газообразных углеводородов, был тлеющий разряд постоянного тока с полым катодом в смесях водород—метан и водород—метан—аммиак. Схема установки показана на рис. 1.

Реактор представляет собой кварцевую трубу длиной 100 см с внутренним диаметром 1,9 см с перпендикулярно припаянными кварцевыми патрубками того же диаметра и длиной 25 см каждый, расположенными в горизонтальной плоскости. За нулевые точки отсчета на координатных линейках Y и X вдоль проточного катодного патрубка и трубы

приняты их торцы (граница кварц—металл), координаты возрастают вдоль потока газовой смеси.

Потоки водорода, метана и аммиака задавались регуляторами расхода газа (на рисунке не показаны) фирмы Bronkhorst High-Tech в диапазоне 0—10 мл(н.у.)/мин (далее размерность расхода газа указана в мл/мин). После регуляторов потоки смешивались в трубке из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 4 мм и поступали в зону разряда через полый катод. Катод из нержавеющей стали (длина 16,5 см, диаметр 2 см) охлаждали проточной водой, и его температура не превышала 300—320 К. Используемая схема подключения с полым катодом и заземленным анодом позволила добиться стабильного разряда в водороде при давлении порядка 10 Па и токе 5—50 мА. В случае необходимости участок реактора ($X = 14—34$ см) нагревали с помощью печи сопротивления. В зазоре между печью и наружной поверхностью трубы помещали королек термопары, как правило, в центре печи ($X = 24$ см).

С помощью вентилей, расположенных на пути основного потока, на выходе из реактора регулировали давление в реакторе. Азотная ловушка, помещенная перед форвакуумным насосом, предотвращала диффузию паров масла из насоса в реактор. На откачиваемом конце трубы располагался датчик Leybold AG TR901 манометра Пирани PG3. Небольшую часть газовой смеси отбирали для анализа в квадрупольный масс-спектрометр Balzers QMG511 с дифференциальной откачкой, соединенный с реактором вентилем тонкой регулировки. Реактор предварительно откачивали до давления 0,1 Па. Скорость натекания воздуха не превышала $3 \cdot 10^{-3}$ мл/мин при предельном фоновом вакууме меньше 0,1 Па.

Рабочее расстояние между анодом и краем полого катода составляло 70,7 см. Величину катодного падения и напряженность продольного поля в положительном столбе разряда определяли с помощью измерения полного напряжения горения разряда для различных расстояний между анодом и катодом при давлении газа 7—200 Па и токе разряда в интервале 10—50 мА. Значения катодного падения (без учета падения на аноде) $U_k = 300—350$ В и продольной напряженности поля в положительном столбе $E = 5—20$ В/см, определенные для разряда в водороде, оказались близки к величинам для смесей водород—метан и водород—метан—аммиак. Средняя энергия ионов, падающих на катод, по нашим оценкам составляла 30—100 эВ [9], а энергия ионов, бомбардирующих стенку в области положительного столба, была 1—5 эВ [9].

Для исследования процессов осаждения в полой катод на его внутренней поверхности помещались образцы из катаной вольфрамовой жести и образцы полированных монокристаллов вольфрама или молибдена (размер $5 \times 10 \times 0,3$ мм). В областях положительного столба и послесвечения располагались металлические и кремниевые полированные монокристаллические пластины (размер $5 \times 10 \times 0,3$ мм). Перед опытом образцы кремния и вольфрама выдерживали в воздухе в разряде 30 мА (давление 200 Па) в течение 1 ч. Эта процедура позволяла полностью удалить углеродные загрязнения с поверхности образцов и стенок трубы при образовании относительно тонких слоев оксидов кремния ($< 0,2$ мкг/см²) и вольфрама ($< 0,6$ мкг/см²).

