

УДК 533.924, 536.46, 536.521, 537.521.7

Плазмохимический реактор на основе микроволнового разряда в смесях порошков металл-диэлектрик со свободной поверхностью

Г.М. Батанов, Н.К. Бережецкая, В.Д. Борзосеков, Л.В. Колик,
Е.М. Кончечков, А.А. Летунов, Д.В. Малахов, А.Е. Петров,
К.А. Сарксян, Н.Н. Скворцова, В.Д. Степахин, Н.К. Харчев

В работе представлена новая конструкция плазмохимического реактора, позволяющая осуществить оригинальный способ проведения плазмохимических реакций на основе импульсного микроволнового разряда в смесях порошков металл-диэлектрик со свободной поверхностью. Показано, что самоподдерживающаяся реакция $Ti + B$ продолжается в течение нескольких десятков миллисекунд после выключения источника микроволнового излучения — гиротрона. Обнаружено, что интенсивность этой реакции резко возрастает с переходом в режим самоподдержания при процентном содержании титана 20% в исходной порошковой смеси, а протекание реакции продолжается и после окончания СВЧ-импульса с образованием пылевого облака прореагировавших веществ. Свечение пылевого облака свидетельствует о протекании разрядов в газовом объеме реактора.

PACS: 52.50.—b

Ключевые слова: плазмохимический реактор, плазмохимические реакции, диборид титана, микроволновый разряд, высокотемпературный синтез

Введение

В настоящей работе представлен новый тип реактора, работающий на основе импульсного микроволнового разряда в смесях порошков металл-диэлектрик со свободной поверхностью в атмосфере азота или других газов. В подобном реакторе возможно осуществление синтеза различных материалов в пространственных структурах микро и нано размеров, в частности, таких как диборид титана, нитрид бора и др.

В отличие от широко используемых плазмохимических способов наработки нано- и микроструктурных материалов [1–3], в т. ч. безэлектрод-

ных ВЧ-плазмотронов, в представленном реакторе используется мощное микроволновое излучение с частотой 75 ГГц, генерируемое гиротроном. В работах [4, 5] ранее описан подобный микроволновый разряд на поверхности и внутри смеси металл-диэлектрик. Указанный разряд характеризуется высокой плотностью заряженных частиц ($\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$), высокой степенью возбуждения электронных и колебательных степеней свободы атомов и молекул и высокой газовой температурой. При этом происходит частичное испарение материала как металлических, так и диэлектрических компонент порошка. При возникновении разряда образуется тонкий слой плазмы, почти полностью поглощающий возбуждающее разряд микроволновое излучение. В такой высоковозбужденной среде возможно протекание различных плазмохимических реакций, включая и реакцию самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в твердой фазе в смесях $Al + Fe_2O_3$ и $Ti + B$ [6–8].

Однако в этих работах смесь порошков металла и диэлектрика находилась между двумя кварцевыми пластинами; поэтому объем реактора и, соответственно, газовая фаза непосредственно не оказывала существенного влияния на протекание возможных плазмохимических реакций. Таким образом, до сих пор в протекании этих реакций не было установлено участие молекул газовой фазы, которая находится над поверхностью порошка. В этих работах не изучен был также во-

Батанов Герман Михайлович, зав. лабораторией.
Бережецкая Наталья Константиновна, ст. научн. сотр.
Борзосеков Валентин Дмитриевич, мл. научн. сотр.
Колик Леонид Викторович, научный сотрудник.
Кончечков Евгений Михайлович, мл. научн. сотр..
Летунов Александр Алексеевич, ст. научн. сотр.
Малахов Дмитрий Валерьевич, научный сотрудник.
Петров Александр Евгеньевич, научный сотрудник.
Сарксян Карен Агасевич, вед. научный сотрудник.
Скворцова Нина Николаевна, вед. научный сотрудник.
Степахин Владимир Дмитриевич, мл. научный сотрудник.
Харчев Николай Константинович, ст. научный сотрудник.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.
E-mail: batanov@fpl.gpi.ru, eukmek@gmail.com

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2013 г.

© Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Борзосеков В.Д., Колик Л.В., Кончечков Е.М., Летунов А.А., Малахов Д.В., Петров А.Е., Сарксян К.А., Скворцова Н.Н., Степахин В.Д., Харчев Н.К., 2013

прос о роли концентрации металлических частиц в возбуждении и протекании процессов высокотемпературного синтеза.

