

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА И ОСАЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИТЭР

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

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия  
aegorodetsky@mail.ru

С помощью струевой техники выполнен сравнительный анализ закономерностей осаждения аморфных углеводородных (а-С:Н) пленок из метильных радикалов, переносимых газом-носителем  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_y/\text{H}_2$  ( $y = 2, 4, 6$ ), в кварцевой трубе с цилиндрическими вставками из Cu, Ni, Fe, W и нержавеющей стали (SS) как исходной, так и покрытой тонкими пленками Pd или Rh в интервале температур 300–1000 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 углерода 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 газоносителя ( $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_y/\text{H}_2$ ) за несколько сотен соударений с поверхностью SS с температурой 420–470 К. Показана возможность создания рекомбинационного фильтра из SS для углеводородных радикалов (осуществление реакций гидрирования радикалов), переносимых ламинарным потоком  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_y/\text{H}_2$ .

Нанесение на SS тонкой пленки Pd (около 10 нм) не приводило к увеличению эффективности поверхности по отношению к реакциям рекомбинации радикалов. В то же время пленки Rh повышали каталитическую эффективность поверхности SS по отношению к реакциям гидрирования метила и ненасыщенных углеводородов (380–420 К).

Полученные данные использовались при выборе температурных режимов конструкционных элементов дивертора ИТЭР, изготовленных из вольфрама и нержавеющей стали, и их относительном размещении.

### Введение

В настоящее время в особо энергонапряженных узлах дивертора (зоны приема отработанной D/T/He плазмы) строящегося термоядерного реактора ИТЭР предполагается использовать углеродные композиты. Недостатком углеродных материалов является их склонность к эрозии при взаимодействии с плазмой с образованием широкого спектра углеводородных радикалов и молекул. Часть углеводородных частиц, главным образом метил, способна к вторичному осаждению в затененных от плазмы местах реактора и откачиваю-

щем тракте. Осажденные углеводородные пленки могут содержать значительные количества «омертвленного» трития, предельное количество которого не должно превышать 700 г.

Проблема максимального подавления или контролируемого осаждения углеводородных радикалов и молекул в диверторе и откачивающем тракте ИТЭР с целью минимизации накопления трития в машине остается одной из приоритетных научных и инженерных задач в проекте ИТЭР [1].

Одним из возможных решений указанной проблемы является попытка осуществить реакцию гидрирования углеводородных радикалов и ненасыщенных углеводородных молекул на выходе из диверторного объема 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 низкими коэффициентами осаждения  $10^{-8}$ – $10^{-6}$ . В то же время метан эффективно поглощается активированным углем при 100 К и десорбируется при температурах более высоких (150–170 К), чем дейтерий и тритий (70–90 К) [2]. Такое поведение метана является удобным при криогенной откачке отработанной D/T/He/CH<sub>4</sub> смеси и дальнейшей ее переработке.

В связи со сказанным была сформулирована задача поиска катализатора гидрирования метила и превращения его в метан в потоке отработанного термоядерного топлива.

В экспериментах принимал активное участие С. П. Внуков, скоропостижно скончавшийся в 2006 году.

## Методика эксперимента

Для изучения процессов транспорта, конденсации и рекомбинации CH<sub>3</sub> радикалов была использована цилиндрическая кварцевая труба радиусом 1 см и длиной 100 см (рис. 1). Источником нейтральных радикалов являлся высокочастотный (ВЧ) индукционный разряд на входном конце трубы в протоке метана (давление CH<sub>4</sub> – 30 Па при расходе 6,9 мл(н)/мин). Средняя линейная скорость потока составляла 120 см/с. Разряд был ограничен стальной сеткой с размером ячейки в несколько десятых мм [3, 4]. За сеткой, в направлении газового потока, выделенная часть трубы с нейтральной смесью протяженностью 15 см могла нагреваться передвижной цилиндрической печью до 1000 К. Если при определенных условиях (температура, состав газовой смеси) углеводородные пленки покрывали стенки трубы, то имело смысл говорить о взаимодействии радикалов с углеводородной пленкой. В отсутствие осаждения (такая ситуация имеет место при 380–470 К) можно анализировать реакции рекомбинации радикалов, сталкивающихся с поверхностью конкретного материала. В литературе описанный метод определения

вероятности гибели активных частиц является одним из вариантов струевых методов [5]. Далее мы будем употреблять термин углеродные пленки, так как метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) позволяет определять только содержание углерода в пленках.