После опыта массовую толщину углерода и азота (мкг/см²) в пленках а-С:Н и а-С(N):Н определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) по интенсивности излучения линий углерода SK_α и азота NK_α с энергией γ -квантов 282 и 392 эВ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Поступающие в реактор смеси газов последовательно проходили полой катод, области положительного столба (низкотемпературная плазма) и послесвечения. Для смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ величина парциальных потоков газа на входе была равна $g_{\text{H}_2} = 7,07$ мл/мин, $g_{\text{CH}_4} = 1,17$ мл/мин, общее давление $P = 8,7$ Па, средняя линейная скорость потока $v = 5$ м/с. Для смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ $g_{\text{H}_2} = 7,07$ мл/мин, $g_{\text{CH}_4} = 1,17$ мл/мин, $g_{\text{NH}_3} = 1,15$ мл/мин, $P = 10,7$ Па, $v = 5$ м/с.

Все эксперименты проводились при величине тока разряда 30 мА.

Катод. После включения разряда в смеси водород—метан в полой катоде осаждались твердые углеводородные пленки. При достижении массовой толщины порядка 200 мкг/см² они скалывались и их фрагменты в виде пыли переносились потоком газовой смеси на десятки сантиметров. Осаждение по длине катода происходило неравномерно, при этом экспериментальные значения скоростей осаждения углерода хорошо аппроксимировались распределением Лоренца с максимумом в $Y = -2,3$ см, т.е. на расстоянии $2,3$ см от выхода потока из катода в кварцевую трубу (рис. 2, кривая F_1).

При добавлении в смесь аммиака осаждение углеводородных пленок и образование пыли в катоде вообще не наблюдали. Более того, происходило весьма интенсивное травление слоев углерода, предварительно нанесенных на образцы молибдена (рис. 2, кривая F_2).

Обычно наблюдаемую скорость осаждения или эрозии пленки F_2 в условиях конкурирующих процессов осаждения и ионно-стимулированного распыления представляют как алгебраическую сумму истинной скорости осаждения F_1 и истинной скорости распыления F_3 [1, 10]:

$$F_2 = F_1 + F_3 \quad (F_1 > 0, F_3 < 0). \quad (1)$$

В нашем случае мы приняли за «истинную» скорость F_1 — скорость осаждения из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ (хотя она в действительности тоже является суммой ряда конкурирующих процессов), а в качестве наблюдаемой F_2 — скорость газификации углеродной пленки в присутствии аммиака. Тогда вычитанием F_1 из F_2 получим распределение по длине катода истинной скорости травления углеродной пленки F_3 в смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ (см. рис. 2, F_3).

Смысл рассуждений состоит в следующем. На всей поверхности полого катода (трубка радиусом $r = 1$ см и длиной $L = 15$ см) из метан-водородной смеси образуется пленка со скоростью

$$M_1 = 2\pi r \int_L^0 F_1(y) dy; \quad M_1 = 3,35 \cdot 10^{16} \text{ ат.С/с},$$

что составляло 6,4% от входящего потока метана ($5,23 \cdot 10^{17}$ ат.С/с).

В смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$, если бы углерод был нанесен не на отдельные образцы, а на всю внутреннюю поверхность полого катода, скорость газификации углерода была бы равна

$$M_2 = 2\pi r \int_L^0 F_2(y) dy; \quad M_2 = -9,6 \cdot 10^{15} \text{ ат.С/с}.$$

Тогда в соответствии с (1)

$$\begin{aligned} M_3 &= M_2 - M_1; \\ M_3 &= -4,31 \cdot 10^{16} \text{ ат.С/с}, \end{aligned} \quad (2)$$

где M_3 — поток метана, расходуемый на образование газообразных продуктов на поверхности полого катода из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$. Это составляет 8,3% от входного потока метана.

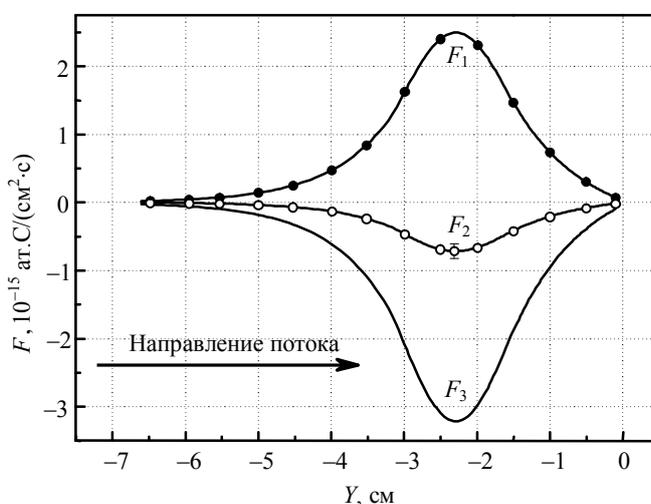


Рис. 2. Скорость осаждения углерода в полой катоде F_1 из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$, наблюдаемая F_2 и предполагаемая истинная F_3 скорости газификации углерода в полой катоде в смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$; $Y = 0$ — граница выхода потока газа из полого катода в кварцевую трубу