С учетом изложенного, несомненно, представляет интерес выяснение возможности протекания плазмохимических реакций, например, таких как синтез нитрида бора и диборида титана, при возбуждении микроволнового разряда в смеси титана с бором в атмосфере азота.

Целью данной работы являлась разработка плазмохимического реактора, позволяющего реализовать новый способ синтеза нитрида бора и диборида титана, т.е. отличного от известных в настоящее время, а также исследование возможности получения с его помощью материалов различной кристаллической структуры и разных пространственных размеров (от нано до микро размеров). Следует сразу отметить, что в нашем случае в инициации разряда участвуют те же элементы, которые участвуют и в синтезе и, тем самым, минимизируется загрязнение продуктами, не участвующими в реакции.

Схема реактора и условия возбуждения разрядов

Схема реактора изображена на рис. 1. Торцы разрядной камеры закрыты толстыми кварцевыми пластинами, толщина которых пропорциональна $\lambda_{0m}/2N$ (N — показатель преломления, $m = 0, 1, 2, \dots$, λ_0 — длина волны излучения в вакууме), что обеспечивает близкий к нулю коэффициент отражения. В боковые стенки вмонтированы два кварцевых окна для наблюдения свечения разряда. На нижнюю стенку реактора помещается тефлоновое кольцо (2), в которое вмонтирована тонкая кварцевая согласованная пластинка (3) и кварцевый цилиндр (4) высотой 40...80 мм. Азот поступает в реактор через нижний штуцер и отводится через верхний. С помощью форвакуумного насоса в реакторе можно было создавать разрежение ~ 0.1 атм., откачивая газ через выхлопной патрубок.

На рис. 2 схематично изображен общий вид реактора со схемой измерений, использованных при проведении экспериментов.

В данной конструкции реактора была использована многослойная сборка порошковой смеси. В качестве первого слоя, контактирующего с кварцевой пластиной, вмонтированной в тефлоновое кольцо, используется порошок диэлектрика или полупроводника с низким коэффициентом поглощения микроволнового излучения. Это предотвращает пробой в контакте кварцевой пластины с зернами металла и впавления их в кварцевую пластину. В настоящей работе в качестве первого слоя использовался слой порошка бора толщиной

0.2...0.3 мм. Микроволновые измерения показали, что поглощение в таком слое не превышает 3% от подающей мощности. В качестве второго слоя использовалась смесь порошков бора и титана с различной концентрацией титана в боре. Использование бора в первом слое обеспечивает протекание только реакции в смеси Ti—B в заданной газовой атмосфере и исключает возникновение дополнительных реакций в контакте первого и второго слоя. Тонкий слой реагирующей смеси обеспечивает свободный выход продуктов реакции из объема, а ширина — значительную однородность по сечению микроволнового пучка.

Использовались смеси с 10%- и 20%-концентрациями титана (по объему). Порошки послойно уплотнялись придавливанием плоской кварцевой пластинкой. Использовался порошок аморфного бора с размером частиц ~ 1 мкм и порошок титана с размером частиц ~ 40 мкм. Верхняя поверхность порошка оставалась открытой, что обеспечивало свободный газодинамический разлет продуктов реакции и движение нагретого газа в объем кварцевого цилиндра. Закалка продуктов реакции обеспечивается значительным (~ 80 мм) расстоянием от поверхности порошка до верхней кварцевой пластины. Оседание продуктов реакции, синтези-

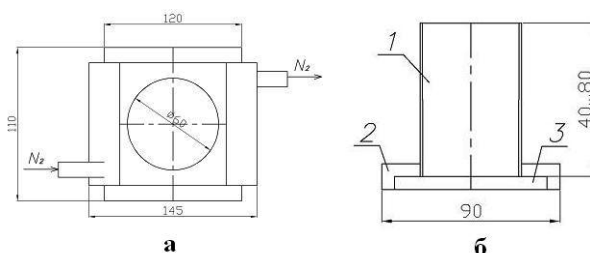


Рис. 1. Схема реактора с размерами (в мм): а) корпус реактора; б) активные элементы реактора, 1 — кварцевый цилиндр, 2 — тефлоновое кольцо, 3 — тонкая кварцевая пластинка, 4 — кварцевый цилиндр.