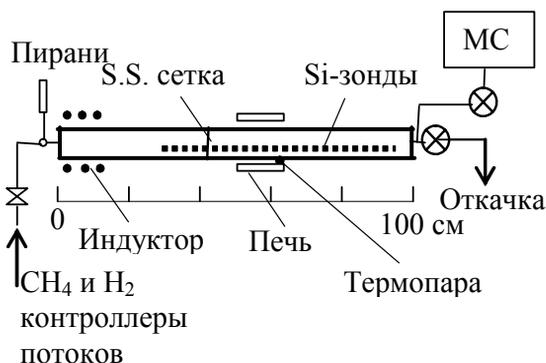


Рис. 1. Схема установки

Перед опытом по всей длине трубы размещались кремниевые зонды размером  $10 \times 5 \times 0,3$  мм. После опыта Si зонды извлекались из трубы и массовая толщина углеродных пленок ( $\text{мкг}/\text{см}^2$  или ат.  $\text{C}/\text{см}^2$ ) определялась методом РСМА по интенсивности излучения линии углерода  $\text{SK}_\alpha$  с энергией гамма-кванта 282 эВ.

В водородно-метановом ВЧ разряде кроме радикалов – метила и атомарного водорода – присутствовали углеводороды типа  $\text{C}_2\text{H}_y$  и  $\text{C}_3\text{H}_y$ , где  $y = 2, 4, 6, 8$ . Содержание указанных газов в смеси определяли в опытах с азотной ловушкой. Газы типа  $\text{C}_2\text{H}_y$  и  $\text{C}_3\text{H}_y$  конденсировались при температуре жидкого азота. При контролируемом повышении температуры охлажденного участка, упомянутые углеводороды вновь переходили в газообразное состояние. Одновременное измерение давления и температуры выделенного участка трубы позволяло получить спектры термодесорбции и идентифицировать углеводороды. Мы полагали, что углеводородный осадок, оставшийся после повышения температуры до 300 К, был сформирован  $\text{CH}_3$  радикалами. Коэффициент осаждения метильных радикалов при 77 К близок к единице.

Совокупность данных по осаждению углеродных пленок 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  $\text{C}_2\text{H}_y$  ( $y = 2, 4, 6$ ) и  $\text{C}_3\text{H}_y$  ( $y = 6, 8$ ). Примерно одна сотая часть метана трансформировалась в метил ( $\text{CH}_3$ ), покидающий зону разряда и переносимый газовым потоком на десятки сантиметров в область послесвечения. Из-за чрезвычайно низких коэффициентов осаждения углеводородные молекулы типа  $\text{C}_2\text{H}_y$  и  $\text{C}_3\text{H}_y$  [6] не давали заметного вклада в осаждение а-С:Н пленок при температурах выше 300 К.

Основной вклад в формирование первичных осадков в области послесвечения давали, главным образом,  $\text{CH}_3$  радикалы. После прохождения нагреваемого участка трубы часть  $\text{CH}_3$  радикалов трансформировалась (как будет показано ниже) в более тяжелые углеводороды.

### «Температурное транспортное окно» для метила (380–800 К)

В многократно повторенных опытах при комнатной температуре 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  $L_1 = 11\text{ см}$  и  $L_2 = 28\text{ см}$  [7]. Измеряя длину  $L$  (см), коэффициент диффузии активных частиц  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) в газовом потоке, имеющем среднюю линейную скорость  $V$  (см/с) [5, 8], можно определить вероятность (или коэффициент) гибели частиц  $\beta = s + \gamma + t \approx 0,0005$  при столкновении с поверхностью (рис. 3) [7] по методике, изложенной в [8]. Согласно закону сохранения массы  $\beta + r = 1$ .