Плазма положительного столба. В положительном столбе тлеющего разряда в смесях водород—метан и водород—метан—аммиак при указанных давлениях возникали страты. Это приводило к значительным (в несколько раз) колебаниям скорости осаждения даже в пределах одного образца на длине 1 см.

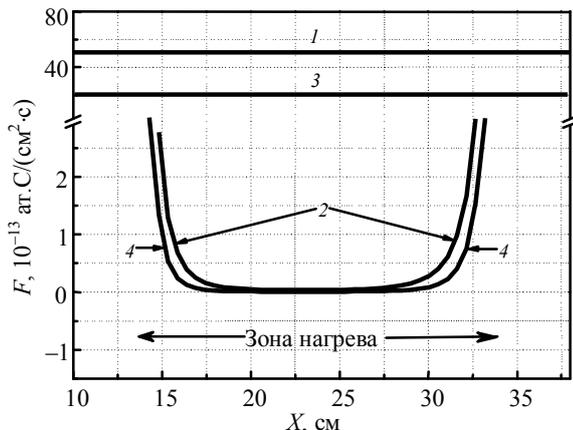


Рис. 3. Скорости осаждения а-С:Н-пленок в плазме (положительном столбе) из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ при 300 К (1) и 500 К (2) и смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ при 300 К (3) и 500 К (4)

Добавление аммиака в смесь при температуре стенки трубы 300 К уменьшало скорость осаждения углерода до величины $2 \cdot 10^{14}$ ат.С/см², т.е. более чем в 2 раза (см. рис. 3, кривая 3). Отношение содержания азота к углероду в пленках составляло 20%. Таким образом, расход метана на осаждение а-С(N):Н-пленок был равен 16,7% и аммиака — 3,4%. При нагреве до 500 К скорость роста а-С(N):Н-пленок на краях печи падала резко, содержание азота уменьшалось, а в центральной части так же, как и без аммиака, осаждение не происходило (см. рис. 3, кривая 4).

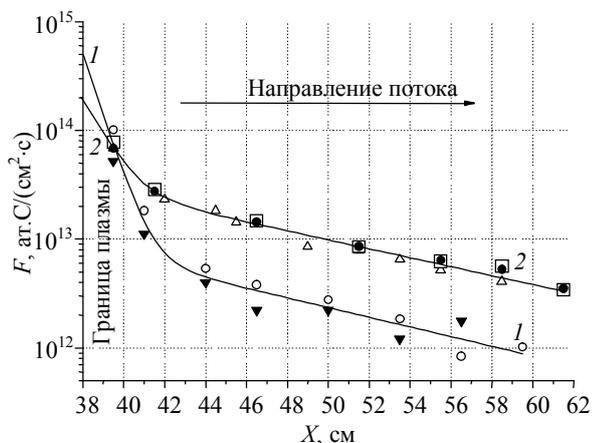


Рис. 4. Скорости осаждения углеводородных пленок на границе плазмы ($X = 38$ см) и в послесвечении из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ (кривая 1, \blacktriangledown — с нагревом до 500 К участка трубы выше по потоку, в области положительного столба, $X = 14\text{—}34$ см, \circ — без нагрева) и из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ (кривая 2, Δ и \bullet — с нагревом, \square — без нагрева)

На рис. 3 приведены кривые, являющиеся результатом усреднения многочисленных измерений толщины пленок методом РСМА. Средняя скорость осаждения углеводородных пленок в водород-метановой плазме при температуре стенки трубки 300 К была равна $5 \cdot 10^{14}$ ат.С/(см²·с) (см. рис. 3, кривая 1), т.е. в четыре раза ниже, чем максимальная скорость осаждения в катоде. Однако в связи с большой протяженностью положительного столба расход метана на осаждение а-С:Н-пленок составлял 36,2%. Получаемые на образцах и стенке кварцевой трубки мягкие (полимероподобные) пленки были прозрачными и имели типичную желтоватую окраску. Нагрев участка трубы до 500 К приводил к резкому уменьшению скорости осаждения на краях зоны нагрева и полному подавлению осаждения в центре печи (см. рис. 3, кривая 2).