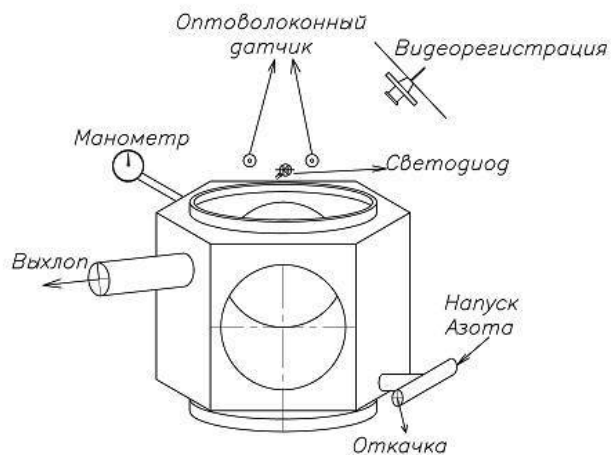


Рис. 2. Общий вид реактора со схемой откачки, напуска и основных измерений.

рованных в разряде или испарившихся с поверхности порошка, осуществляется на стенки кварцевого цилиндра, верхнюю кварцевую пластину, боковые стенки металлической камеры, а также на стенки выхлопной трубки. Кроме того, в свободном пространстве между металлическими стенками реактора и кварцевым цилиндром возможно размещение покровных стекол и тонких пластинок из различных материалов для осаждения продуктов реакции.

Импульсный микроволновый разряд инициировался мощным СВЧ-излучением, генерируемым гиротроном (Россия ГИКОМ) с частотой 75 ГГц, с мощностью до 450 кВт в гауссовом пучке на выходе гиротрона и с длительностью СВЧ-импульса до 6 мс. Слаборасходящийся гауссов пучок микроволн с характерным радиусом в сечении реактора 40 мм пронизывал весь объем реактора и поглощался в керамических поглотителях, расположенных на удалении 60 см от верхнего окна реактора. С помощью квазиоптического ответвителя регистрировалась мощность падающего и отраженного излучения в центре микроволнового пучка, а с помощью коллимированной системы приема, расположенного за керамическими поглотителями, регистрировалась мощность прошедшего через реактор излучения в центре микроволнового пучка.

Квазиоптический ответвитель был прокалиброван по калориметру для измерения падающей мощности. Канал регистрации прошедшего через реактор излучения калибровался по сигналу падающей мощности при отсутствии реактора. Канал отраженного сигнала калибровался по слюдяной пластинке с известным коэффициентом отражения. При калибровке пластинка помещалась на верхнем окне реактора. Было установлено, что коэффициент отражения (по мощности) пустого реактора $R^2 = 0,0125$. Система плоскопараллельных кварцевых пластин реактора представляет собой интерферометр Фабри-Перо. Вследствие этого для слаборасходящегося пучка микроволн даже при столь низком коэффициенте отражения (~1%) возникала характерная картина кольцевых интерференционных полос, которая регистрировалась на выходе реактора с помощью термобумаги (рис. 3).

Временная эволюция свечения разряда в видимой области спектра регистрировалась с помощью светодиода. Спектр излучения разряда в диапазоне 350...840 нм регистрировался с помощью спектрометра Avantes Ava-Spec 3480.

Свечение разряда и изучаемых образцов регистрировалось также с помощью трех видеокамер, синхронизированных друг относительно друга.

Первая камера была снабжена плотным нейтральным светофильтром с коэффициентом ослабления 10. С ее помощью регистрировалось свечение от реактора под прямым углом к плоскости бокового окна реактора. На второй камере регистрировался общий вид реактора с окружающими его конструкциями. Кадр этой камеры регистрировался с задержкой 4 мс относительно первой. Ось третьей камеры была ориентирована под углом 45° к оси бокового окна реактора. Это давало возможность получать фотографию поверхности порошка в реакторе и свечения разряда на нем и в объеме реактора. Задержка кадра третьей камеры составляла 8 мс относительно первой. Видеокамеры не были синхронизированы с запуском микроволнового генератора и работали в режиме постоянной регистрации с частотой кадров 25 Гц.

