

,УДК 546.45'26:661.845.63:66.094.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДА С БЕРИЛЛИЕМ И ЕГО ВОЗМОЖНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ

*Б.Н. Колбасов (Институт физики токамаков, НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия),
Д.А. Давыдов, О.В. Холопова (ВНИИИМ им. А.А. Бочвара, Москва, Россия)*

При работе Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР в результате взаимодействия плазмы с первой стенкой будет образовываться бериллиевая пыль, которая будет мигрировать в дивертор и оседать на углеродных элементах внутренней стороны дивертора. Измерения на токамаке JET показали, что атомное отношение Be/C в плёнках, пересажённых на эти пластины, иногда превышает 3. Образование таких бериллиево-углеродных плёнок может уменьшить химическую эрозию углеродных элементов дивертора и удержание трития при его соосаждении с образующейся углеродной пылью. При температуре более 900 К возможно образование карбида бериллия, что чревато заметным увеличением термического сопротивления обращённых к плазме элементов дивертора и возможностью образования метана и ацетилена при некоторых авариях.

Ключевые слова: бериллий, углерод, карбид бериллия, окисление, образование водорода.

CARBON — BERYLLIUM INTERACTION AND ITS POSSIBLE CONSEQUENCES. B.N. KOLBASOV, D.A. DAVYDOV, O.V. KHOLOPOVA. Beryllium dust will be formed during operation of the International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER), resulting from the interaction of plasma with the first wall. This dust will migrate into divertor and deposit on carbon tiles of inner divertor side. Measurements in JET revealed that atomic ratio Be/C in the films re-deposited on these tiles exceeds 3. Formation of such Be—C-films can decrease chemical erosion of carbon tiles and tritium retention at its co-deposition with carbon dust. At temperature above 900 K formation of beryllium carbide is possible. It leads to the increase of thermal resistance of plasma facing elements and to the possibility of methane and acetylene formation at some accidents.

Key words: beryllium, carbon, beryllium carbide, oxidation, hydrogen formation.

ВВЕДЕНИЕ

При работе сооружаемого Международного термоядерного экспериментального реактора ИТЭР в результате взаимодействия плазмы с первой стенкой будет образовываться бериллиевая пыль. Расчётная пиковая скорость эрозии бериллиевого защитного покрытия первой стенки токамака ИТЭР составляет 55 мкм/ч [1, 2]. Как показали опыты в токамаке JET, бериллиевая пыль будет мигрировать в дивертор и оседает на углеродных пластинах внутренней стороны дивертора [3]. Результатом этого может быть изменение эрозионных характеристик углеродных пластин и, как следствие, изменение удержания трития в разрядной камере токамака, а также ухудшение теплоотвода от поверхности пластин, контактирующей с плазмой, в теплоноситель.

При некоторых авариях с прорывом охлаждающей воды в разрядную камеру может образоваться взрывоопасный водород. Для предотвращения взрыва гремучей смеси и накопившейся за время работы реактора пыли, насыщенной тритием и дейтерием, и недопустимого выброса радиоактивности установлены административные пределы по накоплению продуктов эрозии (1 т) и трития (880 г) в вакуумном корпусе (ВК) ИТЭР, а также по допустимому образованию водорода при аварии (2,5 кг), с учётом того, что до 1,5 кг водорода в вакуумном корпусе уже будет иметься при нормальной работе [4].

Чтобы разработать меры, обеспечивающие соблюдение указанных пределов, необходимо знать свойства продуктов эрозии, образующихся в токамаках, зависимости, определяющие химическое взаимодействие разных видов пыли с материалами контактирующих с плазмой элементов и между собой, а также химические реакции, ожидаемые между продуктами эрозии и веществами, которые могут прорваться в разрядную камеру при авариях.

БЕРИЛЛИЕВАЯ ПЫЛЬ В ТОКАМАКЕ

Поведение бериллиевой пыли исследовалось в ходе проведённого в 1997 г. дейтерий-тритиевого эксперимента в токамаке JET [3]. Мигрирующая в дивертор бериллиевая пыль в основном осаждается в виде плёнок толщиной 5 мкм на обращённых к плазме поверхностях пластин 1—4, расположенных на внутренней стороне дивертора Марк-IIА (рис. 1). Если энергия ионов в диверторе меньше 5 эВ (как было в JET), то здесь миграция бериллиевой пыли практически заканчивается, так как физическое распыление пересажённого бериллия при низкой температуре плазмы весьма мало, а химическое рас-

пыление бериллия вообще не имеет места. Порог распыления бериллия дейтронами, соответствующий коэффициенту распыления 10^{-4} , равен 2 эВ, правда, при наличии примесей он снижается до 1 эВ [1, 5]. Не случайно в толстых (около 50 мкм) углеводородных хлопьях, скопившихся в затенённых от плазмы местах внутренней части дивертора токамака JET (за пластинами 3 и 4), бериллиевая пыль не была обнаружена [3].