Послесвечение. На расстоянии 2 см от границы плазмы ($X = 38$ см) скорость осаждения углерода из смеси водород—метан падала на 2 порядка, а затем на длине 20 см — еще на порядок (рис. 4, кривая 1). Добавление аммиака в смесь приводило к тому, что скорость осаждения в послесвечении увеличилась примерно в три раза (см. рис. 4, кривая 2). Это возрастание скорости осаждения по сравнению с осаждением из смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ было вызвано дополнительным поступлением углеводородных радикалов из области положительного столба. Как отмечалось, в смеси с аммиаком скорость осаждения углерода в плазме, расположенной выше по потоку, оказалась пониженной. Содержание азота в пленке на расстоянии 1—2 см от границы плазмы уменьшилось до 13,5%, а на больших расстояниях азот в пленках методом РСМА не был обнаружен.

Обе кривые на рис. 4 представляют собой сумму двух экспоненциальных зависимостей типа

$$F(X) = A \exp\left\{-\frac{(X - X_0)}{L_1}\right\} + B \exp\left\{-\frac{(X - X_0)}{L_2}\right\},$$

где $F(X)$ — скорость осаждения пленки; $X_0 = 38$ см — граница плазмы; A и B — коэффициенты; L_1 и L_2 — транспортная длина на границе плазмы и в послесвечении соответственно. Значения параметров этих зависимостей для двух смесей приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры кривых, приведенных на рис. 4

Смесь	$A, 10^{14}$ ат.С/(см ² ·с)	$B, 10^{13}$ ат.С/(см ² ·с)	$L_1, \text{см}$	$L_2, \text{см}$
$\text{H}_2\text{—CH}_4$	$5,0 \pm 0,6$	$0,8 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,5$	$9,8 \pm 3,2$
$\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$	$2,2 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,2$	$10,6 \pm 1,4$

Примерное равенство транспортных длин в случае осаждения из смесей $\text{H}_2\text{—CH}_4$ и $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ может свидетельствовать об участии одних и тех же радикалов (предположительно метила) в формировании а-С:Н-пленок.

Потери метана на осаждение углерода в послесвечении в обеих смесях составляли в общем балансе меньше 1%.

Анализ масс-спектров. Масс-спектр исходной смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ (после вычитания фона камеры квадруполя) представлял собой набор пиков с массовыми числами $m = 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16$ а.е.м., соответствующих табличным значениям пиков метана и водорода [11]. После включения разряда пики с $m = 1, 2$ а.е.м. возрастали, а с $m = 12, 13, 14, 15, 16$ а.е.м. убывали примерно в 4 раза. При этом появлялись пики с $m = 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 39, 41, 42$ а.е.м. (рис. 5, а, MS).

Масс-спектр исходной смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ (после вычитания фона камеры квадруполя) представлял собой набор пиков с массовыми числами $m = 1, 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17$ а.е.м., соответствующими табличным значениям суммы пиков метана, аммиака и водорода. Вследствие малой скорости натекания воздуха в установку и использования газов высокой чистоты линии воды в описываемых экспериментах не были обнаружены. После включения разряда пики с $m = 1, 2$ а.е.м. возрастали, а с $m = 12, 13, 14, 15, 16, 17$ а.е.м. убывали. При этом пик с $m = 15$ а.е.м. убывал в 3 раза (в основном — метан, что было подтверждено последующей деконволюцией масс-спектров). Пик с $m = 17$ а.е.м. уменьшался почти в 2 раза (аммиак), и появлялись пики с $m = 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30$ а.е.м. (рис. 5, б, MS). Следует отметить, что пики с $m = 27, 28$ а.е.м. были значительно больше, чем в смеси без аммиака.