Эксперименты выполнялись в атмосфере технического азота (чистота 99%) после предварительной прокачки азота через реактор при нормальном давлении азота. Выхлопная трубка была соединена с резиновым баллоном. Нагрев газа в разряде и увеличение давления в реакторе визуально наблюдалось по увеличению объема этого резинового баллона.

Облучение образцов выполнялось одиночными импульсами длительностью 1...6 мс. Временные интервалы между импульсами в одной серии составляли 20...30 с. Число импульсов в каждой серии варьировалось от 3 до 10. Облучение началось при длительности импульса 1 мс и мощности 150...200 кВт, что соответствовало интенсивности в максимуме 3.3...4.4 кВт·см⁻². Затем мощность повышалась и увеличивалась длительность импульса.

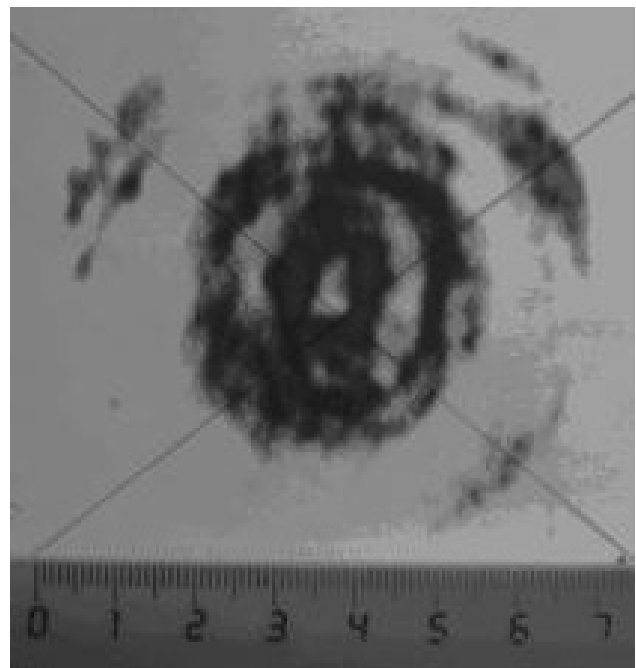
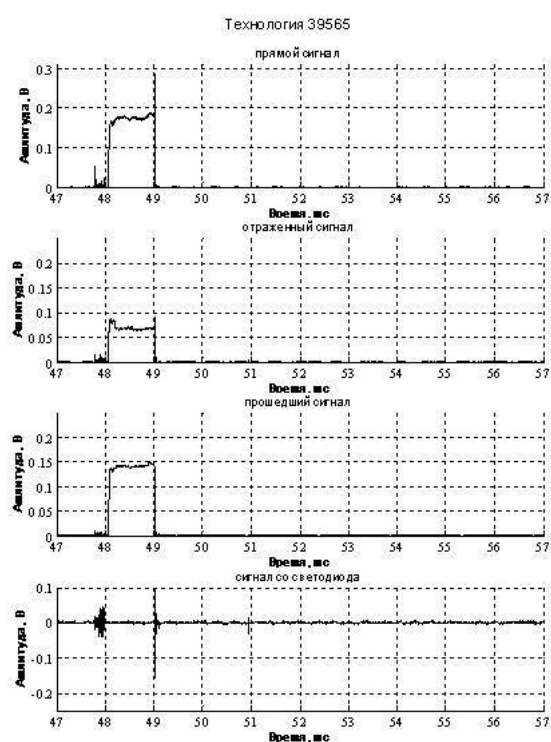


Рис. 3. След пучка микроволн на термобумаге.

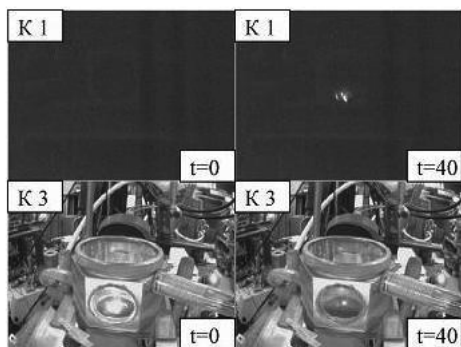
Поглощение микроволновой мощности, свечение разряда, два режима течения разряда, роль концентрации титана

Ниже приводятся результаты испытаний рассматриваемого типа реактора в первых экспериментах с возбуждением микроволнового разряда в смесях Ti—V.