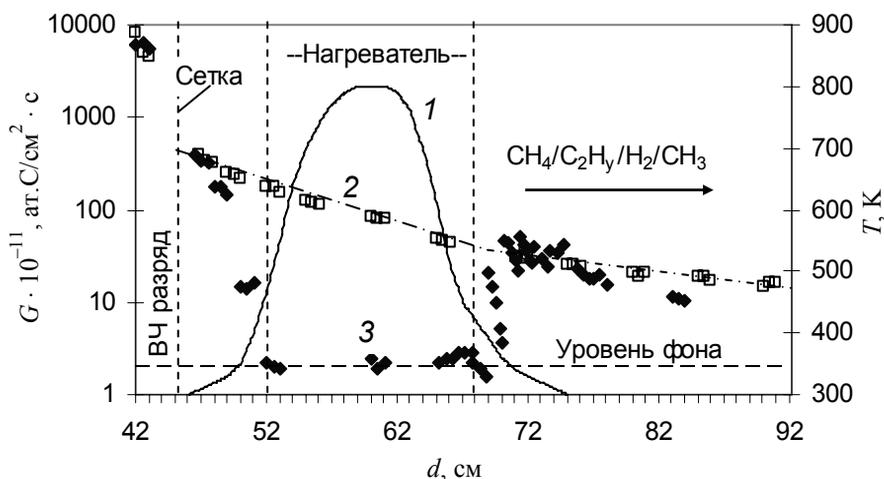


Рис. 2. Температура стенки секции трубы, прогреваемой внешней цилиндрической печью (кривая 1, правая шкала). Изменение скорости осаждения углерода ( $G$ ) вдоль кварцевой трубы при переносе метила потоком  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  (массив точек 3 — черные ромбы) сквозь нагретую кварцевую секцию. Время осаждения  $t = 9$  ч. Кривая 2 — профиль скорости осаждения углерода при комнатной температуре стенки реактора ( $t = 4$  ч)

Кривая осаждения 2 при 300 К была принята за эталонную и 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  $\text{CH}_3$  радикалов, покидающих зону ВЧ разряда (300 К), были измерены в опытах по осаждению а-С:Н пленок в выде-

ленной секции области послесвечения, охлажденной до 77 К. С учетом результатов этих опытов [9] 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  $\gamma + t = 0,0004$ .

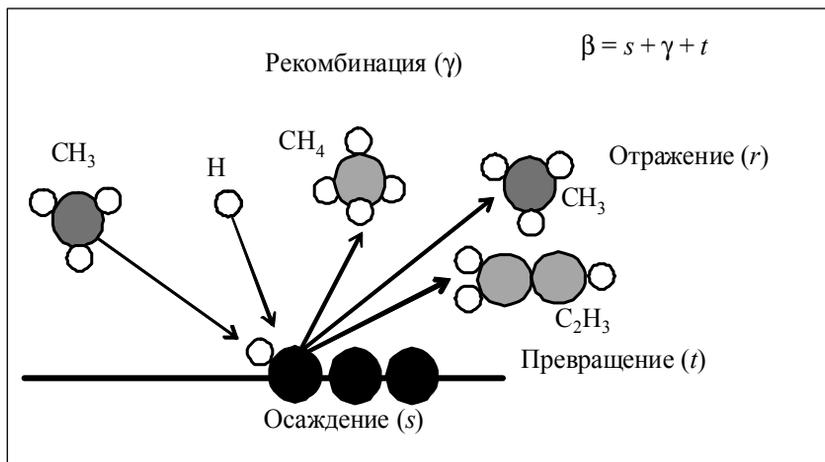


Рис. 3. Реакции, происходящие при столкновении метильного ( $\text{CH}_3$ ) и водородного ( $\text{H}$ ) радикалов с поверхностью углеводородной пленки: рекомбинация с вероятностью  $\gamma$ , превращение в более сложные углеводороды с вероятностью  $t$ , встраивание в углеводородную пленку с вероятностью  $s$ , отражение  $\text{CH}_3$  радикала с вероятностью  $r$ . Величины  $\gamma$ ,  $t$ ,  $s$ ,  $r$  в литературе и ниже по тексту также определяются как коэффициенты рекомбинации, превращения, прилипания (осаждения) и отражения

Эксперименты по осаждению углеродных пленок 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  $\beta$  и  $s$  активных частиц, формирующих пленку, оставались неизменными (рис. 2, черные 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  $(1-5) \cdot 10^{-6}$ . В то же время коэффициенты  $\beta$  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 даль-

нейшем повышении температуры прогреваемой секции (800–1000 К) процесс осаждения углерода восстанавливался, а коэффициенты  $s$  приближались к значению  $10^{-4}$ .