Эти результаты позволили нам предположить, что газообразными продуктами плазмолиза смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ являются молекулы C_xH_y (x, y — целые числа, причем $x \geq 2, y \geq 2$), а с добавлением аммиака в разряде, кроме углеводородов, образуются цианистый водород ($\text{HC}\equiv\text{N}$) и азот (N_2). Исходя из этого, мы производили деконволюцию суммарных масс-спектров, решая систему линейных уравнений

$$\sum_i \frac{k_{mi} a_i}{\sum_m k_{mi}} = A_m, \quad (3)$$

где A_m — высота пика спектра с массовым числом m ; a_i — высота основного пика i -го газа; k_{mi} — табличный коэффициент, соответствующий доле основного пика i -го газа с массовым числом m . Искомые величинами были a_i . Результаты решения (3) представлены на рис. 5. Заштрихованные прямоугольники, отражающие вклад каждого газа (k_{mi}, a_i) в суммарную высоту пика A_m , довольно хорошо воспроизводят измеряемые масс-спектры, изображенные огибающей ломаной линией.

Анализ масс-спектров показывает (табл. 2), что в разряде значительная доля метана расходуется на образование газофазных продуктов C_xH_y . С добавлением аммиака в исходную смесь появляются пики, соответствующие цианистому водороду и азоту.

Т а б л и ц а 2. Относительные изменения потоков водорода, метана и аммиака, происходящие в результате образования газообразных и твердых продуктов плазмолиза

Смесь	$\gamma_i, \%$			$-\delta_{\text{CH}_4}, \%$		$-\delta_{\text{NH}_3}, \%$		$-s_{\text{CH}_4}, \%$		$-s_{\text{NH}_3}, \%$	
	H_2	CH_4	NH_3	C_xH_y	HCN	HCN	N_2	катод	плазма	катод	плазма
$\text{H}_2\text{—CH}_4$	11	-75,8	—	33,2	—	—	—	6,4	36,2	—	—
$\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$	21	-66,5	-44,9	38,5	10,9	10,2	31,2	0	16,7	0	3,4

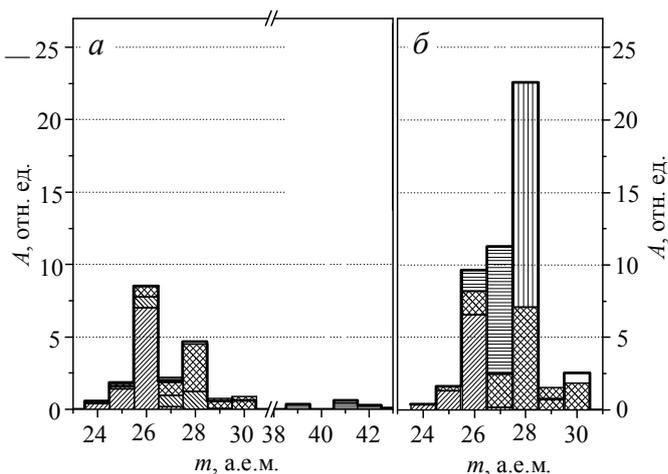


Рис. 5. Масс-спектры газообразных продуктов плазмолиза смесей $\text{H}_2\text{—CH}_4$ (а) и $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ (б): — — MS; — C_2H_2 ; — C_2H_4 ; — C_2H_6 ; — C_3H_6 ; — N_2 ; — HCN

МАССОВЫЙ БАЛАНС РЕАКЦИОННЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ПЛАЗМОЛИЗА

В результате химических реакций, происходящих в полном катоде, положительном столбе тлеющего разряда и послесвечении, из исходной смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ образуются газообразные и твердофазные продукты:

— углеводороды C_xH_y (x, y — целые числа, причем $x \geq 2, y \geq 2$)



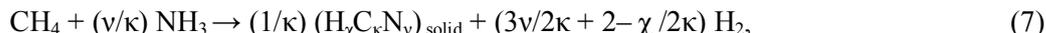
— водород и азот



— цианистый водород



— азотированные углеводородные пленки



где χ, κ, v — отношения количества атомов водорода, углерода и азота к общему числу атомов в пленке.