На рис. 4 приведены результаты испытаний при мощности 210 кВт (плотность мощности $4.2 \text{ кВт}\cdot\text{см}^{-2}$ на оси реактора) и длительности 1 мс. Такой интенсивности соответствует существенное превышение пороговой мощности возбуждения разряда и пороговой энергии зажигания смеси Ti—V стехиометрического состава. Как видно из рисунка, форма прошедшего через образец



а



б

Рис. 4. Разряд в смеси с 10%-Ti с длительностью микроволнового излучения 1 мс и мощностью излучения 210 кВт: а) сигналы микроволнового излучения; б) фотографии разряда: б1 — в момент СВЧ импульса, б2 — через 40 мс после СВЧ импульса.

микроволнового импульса сохраняется. Расчеты коэффициента пропускания (по мощности) дают значение $T^2 = 0,65$. Поскольку расчеты коэффициента отражения дают значение $R^2 < 0,03$, то коэффициент поглощения составляет $A^2 = 0.3...0,35$. Видеокамера № 3 на 1-м кадре недвусмысленно демонстрирует существование разряда на поверхности порошка. Свечение не захватывает всю поверхность образца, а сосредоточено в центральной области на оси пучка. Следующий кадр (с интервалом между кадрами 40 мс) регистрирует свечение 1-й и 3-й камерами. При этом свечение на 3-й камере регистрируется в виде яркой точки в центре образца. Таким образом, свечение сохраняется еще ~ 40 мс после окончания микроволнового импульса. Однако светодиод не регистрирует свечение ни во время микроволнового импульса, ни после его окончания, что, по-видимому, вызвано низкой чувствительностью этого канала регистрации света.

Можно предположить, что длительное свечение центральной точечной области объясняется интенсивным локальным испарением Ti и возбуждением реакции синтеза диборида титана TiV_2 в этой локальной области, не возбуждающей при 10%-концентрации Ti реакции синтеза в соседних областях.

Увеличение длительности импульса до 2 мс и мощности до 250 кВт вызывает появление новой фазы разряда: в проходящем сигнале с задержкой в ~ 1 мс возникает падение мощности вплоть до нуля, видеокамеры регистрируют столь яркую вспышку свечения, что происходит «засветка» кадра, в светодиод регистрирует импульс света после возникновения падения проходящего сигнала, затухающей после окончания микроволнового импульса за 1...2 мс. При этом 3-я видеокамера на втором кадре регистрирует точечные локальные свечения на поверхности образца. На рис. 5 видно, что столь яркое свечение разряда, начавшись в течение первого кадра спустя 4 мс после начала регистрации (камера 2), продолжается регистрироваться 3-ей камерой спустя еще 4 мс и регистрируется далее 1-й камерой спустя еще 40 мс на втором кадре. Такие разряды регистрируются с повышением мощности до 400...450 кВт (интенсивность $8...9 \text{ кВт}\cdot\text{см}^{-2}$) длительности до 3 мс (рис. 5). При этом в начальной стадии разряда коэффициент поглощения увеличивается до 50%. Однако столь интенсивные разряды прекращаются после нескольких импульсов и сменяются разрядами первоначальной формы, продемонстрированной на рис. 4.

Столь интенсивное свечение разряда во всем объеме реактора, по-видимому, свидетельствует