Секция трубы с температурой стенки 380–800 К, в которой отсутствовало осаждение а-С:Н пленок, была названа «температурным транспортным окном» (ТТО) [10].

Следует отметить, что уменьшение скорости осаждения  $\text{CH}_3$  или других углеводородных радикалов при повышении температуры от 300 до 500 К отмечалось в работах [11, 12]. Однако дальнейшая судьба радикалов после контакта газового потока с горячей поверхностью не рассматривалась.

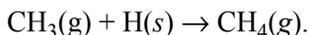
На выходе потока из горячей зоны (68–75 см) мы наблюдали осцилляции скорости осаждения углерода. Можно предположить, что при прохождении смеси сквозь горячую зону метил или просто отражался от поверхности, или продукты химического превращения метила переходили в газовую фазу, не успевая сформировать зародыши твердых углеводородных пленок 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 отраженного 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. Такой катализатор должен препятствовать формированию углеродных пленок 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 а-С:Н пленок 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  $\text{CH}_3$  (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 СН ком-

плекс) может оказаться зародышем углеводородной пленки. 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  $D = 500\text{--}1000$  см<sup>2</sup>/с, средняя линейная скорость потока  $V \approx 100$  см/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 металлической вставки как катализатора гидрирования оценивалась по отношению площадей под кривыми осаждения 3 и 2 в конечной секции трубы с координатами 68–92 см

На верхней границе ТТО (при  $T \approx 800$  К) эффективность вставки из  $W$  или прогреваемого отрезка кварцевой трубы ( $\text{SiO}_2$ ) (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).

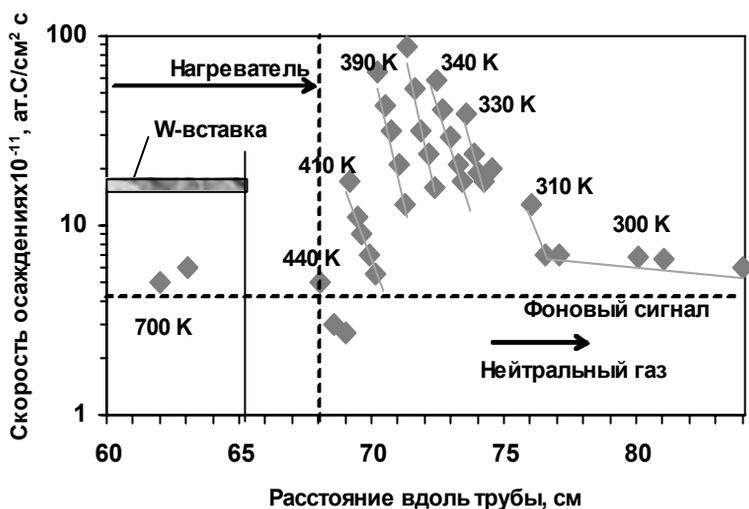


Рис. 4. Колебания скорости осаждения углерода на кремниевых пластинах в области послесвечения после прохождения продуктов  $\text{CH}_4$  разряда сквозь вольфрамовую вставку, нагретую до 800 К

Достаточно высокие температуры конденсации пленок указывали на появление относительно тяжелых ненасыщенных углеводородов. Появление

тяжелых углеводородов в процессе гидрирования крайне нежелательно. Они затрудняют получение высокого вакуума и при температурах ниже 380 К конденсируются и полимеризуются [13]. 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 [14], 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 и экспоненциальное падение скорости осаждения с транспортной длиной  $L = 28$  см на конечном, выходном участке трубы. Величина  $L$  типична для  $\text{CH}_3$  радикалов, формирующих а-С:Н пленки при 300 К. Это означает, что радикалы достигали конца трубы.