В таблице приведены величины атомного отношения Ве/С на пластинах дивертора, показанных на рис. 1 [3]. Такая большая величина атомного отношения Ве/С на пластинах внутренней стороны дивертора оказалась неожиданной, так как поток переосаждающегося углерода на эти пластины в 10 раз больше, чем поток бериллия. Однако причину такой величины Ве/С можно понять, учитывая слабое распыление

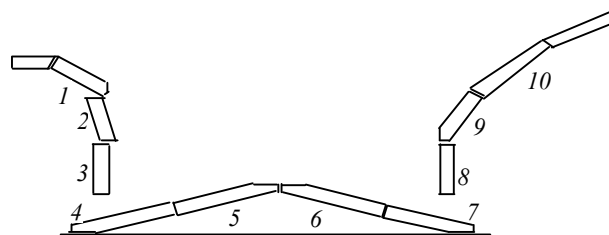


Рис. 1. Схема дивертора Марк-IIА

Атомное отношение Ве/С на пластинах дивертора Марк-IIА-JET

Номер пластины	Число измерений	Ве/С		
		Минимальное	Среднее	Максимальное
1	4	0,5	2,5	3,4
2	3	2,25	2,6	3,1
3	3	1,6	2,0	2,4
4	4	0,2	0,8	1,3
5	3	0,03	0,05	0,07
6	3	0,04	0,05	0,06
7	5	0,1	0,25	0,4
8	4	0,02	0,04	0,05
9	4	0,03	0,05	0,06
10	4	0,01	0,03	0,04

бериллия в диверторе и относительно большое химическое распыление переосаждённого углерода. При электронной температуре 2—3 эВ, плотности электронов $(4—8) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ и потоке дейтронов $6,5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ коэффициент химического распыления углерода оказался равным $0,5 \pm 0,3\%$ (рис. 2) [1, 6].

Бериллий-углеродные плёнки с высоким содержанием бериллия, переосаждённые на углеродные элементы дивертора, должны уменьшить эрозию углерода и, следовательно, удержание трития при его соосаждении с углеродной пылью.

Отношение С/Ве в плёнках на первой стенке токамака JET приблизительно в 10 раз больше, чем в плёнках на пластинах 1—3 дивертора токамака JET [3], т.е., по-видимому, осаждение углеродных аэрозолей на бериллиевые поверхности также имеет место.

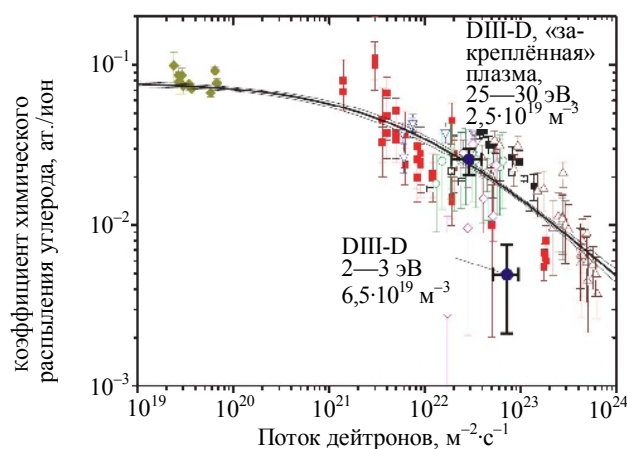


Рис. 2. Зависимость коэффициента химического распыления углерода от потока дейтронов: \blacklozenge — ионные пучки, Гархинг; \blacksquare — PSI-1; \circ — JT-60U, пл. дивертора; \blacksquare — Tore Supra, 1999; γ — Tore Supra, 2002; \triangle — TEXTOR; \diamond — PISCES; ∇ — JET, 2001

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДА С БЕРИЛЛИЕМ

Углерод и бериллий совместимы только до температуры 900—1000 К. При более высокой температуре между ними начинается химическая реакция с образованием карбида бериллия [7]:



С углеродом взаимодействует также оксид бериллия ВеО.