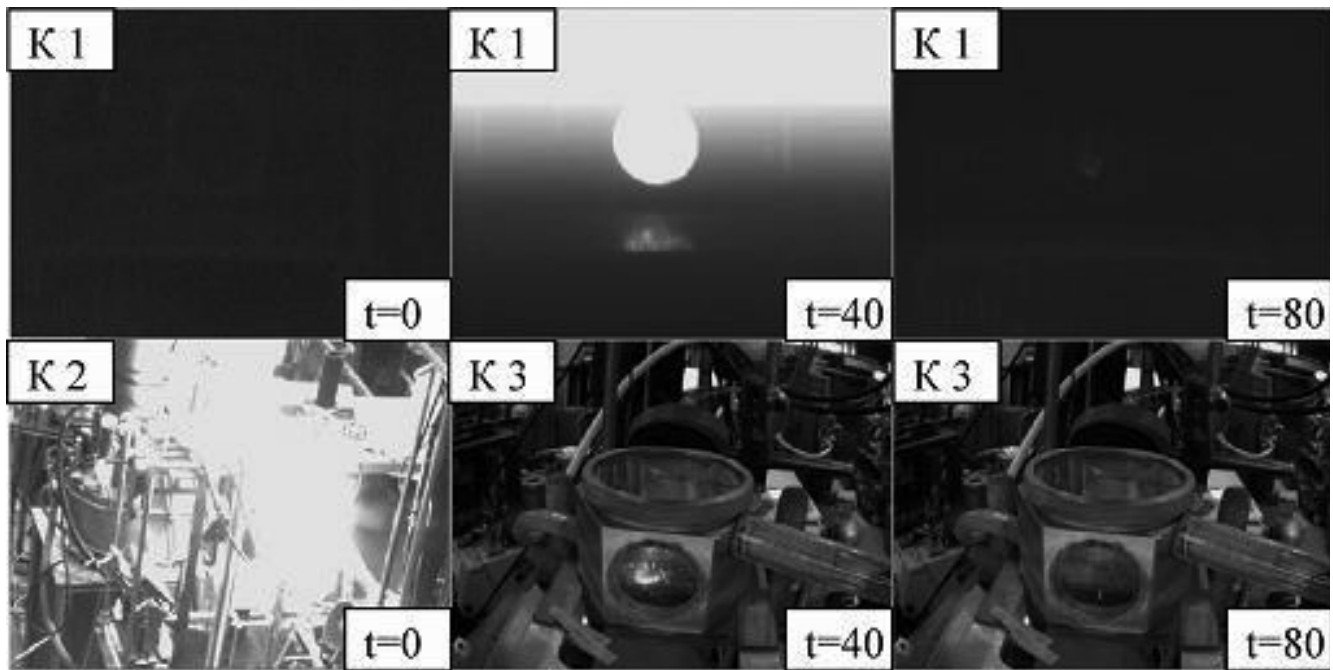


Рис. 5. Разряд в смеси с 10%-Ti с длительностью микроволнового излучения 3 мс и мощностью излучения 405 кВт: а) сигналы микроволнового излучения; б) фотографии разряда: б1 — в момент СВЧ-импульса, б2 — через 40 мс после СВЧ-импульса, б3 — через 80 мс после СВЧ-импульса.

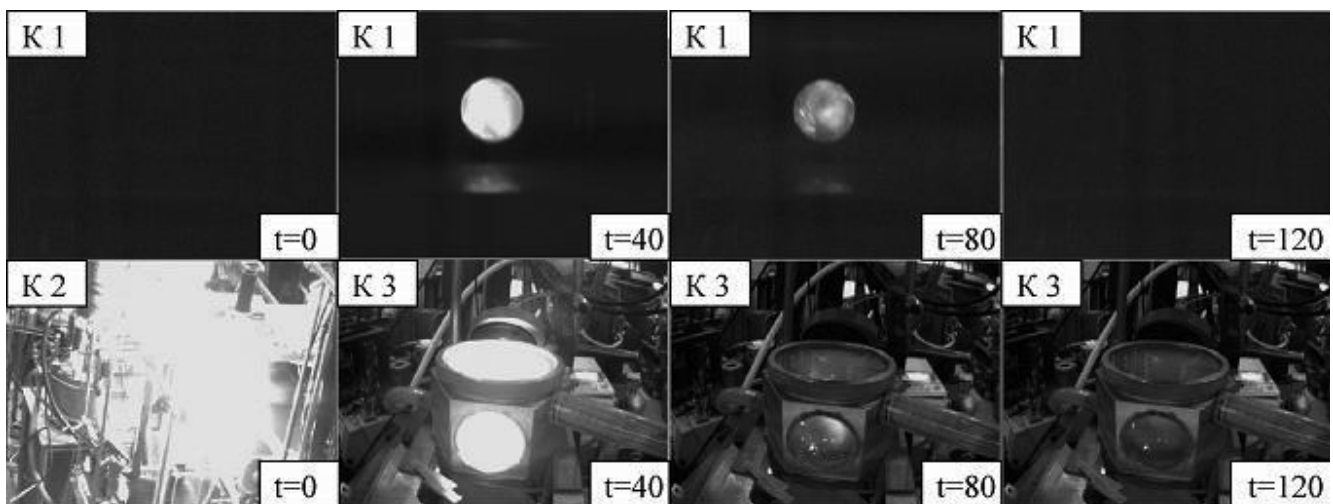


Рис. 6. Разряд в смеси с 20%-Ti с длительностью микроволнового излучения 4 мс и удельной интенсивностью излучения $7 \text{ кВт} \cdot \text{см}^{-2}$; а) сигналы микроволнового излучения; б) фотографии разряда: б1 — в момент СВЧ-импульса, б2 — через 40 мс после СВЧ-импульса, б3 — через 80 мс после СВЧ-импульса, б4 — через 120 мс после СВЧ-импульса.