Очевидно, что реакции (4)—(7) приводят к увеличению доли водорода на выходе из разряда и уменьшению долей метана и аммиака. Для вычисления относительного изменения потока i -го газа в смеси γ_i необходимо знать величины потоков i -го газа на входе и выходе из реактора, обозначаемые как g_{i1} и g_{i2} :

$$\gamma_i = [g_{i2} - g_{i1}] / g_{i1} = \Delta g_i / g_{i1}.$$

Однако, если исходные потоки газов мы измеряли непосредственно, о потоках на выходе можно было судить лишь по высоте соответствующих пиков масс-спектра A_{mi} . Проведенная нами калибровка масс-спектров по метану, аммиаку и азоту при неизменном потоке водорода (7,07 мл/мин) показала, что высота соответствующих пиков масс-спектров изменялась пропорционально потокам. При этом давление в камере квадруполя находилось в пределах $(1,4\text{—}1,5)10^{-4}$ Па при изменении потока метана или аммиака от 0 до 1,2 мл/мин. Таким образом,

$$\gamma_i = [A_{mi2} - A_{mi1}] / A_{mi1} = \Delta A_{mi} / A_{mi1},$$

где A_{mi1} — величина потока i -го газа до включения либо после выключения разряда; A_{mi2} — во время горения разряда.

В табл. 2 представлены относительные изменения потоков водорода, метана и аммиака, происходящие в результате образования газообразных и твердых продуктов плазмолиза. Здесь приняты следующие обозначения: γ_i — относительное изменение потока газа на выходе из реактора; δ_{CH_4} — доля метана, расходуемого на образование газообразных продуктов; δ_{NH_3} — доля аммиака, расходуемого на образование газообразных продуктов; s_{CH_4} — доля метана, расходуемого на образование а-С:Н- и а-С:Н(N)-пленок; s_{NH_3} — доля аммиака, расходуемого на образование а-С:Н(N)-пленок.

Для газообразных углеводородов C_xH_y и цианистого водорода HCN калибровку масс-спектров не проводили. Однако для смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4$ доля потока метана, идущего на образование C_xH_y , легко определяется как

$$\delta_{\text{CH}_4}(\text{C}_x\text{H}_y) = \gamma_{\text{CH}_4} - s_{\text{CH}_4}.$$

Сопоставление полученной величины $\delta_{\text{CH}_4}(\text{C}_x\text{H}_y)$ с масс-спектром, представленным на рис. 5, а, позволило определить δ_{CH_4} для смеси $\text{H}_2\text{—CH}_4\text{—NH}_3$ и долю метана, расходуемого на образование HCN:

$$\delta_{\text{CH}_4}(\text{HCN}) = \gamma_{\text{CH}_4} - s_{\text{CH}_4} - \delta_{\text{CH}_4}(\text{C}_x\text{H}_y).$$

Согласно приведенным вычислениям эта доля составляла $\delta_{\text{CH}_4}(\text{HCN}) = -10,9\%$ от входного потока метана. Определенная по аналогичной процедуре (по балансу расхода) доля аммиака, идущего на образование HCN, $\delta_{\text{NH}_3}(\text{HCN}) = -10,2\%$. Обе величины достаточно близки к оценке (2) расхода метана на образование цианистого водорода в полном катоде ($-8,3\%$).

Полученные результаты позволяют предположить, что основное количество цианистого водорода образуется на поверхности полого катода (нержавеющая сталь), а активирующим фактором является ионная бомбардировка. Косвенно это предположение подтверждается тем, что промышленное производство синильной кислоты из метана и аммиака (процесс Дегусса) происходит при температуре 1300 °С на платиновом катализаторе, что свидетельствует о высокой энергии активации реакции [12, 13].

Содержание водорода в пленках, определенное из общего баланса (4)–(7), было равно $H/(H + C) = 0,66$ для смеси H_2-CH_4 и уменьшалось (вероятно, за счет замещения части связей азотом) до $H/(H + C + N) = 0,55$ для смеси $H_2-CH_4-NH_3$.