Опыты по изучению химического взаимодействия порошков бериллия с углеродно-волоконистым композитом показали, что лимитирующим механизмом данного процесса является диффузия атомов бериллия через слой карбида.

Карбид бериллия — пористый материал. Его теплопроводность значительно меньше теплопроводности бериллия и углеродных материалов. При увеличении температуры от 300 до 900 К теплопроводность бериллия снижается от 183 до 106 Вт/(м·К), теплопроводность графита — от 114 до 60 Вт/(м·К), а теплопроводность карбида бериллия — от 32 до 18 Вт/(м·К) [8]. Одним из следствий образования слоя карбида бериллия на углеродной поверхности элементов дивертора может быть существенное увеличение температурного перепада между обращённой к плазме поверхностью и теплоносителем, что может привести к заметному увеличению температуры поверхности соответствующих элементов. Это следует принимать во внимание при проектировании.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СКОРОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРИЛЛИЯ И УГЛЕРОДА

Приращение толщины слоя карбида бериллия dh в результате взаимодействия бериллия с углеродом может быть представлено в виде

$$dh = adm_C + bdm_{Be}. \quad (2)$$

Здесь m_C и m_{Be} — массы углерода и бериллия соответственно, принявшие участие в реакции; a и b — коэффициенты, переводящие количество прореагировавшего вещества в эквивалентную толщину карбида бериллия:

$$a = (2A_{Be} + A_C)/A_C\rho = 5/2\rho; \quad (3)$$

$$b = (2A_{Be} + A_C)/2A_{Be}\rho = 5/3\rho, \quad (4)$$

где A_{Be} и A_C — атомные веса бериллия и углерода соответственно; $\rho = 1,9 \text{ г/см}^3$ — плотность карбида бериллия [9]. Коэффициент 2 в уравнениях (3) и (4) учитывает стехиометрию молекулы Be_2C .

Предполагая, что скорость роста слоя карбида бериллия при взаимодействии бериллия с углеродом определяется только диффузией, скорость изменения масс бериллия и углерода можно представить зависимостями

$$dm_{Be}/dt = D_{Be}\Delta C_{Be}/h; \quad (5)$$

$$dm_C/dt = D_C\Delta C_C/h, \quad (6)$$

где D_{Be} и D_C — коэффициенты диффузии бериллия и углерода в карбиде; ΔC_{Be} и ΔC_C — разность концентраций бериллия и углерода на противоположных сторонах слоя Be_2C .

Подставив уравнения (3—6) в уравнение (2), разделив переменные и проинтегрировав, получаем

$$h^2 = 2(aD_C\Delta C_C + bD_{Be}\Delta C_{Be})t. \quad (7)$$

Обозначим $k = [2(aD_C\Delta C_C + bD_{Be}\Delta C_{Be})]^{1/2}$, тогда уравнение (7) можно записать в виде

$$h = kt^{1/2}. \quad (8)$$

Из уравнения (8) следует, что закон роста слоя Be_2C в предположении о диффузионном характере образования карбида при взаимодействии бериллия и углерода является параболическим. Коэффициент k в уравнении (8) может рассматриваться как константа скорости реакции (1) при некоторой температуре.

Так как $D_{Be} \gg D_C$ [7], выражение для константы скорости реакции k можно записать в виде $k = [2(bD_{Be}\Delta C_{Be})]^{1/2}$. Учитывая, что $b = 0,88 \text{ см}^3/\text{г}$ и $\Delta C_{Be} = 1,84 - 1,13 = 0,71 \text{ г/см}^3$, получаем

$$k = 1,12 (D_{Be})^{1/2} \text{ см/с}^{1/2}. \quad (9)$$

Температурная зависимость коэффициента диффузии бериллия в карбиде бериллия была получена экстраполяцией экспериментальных данных, приведённых в обзорах [7, 10, 11]:

$$D_{Be} = (24 \pm 6)10^{-6} \exp[(-102400 \pm 2500)/RT] \text{ см}^2/\text{с}. \quad (10)$$

Энергия активации диффузии в уравнении (10) имеет размерность Дж/моль, соответственно газовая постоянная $R = 8,31 \text{ Дж/(моль·К)}$; T — абсолютная температура.

Температурная зависимость толщины слоя карбида бериллия при продолжительности взаимодействия 10 ч, вычисленная по уравнениям (8—10) с учётом неопределённости значения коэффициента диффузии бериллия в Ve_2C , показана на рис. 3.

СРАВНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕРИЛЛИЯ И УГЛЕРОДА

На рис. 4 показана температурная зависимость константы скорости реакции (1), рассчитанная с помощью уравнений (9) и (10), а на рис. 5 — толщина слоя карбида бериллия, вычисленная по уравнению (8) для температур 750 и 950 °С ($T = 1023$ и 1223 К), близких к рабочей температуре пластин дивертора реактора ИТЭР. Расчётные зависимости на рис. 5 приведены с учётом неопределённости значения коэффициента диффузии бериллия в Ve_2C . Для 750 °С они сравниваются с экспериментальными данными [12].

В работе [12] для толщины слоя карбида h и константы скорости реакции k на основании экспериментальных данных было получено эмпирическое соотношение

$$h = kt^{0,512}. \quad (11)$$

Уравнение (11) отличается от уравнения (8) только немного более высоким показателем степени t .

По-видимому, это свидетельствует о том, что диффузионная подвижность атомов углерода также даёт некоторый вклад в скорость роста слоя карбида. В то же время близость теоретической зависимости $h(t)$, полученной в настоящей работе, и соотношения, полученного на основе экспериментальных данных [12], даёт основание полагать, что предлагаемая модель взаимодействия бериллия и углерода может быть использована при прогнозировании роста слоя карбида бериллия и расчётах процесса взаимодействия бериллия и углерода.

Во ВНИИНМ им А.А. Бочвара были проведены эксперименты по взаимодействию контактирующих дисков из бериллия ТШГ-200 и графита МПГ-8. Металлографические шлифы показали, что выдержка контактной пары графит—бериллий в стандартной вакуумной печи при давлении менее 10^{-5} торр, температуре 1223 К в течение 3 ч приводит к образованию слоя Ve_2C толщиной около 40 мкм. При этом карбид бериллия образуется преимущественно в объёме графита. Эти экспериментальные данные, также как и данные работы [12], согласуются с расчётами по формуле 8, которая для температуры и длительности этого эксперимента даёт толщину слоя карбида от 30 до 47 мкм.

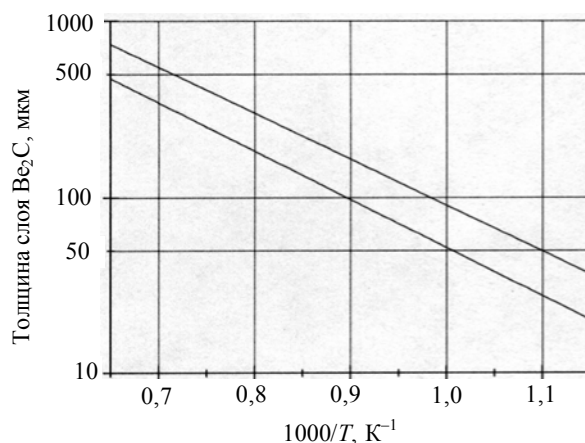


Рис. 3. Температурная зависимость толщины слоя карбида бериллия при продолжительности нагрева 10 ч, отражающая неопределённость значения коэффициента диффузии бериллия в Ve_2C

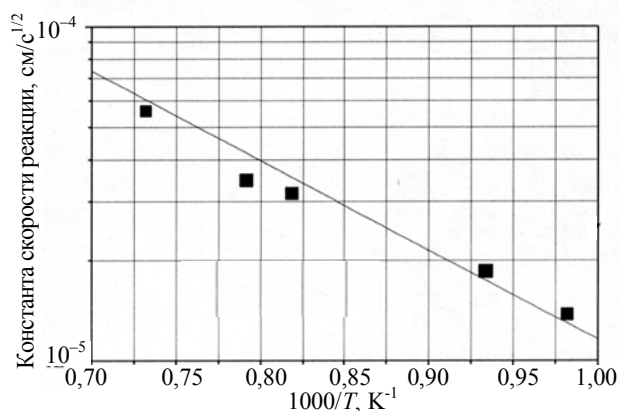


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции $2\text{Be} + \text{C} \rightarrow \text{Ve}_2\text{C}$: ■ — эксперимент [12]