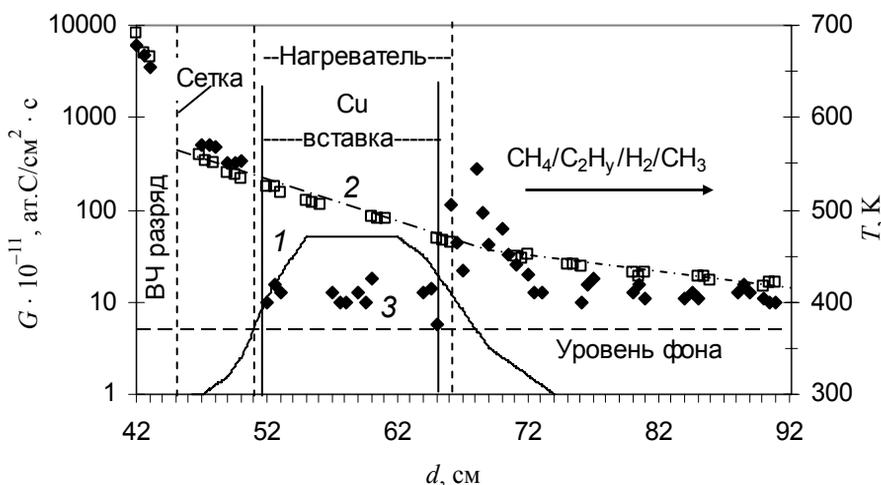
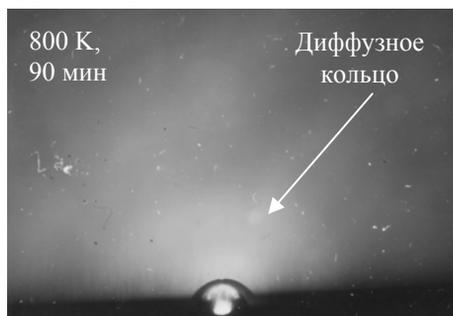


Рис. 5. Изменение скорости осаждения углерода ( $G$ ) вдоль трубы с нагретой медной вставкой ( $t = 2$  ч) при переносе метила потоком  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  (массив точек 3 – черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

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 а-С:Н пленок 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 (рис. 4). Как показал анализ состава и структуры поверхностного слоя с помощью РСМА и дифракции электронов на отражение, в отсутствие осаждения внутренней поверхности вольфрамовой вставки не оставалась чистой и металлической.



На ней формировалась тонкая, масштаба 1 нм, пленка аморфной углеродсодержащей фазы (рис. 6) [15]. 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 Si(111) пластин длиной 70 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,3 мм, закрепленных на вольфрамовом каркасе.

Рис. 6. Диффузное кольцо, относящееся к аморфному углероду на поверхности вольфрама. Дифракция на отражение. Энергия электронов 50 кэВ

В опытах со вставками из нержавеющей стали (SS) скорость осаждения углерода резко падала непосредственно на входе 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  $\gamma$  метила на поверхности стали [10]. Радикалы полностью выводились из откачиваемой смеси ( $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ ) за несколько сотен соударений с поверхностью ( $\beta \approx \gamma \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ). При выходе из вставки газ становился химически инертным и осаждение углеводородов при 300 К не происходило. Коэффициент  $s$  имел величину около  $10^{-6}$  при движении смеси вне и внутри вставки. 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  $\text{CH}_3$  радикалов, назначение которого – осуществление каталитической реакции гидрирования радикалов, переносимых в газовых потоках водород/метан. Конструкция фильтра должна обеспечить около сотни столкновений радикала с поверхностью. В откачном тракте ИТЭР каждая частица, двигаясь по тракту, может испытать до  $10^4$  столкновений с поверхностью. Это означает, что удачная конструкция рекомбинационного фильтра может понизить пропускную способность откачивающего тракта не более чем на десять процентов.

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  $\text{C}_2\text{H}_x$  и  $\text{C}_3\text{H}_x$ . Известно [14], что существует определенная взаимосвязь между теплотой хемосорбции водорода и скоро-

стью гидрирования углеводородов (рис. 8). Поэтому поверхность нержавеющей стали модифицировали тонкими покрытиями из палладия (Pd) или родия (Rh) толщиной около 10 нм.