об интенсивном испарении материала порошка и протекании реакции соединения титана с бором во всем объеме внутри кварцевого цилиндра. А отсутствие столь сильных разрядов в последующих импульсах говорит об истощении испаряемого слоя.

Иной характер имеют фотографии разряда с видеокамер, приведенные на рис. 6 для 20%-содержания Ti в порошковой смеси. На двух следующих друг за другом пакетах кадров видеокамер регистрируется полная засветка 3-й камеры в первом пакете во время СВЧ-импульса и яркая вспышка в следующем пакете, регистрируемая 1-й камерой, закрытой нейтральным светофильтром с 10-кратным ослаблением. Через 40 мс по-

сле окончания СВЧ-импульса 1-я камера также фиксирует свечение, но несколько ослабленное (рис. 6, б). Прошедший сигнал падает до нулевого значения. Его падение начинается через 1,5 мс от начала импульса. За эти 1,5 мс коэффициент пропускания $T^2 = 0,5$, а коэффициент отражения $R^2 \leq 0.1$. Светодиод также регистрирует импульс света, растущий до конца импульса гиротрона, и падение после его окончания с характерным временем 0,3 мс. Аналогичная картина свечения наблюдается и через 80 мс после окончания СВЧ-импульса, хотя интенсивность свечения оказывается еще более ослабленной (рис. 6, б). Наконец, к 120...160 мс свечение почти полностью исчезает (рис. 6, б4).

Для порошка с содержанием титана 20% в отличие от экспериментов с порошком с 10%-содержанием, при увеличении мощности излучения до 330 кВт (интенсивность $\sim 7 \text{ кВт}\cdot\text{см}^{-2}$) и длительности до 4 мс наблюдается стабильное возбуждение разряда с ярким свечением и полным поглощением падающего микроволнового излучения (рис. 6). Как показывают оценки количества разрядов, полная энергия микроволнового излучения, использованная для инициации реакций, примерно, одинакова для порошков с 10%- и 20%-содержанием титана. Следует отметить, что при 20%-содержании Ti не наблюдается заметного истощения титана в приповерхностном слое и продолжительность реакции синтеза диборида титана даже при относительно низкой вкладываемой мощности значительно превосходит длительность СВЧ-импульса.

С помощью спектрометра Avantes Ava-Spec 3480 по свечению основного спектра была оценена температура разряда в двух режимах по методике, указанной в [4]. Температура составила около 4000–5000 К. Для режимов с 10%- и 20%-содержания Ti была сделана также оценка температуры разряда вблизи поверхности порошковой смеси по атомным линиям TiI, которая составила около 6000 К и 5000 К, соответственно. По относительной интенсивности линий азота NI были определены температуры плазменно-газовой части разряда. Для режима с 20%-Ti эта температура составила не менее 1000 К.

Температура поверхности порошка при протекании иницированного микроволновой мощностью разряда достаточна для испарения исходных компонент порошка и продуктов плазмохимических реакций, а температура газовой фазы в объеме реактора достаточна для синтеза нитрида бора и модификации кристаллической структуры диборида титана.

Из анализа видеоизображений свечения разряда и спектров излучения мы приходим к заключению о существовании двух режимов протекания разряда, а именно, режима с поверхностным свечением и неполным поглощением микроволновой мощности и режима со свечением всего объема реактора с полным поглощением мощности излучения. Естественно думать, что последний случай соответствует интенсивному испарению материала смеси в объем реактора и протеканию реакций в парах Ti и B во всем объеме реактора. При этом в случае смеси с 20%-содержанием Ti реакция синтеза TiB₂, инициированная микроволновым разрядом, продолжается после окончания микроволнового импульса, поставляя в объем реактора пары Ti и B, так что свечение в объеме реактора