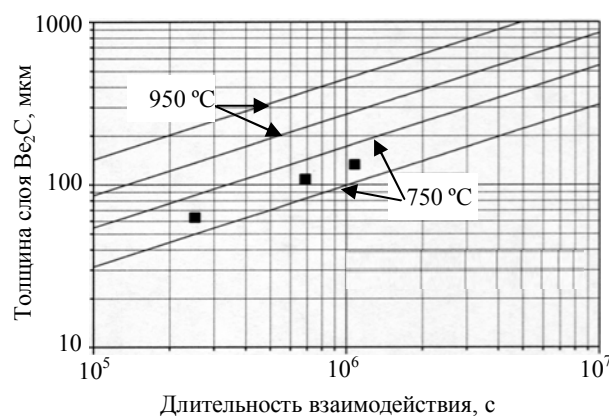


Рис. 5. Зависимость толщины слоя карбида бериллия от длительности взаимодействия углерода и бериллия при температурах 750 и 950 °С с учётом неопределённости коэффициента диффузии бериллия в карбиде бериллия: ■ — эксперимент [12]

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КАРБИДА БЕРИЛЛИЯ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ И ГАЗАМИ

Карбид бериллия даже при комнатной температуре при реакции с водой или влажным воздухом выделяет метан [13]:



Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ при атмосферном давлении начинает разлагаться при 230 °С (500 К), а при 770 К полностью теряет влагу. При высокотемпературном окислении он не образуется.

При взаимодействии карбида бериллия с водой возможно также образование ацетилена [14, 15]. Если метан самовоспламеняется в воздухе при температуре 810 К, то для ацетилена эта температура равна 608 К [16]. Всё это может увеличить тяжесть последствий аварии с прорывом в разрядную камеру воды и воздуха.

При аварии с прорывом воды в разрядную камеру для выделения приблизительно одного нормального кубометра метана (возможно в смеси с ацетиленом) с 1 м² карбида бериллия необходима толщина этого слоя в несколько миллиметров. Согласно данным, приведённым на рис. 5, такой слой карбида может быть образован на диверторе ИТЭР, пластины которого покрыты углеволокнистым композитом, за несколько тысяч часов работы.

Взаимодействие карбида бериллия с углекислым газом и кислородом идёт главным образом по реакциям



Реакция (14) протекает медленно. Реакции



если и имеют место, то в весьма ограниченных масштабах [17], однако в работе [18] при масс-спектрометрическом анализе продуктов реакции карбида бериллия с водяным паром (при температуре 773—823 К и парциальном давлении водяного пара 3,3 кПа в течение 24 ч) было обнаружено наряду с метаном (44—48%) значительное количество водорода (41—49%). Появление водорода не может быть обусловлено разложением воды из-за низкой температуры.

Противоречивы также данные работ [17, 18] о взаимодействии карбида бериллия с водородом. Согласно работе [17] реакция



практически не имеет места, тогда как масс-спектрометрический анализ [18] выявил в газовой фазе при таком взаимодействии 9—18% метана. Несмотря на это расхождение, данные работ [17, 18] указывают, что возможной причиной наблюдавшегося экспериментально начального скачка привеса при окислении бериллия во влажных газах является гидрогенизация карбида бериллия.

Химические свойства карбида бериллия имеют ряд особенностей. Он стоек при высокотемпературном нагреве в сухих газах (кислороде и водороде), но взаимодействует с азотом (при температуре выше 2770 К), аммиаком (выше 1170 К) и углекислым газом (выше 1700 К) [19]. Реакция карбида бериллия с азотом сопровождается образованием Be_3N_2 и С. Образование Be_3N_2 ускоряется при добавлении к азоту 2—6% водорода [20]. При нагревании Be_2C в азоте до температуры более 1270 К отмечается растворение газа и увеличение периода решётки карбида бериллия ($4 \cdot 10^{-4}$ нм на 1% азота).

Включения карбида бериллия усиливают окисление бериллия в водяном паре, кислороде и углекислом газе [17].

Серьёзным недостатком карбида бериллия является взаимодействие с влажным воздухом при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

При работе термоядерного реактора, в котором применяются бериллиевые и углеродные контактирующие с плазмой материалы, будет образовываться бериллиевая и углеродная пыль. Бериллиевая пыль будет мигрировать в дивертор и оседать там на углеродных элементах внутренней стороны дивертора. Образующиеся бериллиево-углеродные плёнки (с атомным отношением Be/C до 2,5—3) могут уменьшить химическую эрозию углерода и, следовательно, удержание трития при его соосаждении с углеродной пылью. При взаимодействии бериллиевой пыли с углеродом при температуре выше 900 К образуется карбид бериллия. Более низкая теплопроводность карбида бериллия по сравнению с теплопроводностью графита (в 3,3—3,6 раза) может заметно увеличить термическое сопротивление между обращённой к плазме поверхностью и теплоносителем.