Эксперименты на лабораторной установке показали, что аммиак является ингибирующей добавкой, подавляющей осаждение углеводородных пленок на поверхностях, имеющих отрицательный потенциал (масштаба 100 В) относительно плазмы. Возможность и эффективность подавления углеводородного осаждения химически активным аммиаком и его радикалами в токамаках с дивертором должны быть проверены в опытах на конкретных установках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проточном тлеющем разряде постоянного тока на основе смеси H_2-CH_4 наибольшая скорость осаждения а-С:Н-пленок имела место в полом катоде. Скорость осаждения падала примерно на порядок величины в области положительного столба и на два порядка величины в области послесвечения.

Добавление аммиака к смеси H_2-CH_4 в количестве, равном потоку метана, полностью подавляло осаждение пленок в полом катоде, уменьшало скорость роста а-С(Н):Н-пленок в области положительного столба, но увеличивало скорость осаждения а-С:Н-пленок в послесвечении.

Полное подавление осаждения а-С(Н):Н-пленок в области положительного столба может быть достигнуто при повышении температуры поверхности до 500 К.

Проведенные измерения и расчет баланса массовых потоков газообразных и твердых продуктов плазмолиза показали, что подавление осаждения а-С:Н-пленок в полом катоде вызвано последовательными реакциями осаждения и эрозии пленок с образованием газообразной синильной кислоты ($HC\equiv N$).

Эксперименты показали, что аммиак является ингибирующей добавкой, подавляющей осаждение углеводородных пленок на поверхностях, имеющих отрицательный потенциал (масштаба 100 В) относительно плазмы. Возможность и эффективность подавления осаждения углеводородов с помощью введения NH_3 в диверторный объем токамаков должны быть проверены в опытах на конкретных установках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00878).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Robertson J.** Diamond-like amorphous carbon. — Mater. Sci. Eng. R., 2002, vol. 37, p. 129—190.
2. **Tsitrone E.** Key plasma wall interaction issues towards steady state operation. — J. Nucl. Mater., 2007, vol. 363—365, p. 12—20.
3. **Городецкий А.Е., Залавутдинов Р.Х., Захаров А.П. и др.** Ускоренная рекомбинация CH_3 -радикалов на нержавеющей стали. — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2003, вып. 3, с. 60—68.
4. **Ferreira J.A., Tabares F.L., Tafalla D.** Alternative cleaning technique for the removal of carbon deposits. — J. Nucl. Mater., 2007, vol. 363—365, p. 888—892.
5. **Schwarz-Selinger T., Hopf C., Sun C., Jacob W.** Growth and erosion of amorphous carbon (a-C:H) films by low temperature laboratory plasmas containing H and N mixtures. — Ibid., p. 174—178.
6. **Seth J., Ward A.J.I., Babu S.V.** Enhancement of sp^3/sp^2 ratio in plasma deposited amorphous hydrogenated carbon films by the addition of ammonia. — Appl. Phys. Lett., 1992, vol. 60, p. 1957—1959.
7. **Franceschini D.F., Friere Jr. F.L., Achete C.A., Mariotto G.** Hard amorphous hydrogenated carbon—nitrogen films obtained by PECVD in methane—ammonia atmospheres. — Diamond Relat. Mater., 1996, vol. 5, p. 471—474.
8. **Friere Jr. F.L., Franceschini D.F.** Structure and mechanical properties of hard amorphous carbon—nitrogen films obtained by plasma decomposition of methane—ammonia mixtures. — Thin Solid Films, 1997, vol. 293, p. 236—243.
9. **Lieberman A.M., Lichtenberg A.J.** Principles of plasma discharges and materials processing. — N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 1994. 572 p.
10. **Spitsin B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V.** Diamond and diamond-like films: deposition from the vapour phase, structure and properties. — Prog. Crystal Growth and Charact., 1988, vol. 17, p. 79—170.