в газовой фазе продолжается в течении 60–70 мс после выключения СВЧ-импульса. Такая продолжительность свечения в объеме реактора свидетельствует, что существенную роль в испарении бора и титана играет разогрев смеси в результате реакции синтеза диборида титана. В данном случае мы не имеем стехиометрического состава в смеси Ti+B для возбуждения реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), как это имело место в [7, 8]. Однако разогрев контактов Ti с B в микроволновом поле и их испарение с образованием высокоплотной плазмы с высокой температурой паров вызывает протекание локальных затухающих реакций синтеза диборида титана около частиц титана. Можно предположить, что увеличение концентрации частиц титана вызывает более длительный процесс синтеза диборида Ti. Самоподдерживающаяся реакция Ti + B с синтезом диборида титана в газовой фазе в объеме реактора, инициируемая плазмой поверхностного разряда на поверхности порошка, в дальнейшем с выделением энергии переходит в фазу самоподдержания, пока концентрация титана не понизится ниже некоторого критического значения. На зависимость запуска самоподдерживающейся реакции синтеза диборида от концентрации титана указывает отмеченная ранее принципиальная разница между разрядами с 10%- и 20%-титана в порошковой смеси.

Следует отметить также, что в процессе протекания синтеза TiB₂ формируется облако пылевых частиц в объеме реактора, фиксируемого по ослаблению лазерного луча. Время осаждения облака достигает одного часа и более. Плотность пылевого облака возрастает по мере увеличения числа разрядов. Можно предположить, что пылевые частицы образуются частично и в процессах конденсации соединений, возникших при реакциях в газовой фазе.

Заключение

Основные выводы работы можно сформулировать следующим образом.

1. Была разработана новая конструкция плазмохимического реактора, позволяющая осуществить оригинальный способ проведения плазмохимических реакций на основе импульсного микроволнового разряда в смесях порошков металл-диэлектрик со свободной поверхностью.

2. Была обнаружена двустадийность протекания разряда и показано, что самоподдерживающаяся реакция Ti + B продолжается в течение нескольких десятков миллисекунд после выключения гиротрона, мощное импульсное излучение которого инициирует микроволновый разряд

в порошковой смеси при длительности микроволнового импульса несколько миллисекунд.

3. Показано, что важную роль в интенсивности протекания реакции синтеза в порошковой смеси играет процентное содержание титана, причем интенсивность этой реакции резко возрастает с переходом в режим самоподдержания при процентном содержании титана 20% в исходной порошковой смеси, а протекание реакции продолжается и после окончания СВЧ-импульса.

4. Установлено образование пылевого облака прореагировавших веществ.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 8392 от 24 августа 2012 г. «Образование структур и стохастизация в плазме»

Литература

1. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 2, С. 120.
2. Golberg D., Bando Y., Tang C.C., Zhi C.Y. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 2413
3. Гончаров А.А. // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 3. С. 325
4. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косский И.А. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 7. С. 119
5. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косский И.А., Магунов А.Н. // Физика плазмы. 2008. Т. 34. № 4. С. 361
6. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косский И.А., Магунов А.Н. // Физика плазмы. 2006. Т. 32. № 6. С. 571
7. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Косский И.А. и др. // ДАН. 2006. Т. 407. № 6. С. 752
8. Батанов Г.М., Бережецкая Н.К., Копьев В.А. и др. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 10. С. 135

The plasmachemical reactor on basis of microwave discharge at mixtures of metal-dielectric powders

*G.M. Batanov, N.K. Berezhetskaya, V.D. Borzosekov, L.V. Kolik,
E.M. Konchekov, A.A. Letunov, D.V. Malakhov, A.E. Petrov,
K.A. Sarksyian, N.N. Skvortsova, V.D. Stepakhin, and N.K. Kharchev*

Prokhorov General Physics Institute of the RAS
38 Vavilov str., Moscow, 119991, Russia
E-mail: batanov@fpl.gpi.ru, eukmek@gmail.com

The plasmachemical reactor on basis of microwave discharge at mixtures of metal-dielectric powders is developed and investigated in this work. The basic results of researches are presented at the article.

PACS: 52.50.— b

Keywords: plasmachemical reactor, plasmochemical process, titanium diboride, microwave discharge, self-propagating high-temperature synthesis

Bibliography — 8 references

Received September 25, 2013