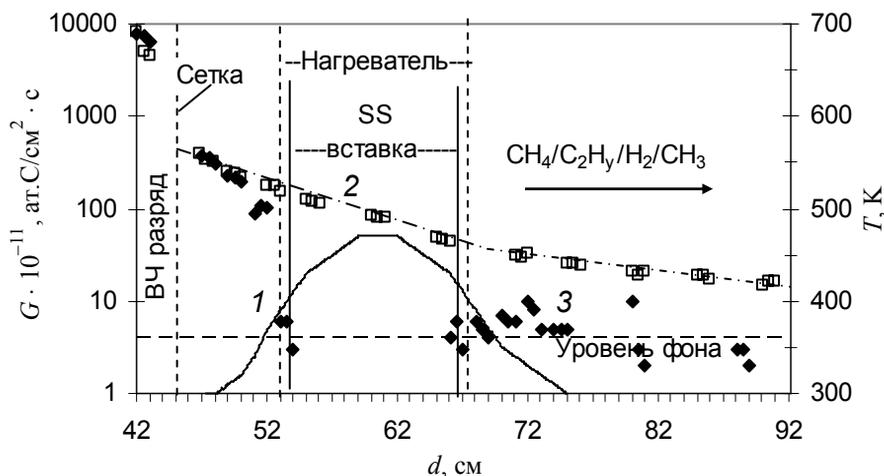


Рис. 7. Изменение скорости осаждения углерода ( $G$ ) вдоль трубы с нагретой вставкой из нержавеющей стали, ( $t = 4$  ч) при переносе метила потоком  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$  (массив точек 3 – черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

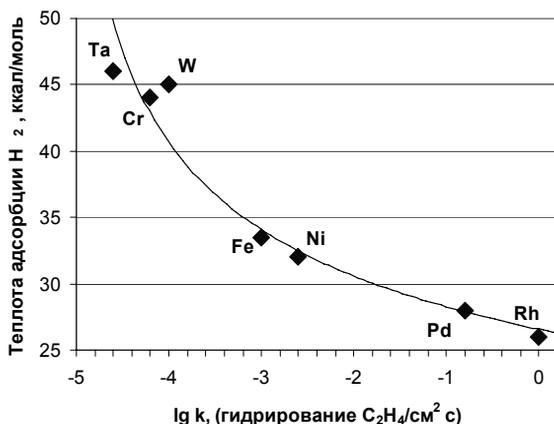


Рис. 8. Скорости гидрирования этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) и теплоты хемосорбции водорода [14]

Pd и Rh являются одними из самых эффективных катализаторов гидрирования. Примерный ряд относительной активности металлов в реакциях гидрирования этилена выглядит следующим образом [14]:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Ta}$ .

При комнатной температуре скорости осаждения углерода на вставках из SS и Pd/SS мало различались. В случае вставки из Pd/SS скорость осаждения углерода испытывала колебания при выходе газового потока с радикалами

из вставки [16]. В отсутствие градиента температуры такие колебания в скорости осаждения связаны с появлением новых, более тяжелых 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 тяжелых 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  $s$  уменьшался до значений меньше  $5 \cdot 10^{-6}$ , а коэффициент  $\gamma$  увеличивался до 0,01. Родиевое покрытие способствовало увеличению селективности процесса рекомбинации по отношению к образованию именно легких углеводородов при гидрировании метил-радикалов и других ненасыщенных углеводородов. Проведенные опыты показали, что родиевое покрытие оказалось, в данном случае, более удачным, чем палладиевое покрытие.