11. Spitsin B.V., Bouilov L.L., Derjaguin B.V. Diamond and diamond-like films: deposition from the vapour phase, structure and properties. — Prog. Crystal Growth and Charact., 1988, vol. 17, p. 79—170.
12. Endter F. Die technische synthese von cyanwasserstoff aus methan und ammoniak ohne zusatz von sauerschtoff. — Chemie Ingenieur Technik (CIT), 1958, vol. 30, p. 305—310.
13. Horn R., Mestl G., Thied M., Jentoft F.C., Schmidt P.M., Bewersdorf M., Weber R., Schlögl R. Gas phase contributions to the catalytic formation of HCN from CN_4 and NH_3 over Pt: an in situ study by molecular beam mass spectrometry with threshold ionization. — Phys. Chem. Chem. Phys., 2004, vol. 6, p. 4514—4521.

Статья поступила в редакцию 28 марта 2008 г.
 Вопросы атомной науки и техники.
 Сер. Термоядерный синтез, 2008, вып. 4, с. 48—56.

УДК 536.242;661.85

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯ СКОРОСТЕЙ В ПОТОКЕ СВИНЕЦ-ВИСМУТОВОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ В ПОПЕРЕЧНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ ПРИ ВАРЬИРУЕМОМ СОДЕРЖАНИИ В НЁМ КИСЛОРОДА

А.В. Безносос, С.Ю. Савинов, О.О. Новожилова, М.А. Антоненков

(Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород)

В статье представлены результаты экспериментального исследования полей скоростей при течении эвтектики свинец—висмут в канале круглого сечения в поперечном магнитном поле при варьированных характеристиках электроизолирующих покрытий и содержании кислорода в эвтектике. Испытания проводились при следующих режимных параметрах: температуре эвтектики свинец—висмут $T = 400—420$ °С; термодинамической активности кислорода в теплоносителе $a = 10^{-4}—10^0$; расходе эвтектики через экспериментальный участок $Q = 1,8—3,0$ м³/ч; среднерасходной скорости теплоносителя в экспериментальном участке $w = 1,0—1,7$ м/с; величине магнитной индукции $B = 0—0,65$ Тл; числе Рейнольдса $Re = (1,6—2,7)10^5$ и числе Гартмана $Ha = 0—365$.

Ключевые слова: термоядерный реактор, теплоноситель свинец—висмут, магнитное поле, профиль скорости.

EXPERIMENTAL RESEARCH OF LEAD-BISMUTH HEAT-CARRIER STREAM VELOCITY STRUCTURE IN THE CROSS-SECTION MAGNETIC FIELD AT A VARIED CONTENT OF OXYGEN ADMIXTURE. A.V. BEZNOSOV, S.Yu. SAVINOV, O.O. NOVOZHILOVA, M.A. ANTONENKOV. Results of experimental research of lead-bismuth heat-carrier stream velocity structure in the cross-section magnetic field at a varied content of oxygen admixture and characteristics of oxide electroinsulating covers are presented. Experimental studies were carried out for the following operation parameters: the lead-bismuth eutectics temperature $T = 400—420$ °С; thermodynamic activity of oxygen in the coolant $a = 10^{-4}—10^0$; the eutectics flow rate through the experimental part $Q=1.8—3.0$ m³/h, the coolant velocity in the experimental part $w = 1.0—1.7$ m/s; the magnetic induction value $B = 0—0.65$ T; the Reynolds number $Re = (1.6—2.7)10^5$ and the Hartmann number $Ha = 0—365$.

Key words: thermonuclear reactor, lead-bismuth heat-carrier, magnetic field, stream velocity structure/

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые жидкие металлы (свинец, галлий, эвтектики свинец—висмут и свинец—литий) являются перспективным теплоносителем для энергонапряжённых элементов термоядерного реактора (ТЯР) бланкета и дивертора. Течение теплоносителя в элементах ТЯР происходит в мощном магнитном поле, которое необходимо для удержания плазмы. При течении тяжёлых жидкометаллических теплоносителей (ТЖМТ) в магнитном поле происходят изменение структуры потока, перестройка полей давлений и температур, что, в свою очередь, приводит к изменению характеристик теплообмена между теплоносителем и стенкой канала и изменению гидравлического сопротивления канала [1—3]. Степень влияния магнитного поля на поток ТЖМТ можно изменять путём формирования или деформирования на стенках каналов, ограничивающих поток жидкого металла, оксидных электроизолирующих покрытий (ЭИП). Данные вопросы в значительной степени мало изучены и требуют проведения комплекса теоретических и экспериментальных работ.