При взаимодействии карбида бериллия с водой образуется метан, температура самовоспламенения которого в воздушной среде равна 810 К. Возможно также образование ацетилена, температура самовоспламенения которого в воздухе равна 608 К. Это может увеличить тяжесть последствий аварии с прорывом в разрядную камеру воды и воздуха. Включения карбида бериллия ускоряют окисление бериллия в водяном паре и воздухе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Колбасов Б.Н.** 19-я международная конференция по взаимодействию плазмы с поверхностью в установках термоядерного синтеза (PSI-19). — ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2010, вып. 4, с. 48—69.
2. **Pitts R.A., Carpentier S., Escourbiac F., Hirai T., Komarov V., Kukushkin A.S., Ligo S., Loarte A., Merola M., Mitteau R., Raffray A.R., Shimada M., Stangeby P.C.** Physics basis and design of ITER plasma-facing components. — In: 19th Intern. Conf. on Plasma Surface Interaction in Controlled Fusion Devices. San Diego, California, USA, May 24—28, 2010. I-17. Available at https://fusion.gat.com/conferences/psi2010/files/talks/Thursday/Session%2011/pitts_psi2010_27_05_2010_ITER_D_33CECE.pdf.
3. **Scaffidi-Argentina F., Ciattaglia S., Coad P. et al.** First wall material issues and related activities at JET. — J. Nucl. Mater., 2002, vol. 307—311, p. 1411—1417.
4. **Taylor N., Baker D., Ciattaglia S. et al.** Key Issues in the Safety and Licensing of ITER. IAEA, 3rd TM «First Generation of Fusion Power Plants: Design and Technology», Vienna, Austria, 13—15 July 2009, and 9th TM «Fusion Power Plant Safety», Vienna, Austria, 15—17 July 2009, CD-ROM proceedings, Thursday-2009-07-16.
5. **Philipps V.** Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices. — In: 19th Intern. Conf. on Plasma Surface Interaction in Controlled Fusion Devices. San Diego, California, USA, May 24—28, 2010. R-01. Available at https://fusion.gat.com/conferences/psi2010/files/talks/Monday/Session1/PSI2010_invited_review_final.pdf.
6. **McLean A.G., Stangeby P.C., Allen S.L., Boedo J.A., Bray B., Brezinsek S., Brooks N.H., Davis J.W., Fenstermacher M., Haaz A.A., Isler R.C., Jakubowski M., Lasnier C.J., Leonard A.W., Moyer R., Mu Y., Munoz J., Petrie T.W., Rudakov D.L., Schafer M., Schmitz O., Unterberg E.A., Watkins J.G., White D.G., Wong C.P.C.** Quantification of chemical erosion in the DI-II-D divertor and implications for ITER. — Ibid. O-34. Available at https://fusion.gat.com/conferences/psi2010/files/talks/Friday/Session13/PSI2010_mclean_27may2010.pdf.
7. **Папиров И.И.** Структура и свойства сплавов бериллия. Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1981.
8. **Физические величины.** Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
9. **Вол А.Е.** Строение и свойства металлических систем. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1959.
10. **Ананьин В.М., Гладков В.П., Зотов В.С., Скоров Д.М.** Диффузионные процессы в бериллии. — М.: Энергоиздат, 1981.
11. **Папиров И.И., Тихинский Г.Ф.** Физическое металловедение бериллия. — М.: Атомиздат, 1968.
12. **Загряжкин В.Н., Панов А.С., Рысина М.М.** — Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1976, т. 12, с. 352.
13. **Химия и технология редких и рассеянных элементов.** Под ред. К.А. Большакова. Ч. 1. — М., 1976.
14. **Mallet M.W., Durbin E.A., Udy M.C.** — J. Electrochem. Soc., 1954, vol. 101, p. 298.
15. **Mallet M.W., Durbin E.A., Udy M.C.** — Ibid., p. 637.
16. **Рабинович В.А., Хавин З.Я.** Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1991.
17. **Jepson W.B., Warburton J.B., Myatt B.L.** — J. Nucl. Mater., 1963, vol. 10, № 2, p. 127.
18. **Werner W.J., Inouye H.** — In: Metallurgy of Beryllium. — London: Chapman and Hall, 1963, p. 283.
19. **High Temperature Technology.** Ed. by Campbell J.E. — N.Y.—London: John Wiley, Inc. Chapman & Hall, 1956.
20. **Патент США № 2.567.518,** 1948.

Статья поступила в редакцию 28 февраля 2011 г.
Вопросы атомной науки и техники.
Сер. Термоядерный синтез, 2011, вып. 1, с. 48—53.