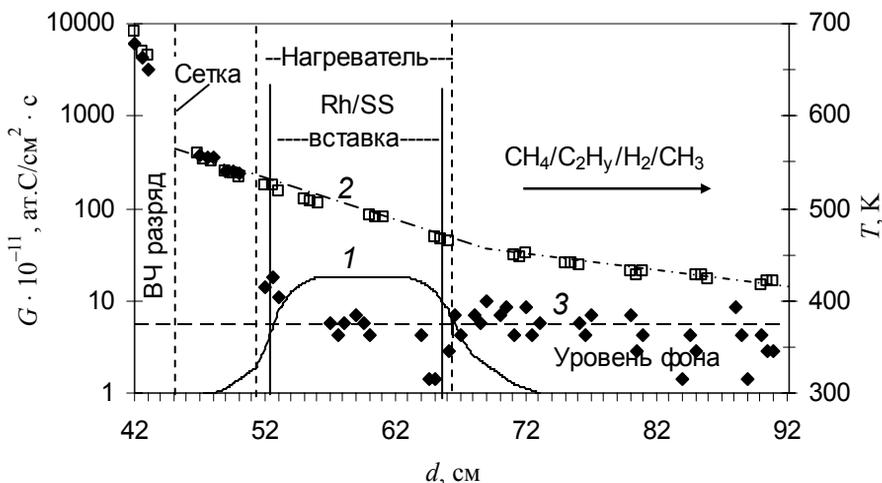


Рис. 9. Изменение скорости осаждения углерода ( $G$ ) вдоль трубы с нагретой вставкой из Rh/SS ( $t = 2$  ч) при переносе метила потоком  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$  (массив точек 3 – черные ромбы). Обозначения те же, что и на рис. 2.

При разбавлении поступающей в ВЧ разряд смеси водородом ( $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1:2$ ) процесс рекомбинации метила на поверхности Pd/SS вставки облегчался. На образцах нержавеющей стали, размещенных внутри вставки, толщина предварительно осажденных углеродных пленок уменьшалась, т. е. происходило травление углеродных осадков. Каталитическая эффективность поверхности Pd/SS по отношению к реакциям рекомбинации углеводородных радикалов возрастала. Еще более определенно по отношению к реакциям рекомби-

нации метила проявляла вставка с родиевым покрытием. Катализатор Rh/SS эффективно работал даже при температуре 380 К.

### Выводы

Обнаружено, что  $\text{CH}_3$  радикалы, переносимые нейтральным газовым потоком (смесь  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$  ( $\gamma = 2, 4, 6$ ), давление 10–30 Па), практически не осаждались в секции кварцевой трубы с  $T = 380\text{--}800$  К. При последующем поступлении смеси в секции трубы с  $T = 420\text{--}300$  К процесс осаждения а-С:Н пленок восстанавливался. Дальнейшие опыты показали, что в интервале 380–800 К  $\text{CH}_3$  радикалы не осаждаются, но с некоторой вероятностью гибнут на поверхности вставок в трубе из Si, Fe, Ni, Cu, W, нержавеющей стали и нержавеющей стали с осажденными на ее поверхности пленками 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) пленка аморфной углеродсодержащей фазы.

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

На основе SS предложена модель рекомбинационного фильтра  $\text{CH}_3$  радикалов с образованием метана. Конструкция фильтра должна обеспечить около сотни столкновений радикала с поверхностью и иметь температуру 420 К. В откачном тракте ИТЭР каждая частица, двигаясь по тракту, будет испытывать до  $10^4$  столкновений с поверхностью. Рекомбинационный фильтр понизит пропускную способность откачивающего тракта не более чем на 10 %.

### Список литературы

1. Shimomura I. // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 363–365. P. 467.
2. Day C. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 187–188. P. 187.
3. Gorodetsky A. E., Arkhipov I. I., Zalavutdinov R. Kh. et al. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 290–293. P. 271.
4. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Внуков С. П. и др. // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2006. Вып. 4. С. 33.
5. Крылов О. В., Шуб Б. Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия. 1990. С. 29.
6. 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.
7. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Архипов И. И. и др. // ВАНТ. Серия «Термоядерный синтез». 2002. Вып. 1–2. С. 104.

8. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Спасский А. И., Коган А. М. // ДАН СССР. 1972. Т. 205. В. 4. С. 871.
9. Arkhipov I. I., Bukhovets V. L., Buryak A. K. et al. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 313–316. P. 342.
10. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Внуков С. П., Захаров А. П. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2006. № 8. С. 17.
11. Маркин А. В. // ВАНТ. Сер. «Термоядерный синтез». 2004. Вып. 1. С. 21.
12. Meier M., von Keudell A. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 5125.
13. Брук М. А., Павлов С. А. Полимеризация на поверхности твердых тел. М.: Химия. 1990. 183 с.
14. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир. 1966, 504 с.
15. Городецкий А. Е., Залавутдинов Р. Х., Буховец В. Л. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2007. № 9. С. 107.
16. Gorodetskii A. E., Zalavutdinov R. Kh., Bukhovets V. L., Vnukov S. P., Zakharov A. P. «The hydrogenation of methyl on metallic surfaces» Russian Journal of Physical Chemistry. A2008. Vol. 82. N 13. P. 2340.